

极性电气石衬底对 ZnO 纳米片生长的影响

郭 昀, 夏义本, 闵嘉华, 赵 岳, 王 斌

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要: 采用极性电气石(0001)晶面作为生长衬底, 通过超声雾化热解技术, 制备出直立片状晶体交叉构成的纳米 ZnO 薄膜, XRD 和 Raman 测试显示晶体为六方纤锌矿结构. 利用电子探针和穆斯堡尔谱, 研究了电气石衬底的化学组成和 Fe 离子的精细结构, ZnO 的片状生长与极性电气石的表面电场作用相关, 随着电气石中 Fe 离子含量、价态和占位的变化, 晶体沿 c 轴的固有电偶极矩越高, 表面电场作用越强, ZnO 纳米片的厚径比越小.

关 键 词: ZnO 纳米片; 电气石衬底; 表面电场作用; 电偶极矩

中图分类号: TQ132

文献标识码: A

Influence of Polar Tourmaline Substrates on the Growth of ZnO Nanoplates

GUO Yun, XIA Yi-Ben, MIN Jia-Hua, ZHAO Yue, WANG Bin

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Nanoplate-shaped ZnO thin film was achieved by the ultrasonic spray pyrolysis technique, using polar (0001) tourmaline wafers as the growing substrates. The as-prepared nanoplates were cross-linked and upright-standing. XRD and Raman tests revealed the hexagonal structure of wurtzite. The electron probe microanalysis and Mössbauer spectroscopy were utilized to explore the chemical composition and the fine structures of Fe ions in tourmaline substrates. The plate-like growth of ZnO nanocrystals are related to the surface electric field effect of tourmaline crystals. With the variation of Fe ions contents, valence states and occupation characters, the ratio of thickness to diameter of the ZnO nanoplates decreases with the increase of the intrinsic dipole moments along the c axis and the strengthening of surface electric field effect in tourmaline crystals.

Key words: ZnO nano-plates; tourmaline substrate; surface electric field; electric dipole moment

氧化锌(ZnO)的微结构、尺寸和形貌等因素对其物理性能及应用具有重要影响. 大量研究显示, ZnO 具有比碳纳米管更为丰富的纳米结构, 因此 ZnO 微观形貌的研究成为一个具潜在应用价值的重要科研领域. 其中一维的 ZnO 纳米结构较为常见^[1-4], 有关二维 ZnO 纳米结构的报道相对较少, 而且大多通过溶液方法合成^[5-6]. 作为 ZnO 薄膜生长的衬底材料如 Si、Al₂O₃、GaAs、SiC、SrTiO₃ 等, 大多利用其晶格常数特征和晶体对称性, 作为 ZnO 外延生长的几何支撑^[7-11].

电气石(tourmaline)是三方晶系的硅酸盐矿物,

具独特的异极对称结构, 有热电、压电和自发极化性. 其自发极化效应在晶体周围形成静电场, 晶体表面 10 μ m 范围内电场强度可达 10⁴~10⁷V/m, 在负离子释放、红外辐射、抗菌除臭、水质净化、电磁屏蔽等多方面有着广泛的应用, 是目前天然功能矿物材料中的研究热点^[12-14]. 因此, 可以利用电气石特有的自发极化性及表面电场作用, 作为 ZnO 外延生长的衬底材料, 电气石和 ZnO 具有相似的晶体结构和物理特性, 电气石衬底同时也可以成为 ZnO 纳米器件的组成部分, 并且可能和 ZnO 产生一定的耦合效应, 有效改善和提高 ZnO 的光电性能, 有利于

收稿日期: 2009-11-03, 收到修改稿日期: 2010-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(60676002); 上海市教育委员会基金(06AZ007)

作者简介: 郭 昀(1971-), 女, 博士研究生, 讲师. E-mail: guoyun@shu.edu.cn

两者电磁性能的相互促进。

本工作采用极性电气石(0001)晶片作为生长衬底,通过超声雾化热解(USP)技术,在相对“干燥”的环境中制备 ZnO 纳米薄膜.利用多种测试手段研究 ZnO 的结构和形貌特征,讨论衬底的化学成分和 Fe 离子微观特征对 ZnO 纳米结构形成和尺寸的影响.

