

ZnO准一维纳米结构生长形态的演化机理

苏英杰, 周亚军, 黄礼胜, 刘云飞, 施书哲, 吕忆农

(南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 理学院, 南京 210009)

摘要: 利用气相生长系统, 通过调控实验参数, 制备了多种形貌的 ZnO 准一维结构, 如纳米条带、 $[01\bar{1}0]$ 和 $[2\bar{1}10]$ 取向的单侧生齿的梳状纳米条带、微米尺度的梳状结构, 由多节状六角棱柱和八角棱柱组装成的微米条带等。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜及其所加载的能谱分析和背散射电子衍射仪、高分辨透射电子显微镜等分析技术, 对其中具有代表性的介观结构进行了系统的形貌分析和细致的结构解析。分析出基本的结构单元及其复合体, 揭示了显微尺度下 ZnO 晶体的外形多样性以及其形态演化中的关联和规律, 即 ZnO 纳米条带、梳状结构和多节状微米条带具有晶体结构上的同一性。

关键词: 一维纳米结构; 晶体形态; 氧化锌

中图分类号: O713

文献标识码: A

Morphology Evolution Mechanism of ZnO Quasi-one-dimensional Nanostructures

SU Ying-Jie, ZHOU Ya-Jun, HUANG Li-Sheng, LIU Yun-Fei, SHI Shu-Zhe, LÜ Yi-Nong

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering and College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Controlled growth of ZnO quasi-one-dimensional nanostructures with different morphologies were accomplished by thermal oxidation of zinc vapor in a vapor deposition system. The products include uniform nanobelts with different growth directions, $[01\bar{1}0]$ and $[2\bar{1}10]$ orientated nanobelts with nano-teeth on one side, micro-scale comb-like nanobelts and faceted fibers with periodic junctions constructed by hexagonal prisms or octagonal prisms along $[01\bar{1}0]$ and $[2\bar{1}10]$ directions, and so on. The morphologies and the crystal structures were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) equipped with electron backscatter diffraction (EBSD), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) in details. The basic configurations constructed the multiple ZnO nanostructures were discovered, the formation mechanism and the morphology multiformity of ZnO crystals were analyzed. The evolution processes of these quasi-one-dimensional configurations were discussed based on the crystal growth mechanisms. It is found that the ZnO fibers with periodic junctions and the comb-like nanobelts have an identity of crystal structure with the nanobelts.

Key words: one-dimensional nanostructures; crystal morphology; ZnO

晶体生长形态不仅取决于晶体内部对称性和晶体的热力学性质, 而且还与晶体生长机制和生长动力学规律等因素相联系^[1]。近年来, 制备各种形态纳米/微米结构的研究工作受到广泛关注^[2-5]。开展了与形态结构有关的物理特性的研究, 如准一维的纳米线在紫外激光发射与波导、场发射、压电和气敏传感等方面的特性研究^[6-10]。六方对称结构的 ZnO 晶体的

表面能各向异性、表面极性等特性, 其生长为研究气相环境下准一维介观尺度的晶体形态学提供了合适的范例。ZnO 的各种新颖纳米结构时有报道, 针对单一形貌的生长模型也有诸多小组研究^[11-12]。仔细分析多种 ZnO 准一维结构的结晶规律, 可以发现一般为基本的各向异性式生长。由于合成条件的差别, 即生长动力学因素、生长周期、掺杂方式等的不同, 导致这些

产物的形貌有所差异,但是生长基元的堆垛规律基本相同. 本工作利用气相生长法制备了多种形态的 ZnO 准一维结构,选取有代表性的介观结构进行具体的形貌分析和晶体结构解析,进一步总结出生长模型,揭示微观尺度下 ZnO 晶体形态演化的一般规律.

