

# 不同形态低维 ZnO 晶须的制备及表征

Preparation and Characterization of Different Topography

Low Dimensional ZnO Whiskers

陈尔凡<sup>1</sup>, 张黎<sup>2</sup>

(1 沈阳化工学院, 沈阳 110142; 2 沈阳职业技术学院, 沈阳 110045)

CHEN Er-fan<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>2</sup>

(1 Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2 Shenyang Vocational and Technical College, Shenyang 110045, China)

**摘要:** 采用热蒸发法制备出高纯度线状、棒状、多脚状的不同形态 ZnO 晶须材料。研究了氮气流量、反应温度、反应时间(保温时间)等因素对产物规整率、转化率及长径比的影响。利用 SEM 对产物形态进行表征。结果表明: 采用不同条件的热蒸发法可制备出高质量不同形态的 ZnO 晶须。反应过程中锌蒸气压对产物形态的影响较大。以陈化锌粉为原料, 在 1000~1100 °C 保温较短的时间, 并始终以 0.2 m<sup>3</sup>/h 通入高纯氮气, 得到棒状晶须; 保温时间较长, 得到线状晶须。而多脚状 ZnO 晶须则是在通入高纯氮气时间较短的情况下得到的。

**关键词:** ZnO 晶须; 制备; 不同形态; 热蒸发法

中图分类号: TQ132.4+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)06-0001-04

**Abstract:** The different morphologies of high quality ZnO whisker materials have been synthesized by thermal evaporation methods, which include wires, rods, and multiple morphologies. Effect of N<sub>2</sub> feed rate, reaction temperature and reaction time on regular ratio, percent conversion and ratio of length and diameter is researched. The morphologies of the whiskers were characterized by SEM. The result shown that high quality different morphologies of ZnO whiskers can be synthesized by thermal evaporation method in different conditions. The fractional pressure of zinc vapor plays an important role in forming the different morphologies of whiskers. Take the aging zinc powder as source material, heat preserve at 1000-1100 °C for less than 60 min and inlet high purity nitrogen at the rate of 0.2 m<sup>3</sup>/h all the time, ZnO rods can be obtained. When the reaction time is longer, ZnO wires can be obtained. When the time of inletting high purity nitrogen is shorter, multiple morphologies can be obtained.

**Key words:** ZnO whisker; prepare; different morphology; method of thermal evaporation

高纯 ZnO 晶体为宽禁带(3.37 eV) 半导体, 在常温下可发射绿光。与具有 25 meV 束缚能的 GaN 相比, ZnO 的束缚能高达 60 meV, 是实现室温紫外发光与激光的重要材料。而低维结构可增强激子的紫外发射, 可广泛应用于在太阳能电池、气敏传感器、纳米激光以及光电器件, 所以低维 ZnO 材料的制备也成为了研究热点之一。

美国加利福尼亚大学的杨培东研究组于 2001 年用气相输运方法(通过催化外延生长方法) 制备出 ZnO 一维纳米线阵列, 并在室温下获得光泵紫外激光<sup>[1]</sup>。其制备的 ZnO 一维纳米线因量子尺寸效应及具有较大的带边能态密度, 载流子辐射复合增强, 具有较低的光泵阈值。2002 年王中人等报道了使用 Au 作

催化剂制备 ZnO 纳米线的制备方法<sup>[2]</sup>。Johnson 等报道了单根 ZnO 纳米线近带边发射峰为 380 nm 的室温光泵紫外激光<sup>[3]</sup>。

近年来已发展了多种 ZnO 一维纳米线、纳米棒的制备技术。例如: 电化学法<sup>[4]</sup>、模板法<sup>[5]</sup>、高分子自组装法<sup>[6]</sup>、水热合成法<sup>[7,8]</sup> 等制备出的产物平均直径通常为 20~800 nm, 长度从几微米到几十微米, 长径比约为 50~500。

然而现存的方法不是条件要求苛刻、设备昂贵, 就是需要催化剂, 使产物中引进了杂质, 影响产物的纯度。本实验以陈化锌粉为锌源, 利用热蒸发法制备高纯度 ZnO 晶须材料, 且通过控制反应体系的工艺参数, 得到不同形态 ZnO 晶须材料。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

将锌粉(99.999%(质量分数), 国药集团化学试剂有限公司)进行陈化处理。用丙酮(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司)和无水乙醇(分析纯, 沈阳力诚化学试剂有限公司)的混合溶液于数控超声波清洗器(KQ2200DB型, 昆山市超声仪器有限公司)中清洗瓷把皿。以茂福炉(SM-2 8-12型, 沈阳电炉厂, 炉腔为 $20\text{cm} \times 15\text{cm} \times 60\text{cm}$ , 前方有 $1\text{cm}^2$ 孔)为反应器, 将陈化好的锌粉置于瓷把皿中, 再将瓷把皿放入茂福炉中间, 使茂福炉快速升温至 $900 \sim 1050^\circ\text{C}$ , 保温 $20 \sim 60\text{min}$ , 同时通入氮气并控制其的流量。实验装置如图1所示。