1 实验

采用国药集团化学试剂有限公司的六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),室温下配制 0.1mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液作为前驱体.选取广西(GX)和新疆(XJ)产地的铁镁质电气石单晶体,将样品沿垂直 c 轴方向切片,对表面进行抛光处理.预先用酒精和去离子水清洗.超声雾化器采用 408A 型,雾化量为 4mL/min.氮气作为载气,流量为 200mL/min.雾化前,预热电气石晶片 15min,加热温度 400℃.制备的 ZnO 薄膜样品分别记为 ZnO/GX 和 ZnO/XJ,其中 ZnO/GX 样品连续生长 40min;为增加膜厚,ZnO/XJ 进行了 40min+20min 的二期生长.

XRD (D/max-111C) 和 Raman (Jobin-Yvon HR800)测试用于研究 ZnO 薄膜的晶体结构,选用 Phillips XL-30ESEM 测定 ZnO 的表面形貌,EDAX Phoenix 测试 ZnO 的化学组成.电气石衬底的化学组成由 JEOL-JXA 8100M 型电子探针(EPMA)完成,Fe 离子特征由德国 Wissel 等加速驱动型穆斯堡尔谱仪(Mössbauer)测定.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 的表面形貌和结构特征

GX 和 XJ 电气石晶片上雾化热解生长的 ZnO 薄膜的表面形貌特征见图 1(a)和(b).图 1(a)中 ZnO/GX 晶体呈明显片状结构,晶片表面平整,边界清晰,基本直立垂直衬底,相互交叉.样品均匀性较好,晶片宽度为 1~5 μm ,厚度为 100~200nm.图 1(b)中 ZnO/XJ 样品由于进行了 20min 的后续沉积过程,生长特征出现差别.其中较大尺寸,晶形较好的晶片为第一期 ZnO,晶片宽度为 1~5 μm ,厚度为 100~200nm;而尺寸较小,晶形不完整的晶片为第二期 ZnO,由于空间上的限制,晶片有一定破损,相应宽度和厚度均明显小于第一期的完整晶片.图中右上角的插图为两个样品的 EDS 能谱分析结果,均显示明显的 Zn 和 O 的特征峰. Au 的特征峰由喷

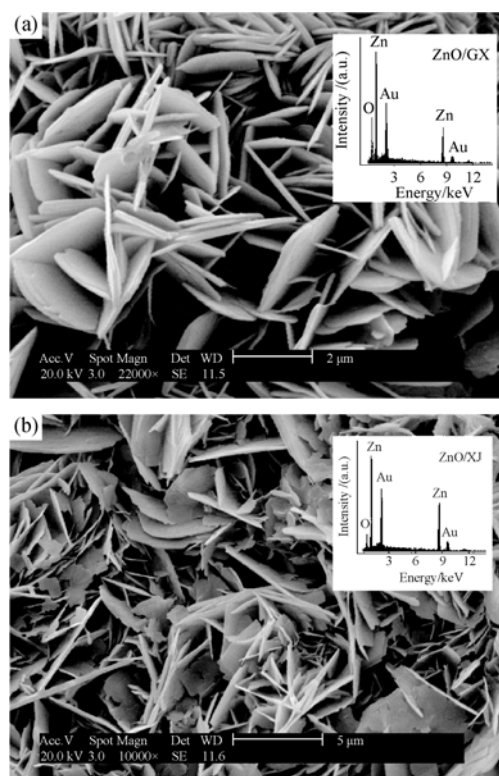


图 1 不同电气石衬底上生长 ZnO 纳米片的 SEM 照片及相应能谱图 (a) GX 电气石衬底, (b) XJ 电气石衬底

Fig. 1 SEM images and EDS patterns of ZnO nanoplates on different tourmaline substrates on (a) GX tourmaline substrate (b) XJ tourmaline substrate

金预处理过程产生,无其它杂质峰,薄膜纯度较高.

XRD 结果(图 2)显示两个样品的主要衍射峰均与 JCPDS 卡片 NO.36-1451 吻合,具典型的六方纤锌矿的多晶结构.其中 ZnO/GX 的图谱中 25.96°处还存在一电气石衬底的衍射峰,这是由于不同生长时间形成的 ZnO 膜厚不同,ZnO/XJ 样品中未显现电气石的衍射峰.