1 实验部分

实验在常压下进行. 制备过程如下:把 5g Zn 粉(分析纯)平铺在陶瓷方舟底,将方舟推到石英管中部再一起放入高温管式炉膛中,在氩气保护下快速升高炉温至设定温度,然后改通氧气氧化金属锌蒸汽进行生长. 待实验过程按预定时间进行完毕后,取出石英管及方舟,收集管壁及舟内空腔中的白色产物进行分析. 为了制取不同形貌的产物,需设置不同实验参数:方案 1,反应温度 900℃,氧气流 10sccm,时间 30min,产物在下游低温区管壁上收集;方案 2,反应温度 950℃,氧气流 100sccm,5min,盛锌源的方舟上需扣置另一方舟,产物在两方舟形成的空腔内生成;方案 3,反应温度 1000℃,氧气流 200sccm,5min,锌源方舟上方叠放另一方舟,产物在两方舟之间狭小空隙里收集;方案 4,反应温度 950℃,氧气流 10sccm,90min,锌源方舟上扣置另一方舟,产物在两方舟形成的空腔内收集;方案 5,反应温度 950℃,氧气流 10sccm,90min,锌源中需加入 0.5g 氧化高镍作催化剂,锌源方舟上扣置一方舟,产物在两方舟形成的空腔内收集. 用扫描电镜观察产物的形貌,用粉末 X 射线衍射仪和 X 射线能谱仪(EDS)以及电子背散射衍射仪(EBSD)分析晶相和晶体结构,用透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)分析产物结晶结构.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 晶体的晶面晶向参数及组装单元

六方对称结构的 ZnO 晶体的晶面晶向参数如图 1(a)所标明. 在理想的近平衡生长条件下,基元沿低指数密堆晶面堆砌推进,生长的宏观结构体具备六方对称性. 结合表面能和生长环境的制约,大量生长基元在各个方向各向异性地有序堆积后,一般会出现以下几种变形单体结构:Ⅰ型,沿 a 轴拉长的六方柱体;Ⅱ型,沿 b 轴拉长的六方柱体;Ⅲ型,在Ⅰ型基础上正截 a 轴两端形成截面的八方体;Ⅳ型,在Ⅱ型基础上正截 a 轴两端形成截面的八方体;Ⅴ型,沿 a 轴拉长的四方体;Ⅵ型,沿 b 轴拉长的四方体. 这些变体都会出现在实际的生长过程中,不过各个外露

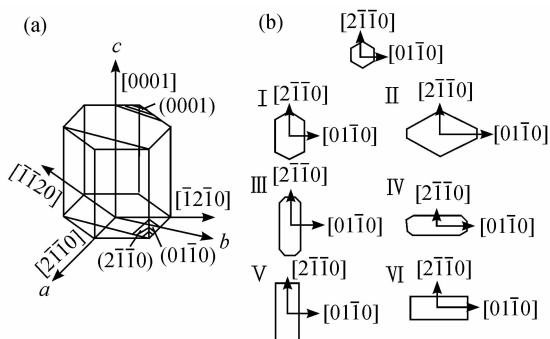


图1 ZnO 晶体的结构参数图和基元演化图

Fig. 1 (a) Crystal mode of ZnO; (b) Basic configurations evolved from ZnO hexagonal unit

表面的面积视具体的生长情况而定. 这些结构单元还可以相互组合,形成复杂形貌的产物. 图 1(b)显示的是沿 $+c$ 轴俯视以上各种单元结构的二维形状. X 射线衍射分析显示上述所有实验方案的产物均为纤锌矿结构的 ZnO 晶体. 经观察分析它们的表面形态和结晶结构,发现这些形态各异的产物都是相似于这些基本单元模型或它们的组装复合体.