ZnO/GX 和 ZnO/XJ 的 Raman 光谱见图 3,两个样品的 Raman 光谱特征非常相似,均在 437 cm^{-1} 处出现最强峰,对应于六方 ZnO 特征性的 E_2 振动模式,330 和 388 cm^{-1} 谱峰分别对应于 $2E_2$ 和 A_{1T} 模式,582 cm^{-1} 附近的 E_{1L} 谱峰与晶体中的 V_O 和 Zn_i 有关.

由于晶体内部结构的差异,ZnO 不同方向的生长速率不同: $v[0001] > v[10\bar{1}1] > v[10\bar{1}0]$,因此晶体生长习性为沿 c 轴择优生长.有关纳米棒、纳米线、纳米管、纳米带等一维纳米结构的研究众多,二维纳米片、纳米盘报道的相对较少,而且大多在溶液环境下实现,通过增加碱性离子或惰性分子数量,吸附在 ZnO 的正极性(0001)面上,起到抑制 c 轴生长的作用,从而使得晶体成片状生长.

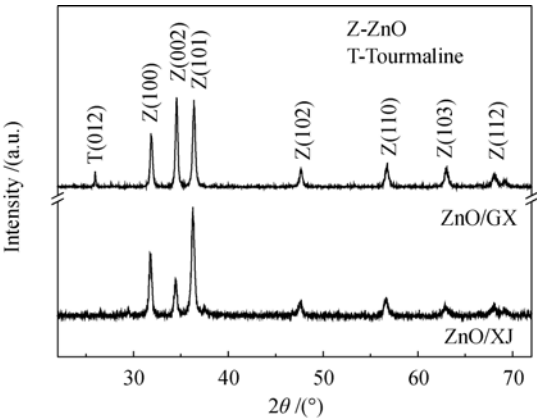


图 2 ZnO/GX 和 ZnO/XJ 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of ZnO/GX and ZnO/XJ

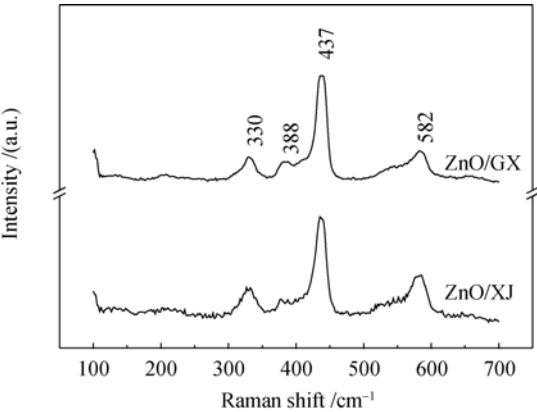
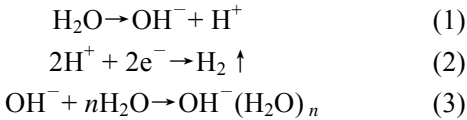


图 3 ZnO/GX 和 ZnO/XJ 的 Raman 光谱
Fig. 3 Raman spectra of ZnO/GX and ZnO/XJ

电气石是优良的天然“负离子发生器”,一般情况下,每 lcm^3 的电气石可以自动、永久地释放 1000 个以上的负离子.高浓度的负离子来源于电气石对水的电解作用.电气石存在自发永久偶极以及强表面电场,电场能量最高可达 25eV ,可以对周围水分子进行轻微电离,持续产生 H^+ 和 OH^- . H^+ 从电气石电极之间的微弱电流中得到电子,还原为氢气 H_2 , OH^- 与水分子结合形成空气负离子,称为“负碱性离子”(minus alkali ion),化学反应如下:



以极性电气石作为生长 ZnO 的衬底材料,可以形成一个局部的负离子型生长环境, ZnO 正极性面对负离子的吸附,阻碍 c 轴的生长优势,使得晶体沿 c 面生长为纳米片.与其它溶液方法不同,雾化热解法得到的 ZnO 纳米片是在相对较“干燥”的生长环境中制备而成.

同时可以看到, GX 电气石晶片上 ZnO 纳米片相对厚而窄,而 XJ 电气石晶片上 ZnO 纳米片相对宽而薄,统计对比两者的厚径比, ZnO/GX 厚径比为 1:10, ZnO/XJ 厚径比为 1:20.这与衬底电气石的成分和结构差异相关.