2.2 ZnO 纳米条带及其晶体模型

图 2(a)所示的是一类薄条带型产物(纳米带),为实验方案 1 的产物. 这些 ZnO 条带虽是陶瓷材质,但由于薄至纳米尺度,却有很好的韧性. 它们的宽度大体有两类,一类是 100nm 级别,另一类达到微米量级. 它们的厚度都在 100nm 以下,电镜的电子束很容易穿透这些条带. 利用 TEM 进行观察,可见条带的边缘光滑,沿着生长方向宽度保持均一. 它们的生长方向多是低指数方向,如 $\{0001\}$, $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 等. 其中 $\{0001\}$ 是极性面,表面能大,在较小的驱动力场下生长时 c 轴向多体现为择优方向^[13]. 该类产物的晶体学模型是图 1(b)中生长方向为 $[0001]$ 的Ⅴ型或Ⅵ型单元. 如果是沿 b 轴生长,即是沿 $[01\bar{1}0]$ 延长的Ⅵ型单元,其两侧面分别对应 $\pm(2\bar{1}\bar{1}0)$. 其中 $\pm(0001)$ 极性面生长得狭窄,非极性面 $\pm(2\bar{1}\bar{1}0)$ 生长得很宽,如图 2(d)中右侧的两模型. 如果是沿 a 轴生长,即是沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 延长的Ⅴ型单元,两侧面是 $\pm(0001)$ 和 $\pm(01\bar{1}0)$,如图 2(d)中左侧的两模型.

实验中还发现按 b 轴生长的产物产率大大高于沿 a 轴和 c 轴取向的产物. 究其原因,可能是源于 ZnO 的六方对称结构,因为 c 面的堆垛滑移变位引起的畸变能小,所以生长时易形成堆垛层错,而层错缺陷的出头处形成了生长台阶,利于堆积新到达的生长基元,进而引导了条带沿 b 轴一维生长^[14]. 这些沿 $[01\bar{1}0]$ 生长的纳米条带均以 $\pm(2\bar{1}\bar{1}0)$ 面为上下宽表面, $\pm(0001)$ 为窄的侧面. 通过 HRTEM 分析,发现条

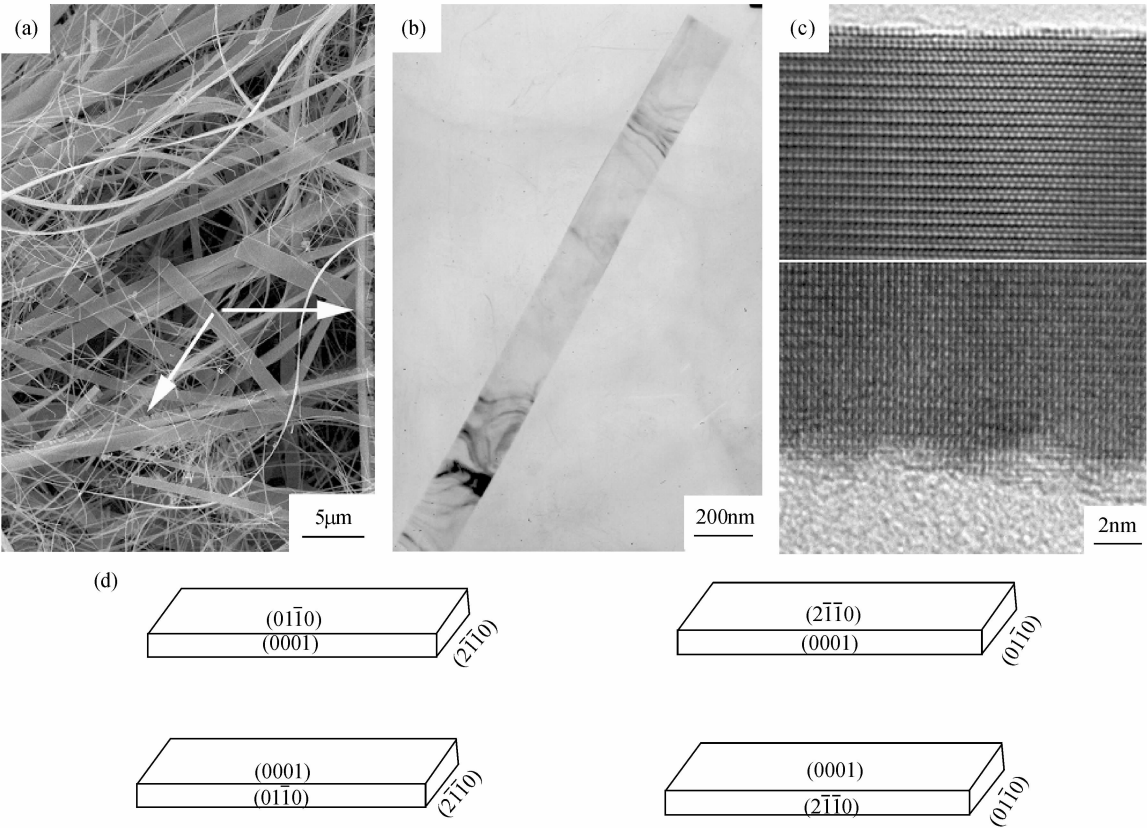


图 2 ZnO 纳米条带产物的形貌、结构及模型

Fig. 2 Micrographs, structure and mode of ZnO nanobelts

(a)-(c) SEM, TEM and HRTEM micrographs of ZnO nanobelts; (d) Schematic illustrations of ZnO nanobelts in different growth directions
The product was prepared by oxidizing Zn grains at 900 °C for 30 min at the oxygen flow rate of 10 sccm

带的两极性侧面结构不同. 如图 2(c) 所示, 一侧原子面有无规则的起伏, 而另一侧相对平整光滑. 这可能起因于两极性面的有效表面能不同, (0001) 是 Zn 极性端, 该端面存在强烈变形的原子键, 表面能较大, 生长速率也大, 因而造成了表面的粗糙起伏. 这种极性面的形貌差别随着生长进一步进行会对产物的最终形貌产生累积效果. 观察发现这些条带状产物中存在少量单侧长有宽齿的条带, 见图 2(a) 中箭头所指. 进一步的生长实验方案可以大量产出这类梳状产物.

2.3 单侧生宽齿的 ZnO 纳米条带及其晶体模型

采用方案 2 进行合成, 快速氧化过程在生长腔内造成较大的过饱和度. 在这种动力学条件下, 其主要产物多是单侧长齿的条带状结构 (图 3(a)). 在这种长齿的纳米条带中还观察到四针状 ZnO 晶体, 这是大过饱和度和高成核率的反应结果. TEM 显示齿以条带为基部外延生长在其侧边. 大部分齿都长得比较宽, 相互之间有一定的间距. 两个相邻的齿生长后可以并合, 齿的取向垂直于基部条带. 条带宽度沿着生长方向逐渐变窄 (图 3(b)). 用 HRTEM 沿着条带的未生齿的底侧检查, 发现该侧面是由连续的 (0001) 小面沿 [0110] 排成台阶而演化形成的邻位面, 其结构示意图

模型为图 3(d). 可以把其生长过程理解成一个矩形条带上沿 Zn 极性侧面外延生长出系列 [0001] 取向的四方形齿, 齿的上下表面与带基的 ±(2110) 表面为一整体. 从基本单元的角度来看待这种复合结构, 可以理解为图 2(d) 中右上方的纳米条带作为基础, 在其上组装有 VI 型齿单元. 值得一提的是: 随着生长, 这些齿会弥合起来, 背侧的邻位面也会转变成 (0001) 面, 因而最终产物可以转化为光滑平整的条带. 即多齿条带 (纳米梳子) 同规则条带 (纳米带) 的结构具有同一性.

2.4 单侧生细齿的 ZnO 纳米条带及其晶体模型

如果将金属锌蒸汽局限在一个狭小区域内剧烈氧化 (实验方案 3), 产物是图 4(a) 中显示的另一种单侧生齿的条带型准一维结构. 由图可见其齿很细, 是直径均匀的纳米线 (图 4(b)). 而作为基础的条带, 其宽度沿生长方向逐渐减小, 整体呈阶梯形状. 观察发现这种准一维结构韧性较差. 电子衍射表明其生长方向为 [2110], 两个宽的上下表面是 ±(0110)^[15]. 细齿纳米线都是沿 (0001) 方向伸出, 考虑到这些纳米齿的前后侧面同带基的同一性, 可以认为它们是六个 {0110} 等价晶面依次围拢成的沿 c 轴的六方柱形.