2.2 电气石的化学成分和 Fe 离子特征

天然电气石的生长环境复杂,不同电气石的成分和结构不同,特别是 Fe 离子的价态、含量和在晶体结构中的占位不同,晶体固有电偶极矩大小就不同,表面极化强度也不同.表 1 显示了电气石衬底的电子探针成分分析结果,两个电气石中 MgO 的含量均高于 FeO 的含量,均属于铁镁质电气石.其中 GX 电气石的含 Fe 量高于 XJ 电气石.

电气石室温穆斯堡尔谱特征见图 4,图中点连线为实验谱,细实线为拟合谱,拟合参数见表 2,谱图均显示为双峰态, GX 电气石有三个双峰,而 XJ 电气石含两个双峰.

根据同质异能位移(I.S.)和四极分裂(Q.S.)参数,每组亚谱的指派对应峰面积比结果列于表 3 中,其中 XJ 电气石中 Fe 离子的第二种状态主要由 Y 位置上 Fe^{2+} 的次近邻效应形成^[15].

电气石的 Fe 离子含量、价态和占位与其固有电偶极矩大小及相应的自发极化效应和表面电场作用相关. Zhao 等^[16]根据电气石的晶体结构数据,对晶体的固有电偶极矩进行了计算,指出:电气石沿 c 轴方向的固有电偶极矩随着 Fe 离子总数和 Fe^{3+} 离子数的增加,特别是 Y 位置上 Fe^{3+} 离子数的增加而减小,随着 Y 位置上 Fe^{2+} 离子数的增加而增加^[16].

对比本文中的电子探针和穆斯堡尔谱数据, GX 电气石相对于 XJ 电气石具有较高的 Fe 离子总数及 Fe^{3+} 离子总数、Y 位置上 Fe^{3+} 离子数也较高,而 Y

表 1 不同电气石的主要化学成分/wt%
Table 1 Chemical compositions of tourmaline crystals from different sources/wt%

Sample	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	TiO ₂	F	CaO	TFeO*	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
GX	0.02	1.78	0.01	0.40	0.14	0.54	4.71	7.92	0.01	—	31.81	0.02	35.21
XJ	0.03	2.14	0.01	0.50	0.03	1.30	3.49	10.19	—	0.01	34.21	0.03	38.86

* TFeO is the total composition of Fe

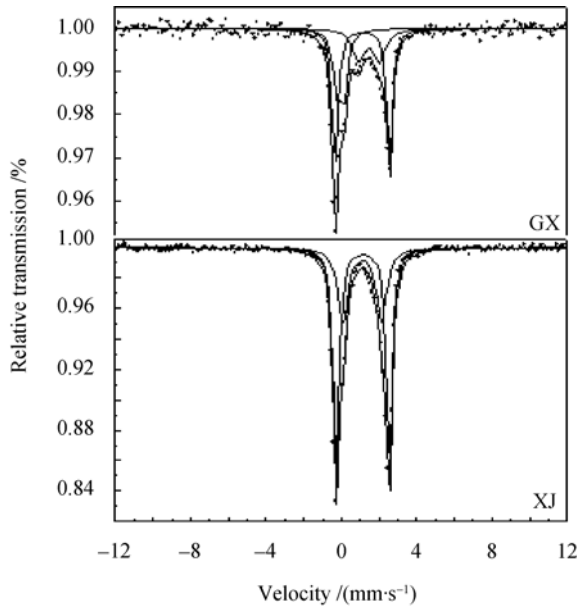


图 4 电气石的室温穆斯堡尔谱
Fig. 4 Mössbauer spectra of tourmaline samples at room temperature

表 2 室温下电气石的穆斯堡尔参数

Table 2 Mössbauer parameters of tourmaline samples				
Sample	Sub-spectra	I.S./ $(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	Q.S./ $(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	Area/%
GX	Doublet1	0.10	0.32	0.270
	Doublet2	1.37	0.93	0.230
	Doublet3	1.07	2.44	0.500
XJ	Doublet1	1.09	2.38	0.637
	Doublet2	1.06	1.72	0.363

表 3 电气石中 Fe 离子的价态及占位

Table 3 The valence states and occupation characters of Fe ions in different tourmaline crystals		
Sample	Area / % -GX	Area / % -XJ
Fe ³⁺ (Y)	0.27	—
Fe ²⁺ (Y)	0.50	0.637
Fe ³⁺ (Z)	—	—
Fe ²⁺ (Z)	0.23	—
Fe ²⁺ (Y-Z)	—	0.363