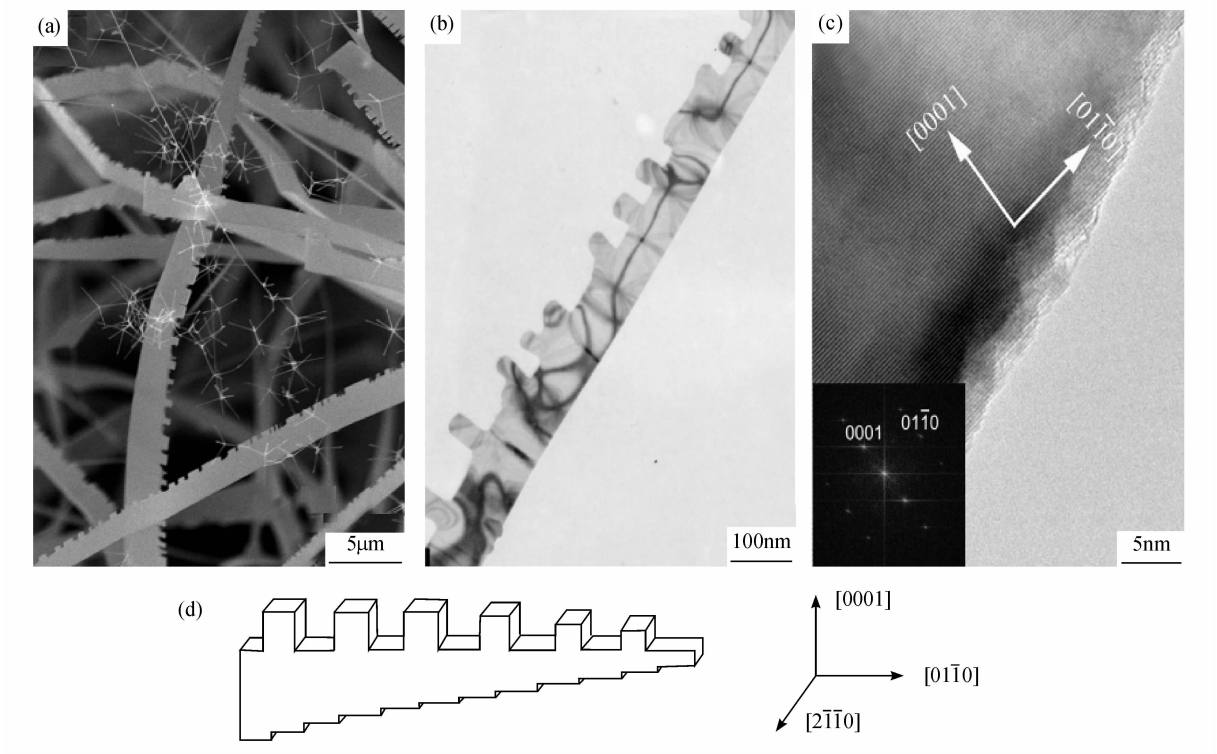


图 3 取向生长的 ZnO 条带上组装长方齿阵列

Fig. 3 Micrographs and mode of $[0110]$ oriented ZnO nanobelts

(a)-(c) SEM, TEM and HRTEM micrographs of $[0110]$ oriented ZnO nanobelts, the inset in (c) is the corresponding FFT;
(d) Schematic illustration of this configuration

The product was prepared by oxidizing Zn grains at 950°C for 5min at the oxygen flow rate of 100sccm

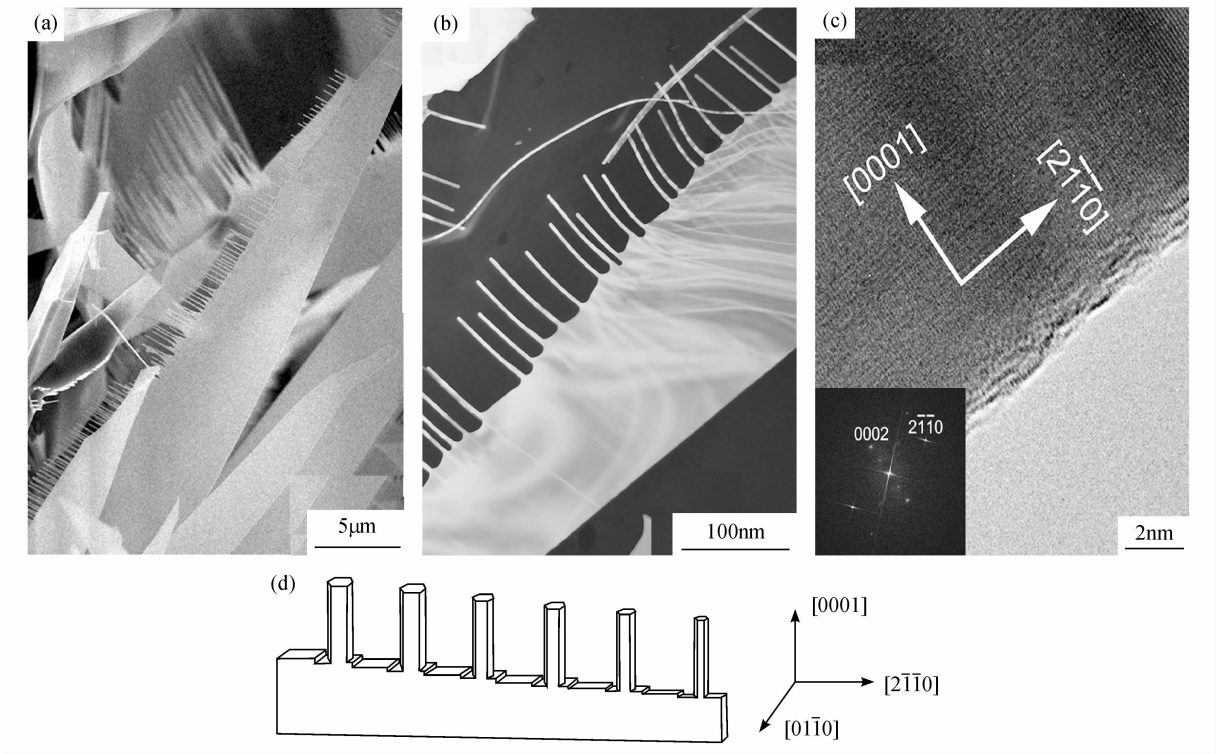


图 4 $[2\bar{1}10]$ 取向生长的 ZnO 条带上组装生长六方齿阵列

Fig. 4 Micrographs and mode of $[2\bar{1}10]$ oriented ZnO nanobelts

(a)-(c) SEM, TEM and HRTEM micrographs of $[2\bar{1}10]$ oriented ZnO nanobelts, the inset in (c) is the corresponding FFT;

(d) Schematic illustrations of this configuration. The product was prepared by oxidizing Zn grains at 1000°C for 5min at the oxygen flow rate of 200sccm

HRTEM 观察发现带基未生齿的底侧面是平整的 $\{0001\}$ 面,这明显不同于上述 $[01\bar{1}0]$ 取向纳米梳状结构的邻位面化的底侧面. 图 4(c) 中的 0.26nm 晶面间距符合 (0002) 的面间距, 0.32nm 晶面间距符合 $(2\bar{1}\bar{1}0)$ 的面间距. 结合 ZnO 的 $\{0001\}$ 极性面的特征^[16],可以认定底侧面为 $(000\bar{1})$,由此可见生齿的上侧面是 (0001) 小面形成的邻位面. 这种沿 a 轴方向生长的梳状组合结构,应该是图 2(d) 左上所示的纳米条带为基,组装标准的六方柱齿或沿 a 轴拉长的 I 型齿,结构模型见图 4(d).