位置上 Fe²⁺数则较低, 因此 GX 电气石的固有电偶极矩相对较低, 自发极化效应和表面电场作用相对较弱, 因此 ZnO 生长环境中负离子浓度相对较低, c 轴的抑制作用较弱, 雾化热解生长的 ZnO 纳米片的厚径比则较大。

3 结论

利用超声雾化热解技术在极性电气石(0001)衬底上生长出 ZnO 纳米片, 晶片直立交叉状分布, XRD 和 Raman 结果表明晶体为六方纤锌矿多晶结

构。电子探针成分和穆斯堡尔谱测试揭示出不同电气石衬底的化学组成以及晶体中 Fe 离子的价态和占位特征。电气石固有的自发极化效应所提供的负离子环境, 使得 ZnO 的 c 轴优势生长方向受到抑制, 从而成片状生长。电气石的总 Fe 离子含量、Fe³⁺离子含量以及 Y 位上的 Fe³⁺离子数越低, 而 Y 位上 Fe²⁺离子数越高, 沿 c 轴方向的电偶极矩就越高, 相应的自发极化效应及表面电场越强, 对 ZnO 的 c 轴生长的抑制作用越强, ZnO 纳米片的厚径比越小。

参考文献:

[1] Li P G, Wang X, Tang W H. Facile route to well-aligned ZnO nanowire arrays. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(8): 718–720.

[2] Alammar T, Mudring A V. Facile ultrasound-assisted synthesis of ZnO nanorods in an ionic liquid. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(8): 732–735.

[3] Cho S H, Shim D S, Jung S H, *et al.* Fabrication of ZnO nanoneedle arrays by direct microwave irradiation. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(8): 739–741.

[4] 刘晓新, 靳正国, 王 慧, 等 (LIU Xiao-Xin, *et al.*), ZnO 棒晶阵列薄膜的水溶液法生长. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(4): 999–1004.

[5] Min S K, Mane R S, Joo O S, *et al.* Upright-standing ZnO nano-sheets growth using wet chemistry. *Curr. Appl. Phys.*, 2009, **9**(2): 492–495.

[6] Xu F, Lu Y N, Xie Y, *et al.* Controllable morphology evolution of electrodeposited ZnO nano/micro-scale structures in aqueous solution. *Mater. Des.*, 2009, **30**(5): 1704–1711.

[7] Cheng J P, Zhang X B, Luo Z Q. Oriented growth of ZnO nanostructures on Si and Al substrates. *Surf. Coat. Technol.*, 2008, **202**(19): 4681–4686.

[8] Zhao B J, Yang H J, Du G T, *et al.* High-quality ZnO/GaN/Al₂O₃ heteroepitaxial structure grown by LP - MOCVD. *J. Cryst. Growth*, 2003, **258**(1/2): 130–134.

[9] Cui Y G, Du G T, Zhang Y T, *et al.* Growth of ZnO(002) and ZnO(100) films on GaAs substrates by MOCVD. *J. Cryst. Growth*, 2005, **282**(3/4): 389–393.

[10] 孙 柏, 李锐鹏, 赵朝阳, 等(SUN Bai, *et al.*), 6H-SiC 表面单晶 ZnO 的制备及其结构表征. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(4): 753–757.

[11] Wu Y L, Zhang L W, Xie G L, *et al.* Structural and electrical properties of (110) ZnO epitaxial thin films on (001) SrTiO₃ substrates. *Solid State Commun.*, 2008, **148**(5/6): 247–250.

[12] 展 杰, 郝霄鹏, 刘 宏, 等. 天然矿物功能晶体材料电气石的研究进展. 功能材料, 2006, **37**(4): 524–527.

[13] Yamaguchi S. Surface electric fields of tourmaline. *Appl. Phys. A*, 1983, **31**(4): 183–185.

[14] Shigenobu K, Matsumura T, Nakamura T, *et al.* Ecological Uses of Tourmaline. First International Symposium on Enviromental Conscious Design and Inverse Manufacturing, 1999, 912–915.

[15] 郭 昀, 桑文斌, 王汝成, 等. 电气石晶体穆斯堡尔谱特征的聚类分析. 功能材料, 2008, **39**(12): 2113–2116.

[16] Zhao C C, Zhang D, Liao L B, *et al.* Influence of content-valace and distribution of iron in iron- magnesium tourmalines on their intrinsic dipole moments. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, **36**(6): 854–857.