2.5 多节状 ZnO 条带及其晶体模型

选用方案 4 进行生长,最后的产物体现为三个维度上都增大的微米尺度梳状结构(图 5(a)). 由于生长时间的加长,带基和侧齿的外表面往往丧失了光洁的特性,仅有表面能大的 c 面族依然保持光洁平整. 这些大梳状产物的结构特性应同于上面的两类纳米梳状体. 对方案 5 的产物进行研究,发现如果利用

镍催化剂辅助生长,还可以制备出周期型多节条带结构^[17]. 这种产物的每一个节单元实质上就是一个变形的六方棱柱. 如果以 b 轴为取向进行准一维生长,则作为基元的六方棱柱演化成基于 IV 型的八方棱柱(图 5(b)); 如果以 a 轴为取向进行准一维生长,则作为基元的六方柱演化成基于 I 或 III 型的棱柱(图 5(c)). 其实每个节状棱柱单元相当于梳状结构的一个齿柱,这些齿柱按照不同的晶向排列就组合成不同取向的多节条带. 不过在这个过程中组装齿柱的基底带基有了变化,在生长的初期会观察到细窄的带基,但是随着节齿单元长大加粗,带基往往会弥合到节齿中去. 经 EBSD 检测分析验证^[18],其结构模型如图 5(d) 所示. 另外,催化生长时还常见到图 5(e) 和图 5(f) 所示的链状产物,它们的外形特征也很好地支持了这个结构模型.

虽然多节状条带与梳状结构在外貌形态上有很大的区别,但是分析结果证实它们在内部形态结构上却具有同一性. 外部形态的变化主要原因在于生长动力学条件、催化剂杂质引入以及生长时间的差别所导致. 如果详细检查生长产物,往往能找到二类结构的关联信息. 图 6(a) 是一个节状条带的生长初期图像,从中可以看到顶端薄薄的节段单元刚刚形成,再注意其生长的端头,在刚生出的基带结构上还保留有 c 轴取向的齿状阵列,这确凿地见证了梳状结构和

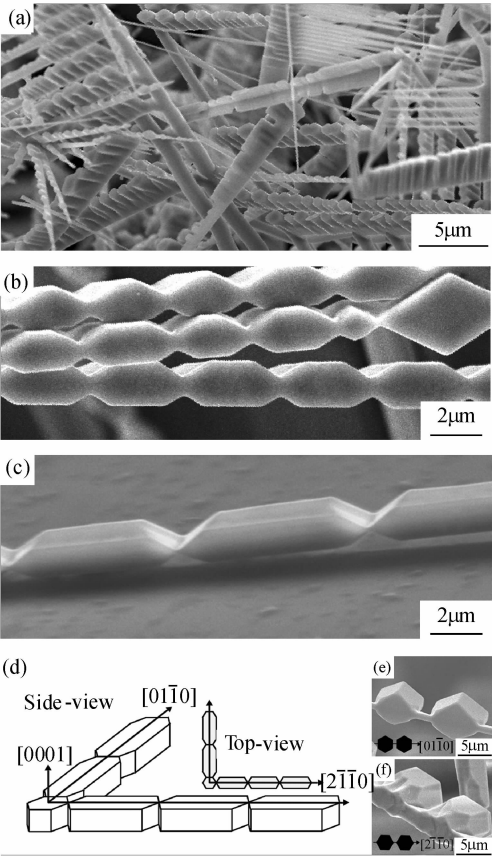


图 5 (a) 生长增大的多齿梳状结构; (b) ~ (f) 两种多节状结构及其晶体模型图

Fig. 5 (a) SEM micrographs of ZnO comb-like microstructures; (b)-(f) ZnO faceted fibers with junction-prisms and schematical illustrations of these microstructures

The product was prepared by oxidizing Zn grains at 950°C for 90min at the oxygen flow rate of 10sccm . Nickel oxide was used as catalyst for the products shown in (b), (c), (e) and (f)

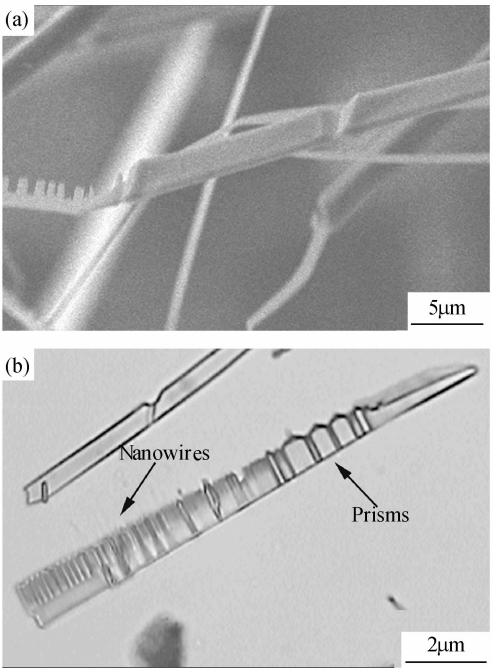


图 6 梳状结构同节状结构的关联 (a) SEM 图像; (b) 光学显微图像

Fig. 6 (a) SEM micrograph of a ZnO fiber with comb-like growth head; (b) Optical micrograph of ZnO micro-belt with nanowire teeth and prism junctions on one side

节状条带的结构关联. 另外, 一些生长得较大的梳状结构常常出现多节条带的形貌, 图 6(b) 的光学照片揭示了梳齿和节段同时生长于一个基带的现象, 这也证实了纳米线齿演化成节段棱柱的过程, 揭示了二者形态结构的同一性.

3 结论

以 ZnO 晶体为例, 通过对不同生长条件下的产物形貌及其内在显微结构进行详细分析, 作出了形态结构模型. 通过对各类产物关联性的总结, 发现纳米条带、纳米梳状结构以及微米尺度的多节状条带等均属于沿 a 轴或 b 轴取向生长的产物. 从本质上来说, 这些形貌的形成归因于 ZnO 晶体所具备的对称性、 c 轴向的极性以及生长动力学条件、催化剂杂质和生长时间对形态结构的影响效果, 因此可以认为当前所报道的形态各异的 ZnO 产物在一定程度上具备形态结构的同一性. 适当改变生长条件可以制备出更多种形态外貌的产物.

参考文献:

- [1] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学. 北京: 科学出版社, 1999: 260-420.
- [2] Wang Z L. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, 2009, **64**(3): 33-71.
- [3] Hu J Q, Bando Y, Golberg D. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(3): 330-343.
- [4] Cademartini L, Ozin G. *Advanced Materials*, 2009, **21**(9): 1013-1020.
- [5] 江浩, 胡俊青, 顾锋, 等(JIANG Hao, *et al.*). 无机材料学报(*Journal of Inorganic Materials*), 2009, **24**(1): 69-72.
- [6] Tian B, Kempa T J, Lieber C M. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(1): 16-24.
- [7] Tian Z R, Voigt J A, Liu J, *et al.* *Nature Materials*, 2003(2): 821-826.
- [8] Liao Z M, Xu J, Zhang J M, *et al.* *Applied Physics Letters*, 2008, **93**(2): 023111-1-3.
- [9] Yang R S, Qin Y, Dai L M, *et al.* *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**(1): 34-39.
- [10] Timko B P, Cohen T, Yu G H, *et al.* *Nano Letters*, 2009, **9**(2): 914-918.
- [11] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, *et al.* *J. Crystal Growth*, 1999, **203**(1): 186-196.
- [12] Chen Y F, Wang R M, Zhang H Z, *et al.* *Micron*, 2004, **35**(6): 481-487.
- [13] Kong X Y, Wang Z L. *Nano Letters*, 2003, **3**(12): 1625-1631.
- [14] 黄礼胜. 一维纳米结构: 生长与界面. 南京: 南京大学博士论文, 2007.
- [15] 施书哲, 徐明, 黄礼胜, 等. 电子显微学报, 2005, **24**(3): 196-200.
- [16] Wang Z L, Kong X Y, Zuo J M. *Physics Review Letters*, 2003, **91**(18): 185502-1-4.
- [17] Huang L S, Wright S, Yang S G, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(52): 19901-19903.
- [18] Huang L S, Pu L, Shi Y, *et al.* *Optics Express*, 2005, **13**(14): 5263-5269.