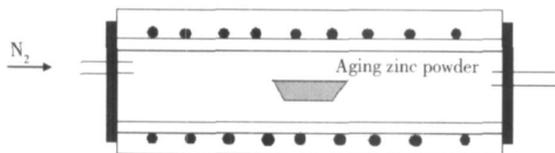


图1 实验装置图

Fig. 1 The schematic illustration of the experimental apparatus

### 1.2 表征

从同一产物中取样3个, 利用南京光学仪器厂的XSX-2型光学显微镜观察其十个视野的形貌, 数出其规整产物个数, 计算其规整率, 取其平均值作为此产物的规整率。利用北京塞多利斯天平有限公司的BS-210S型电子天平称量反应前锌粉质量以及反应后生成ZnO的质量计算其转化率。利用日本电子公司的JSM-6360LV型扫描电镜观察不同形态ZnO晶须的形貌、直径以及长度, 并计算其长径比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氮气的影响

锌蒸气在高温下与活化氧发生反应、沉积、结晶, 而生成氧化锌晶须<sup>[9]</sup>。本实验中的氧源为残留在炉体中的空气, 难以计算, 因此以通入氮气的量来衡量体系中的气氛。

其它条件不变时, 通入氮气量不同, 对产物形貌影响很大。图2为从炉体升温开始通入氮气, 氮气气流量与线形产物规整率的关系。如图2所示, 产物的规整率随氮气流量的增大先增大后减小。

当氮气流量过小时, 锌、氧分压较大, 使产物中存在大量多脚状、颗粒状及片状产物。当氮气流量过大

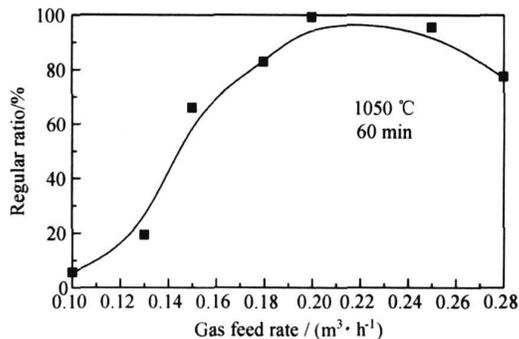


图2 氮气流量对规整率的影响

Fig. 2 Effect of gas feed rate on regular ratio

时, 使锌、氧气分压过小, 产物生长不平衡, 得到大量不规整形态的产物。从而使线状产物规整率较小。当氮气流量适中( $0.2\text{m}^3/\text{h}$ )时, 可生成大量的线状晶须, 规整率可高达98.64%。

### 2.2 反应温度的影响

其它条件不变时, 反应温度不同, 对锌转化率及线状产物规整率有很大的影响。

图3a为锌转化率随温度的变化情况。如图3所示, 当温度低于 $950^\circ\text{C}$ 时, 锌转化率较低。而 $950^\circ\text{C}$ 以上时, 转化率较高。这是由于锌的蒸发温度为 $937^\circ\text{C}$ , 在 $900^\circ\text{C}$ 以下陈化锌粉不能完全蒸发, 只有部分锌粉参加反应, 剩下的部分在熔融状态下重新凝结, 并粘覆在瓷把皿底部。在 $950^\circ\text{C}$ 以上时, 锌粉基本完全形成锌蒸气, 并参加反应。

图3b为反应温度对线状规整率的影响。如图3所示, 随着反应温度的升高, 产物规整率先增大后减小。反应温度过低时, 由于锌粉不完全蒸发, 锌蒸气压过小, 产物生长不平衡, 形态不规整。反应温度过高时, 锌粉蒸发速率过快, 使反应瞬间锌分压过大, 产物中存在大量的颗粒形态。当反应温度适当时( $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ ), 产物的线形规整率较高, 最大值可达98.64%。

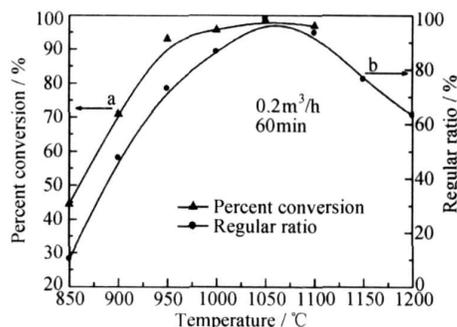


图3 温度对转化率及规整率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on percent conversion and regular ratio

### 2.3 反应时间的影响

反应时间对产物的长径比有很大影响。图 4 为反应时间与长径比的关系。在其它条件不变时,分别取不同反应时间产物的平均长径比。如图 4 可见,60min 之前产物的长径比随时间的增加而增大(称之为棒状);当超过 60min 时,其长径比几乎不再发生改变(称之为线形)。

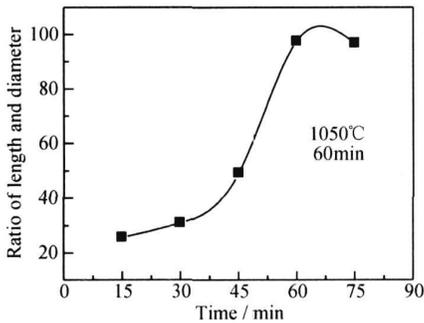


图 4 反应时间对长径比的影响

Fig. 4 Effect of time on ratio of length and diameter

根据晶体生长规律,晶体正在生长,产物长度随时间增加而增加,长径比也随着增大。当反应时间大于 60min 时,晶体完成生长,最终的线形形貌已形成,因此长度不再增加,长径比也几乎不发生变化。

### 2.4 ZnO 晶须产物的形貌表征

#### 2.4.1 棒状 ZnO 晶须

图 5 是反应温度为 1000~1100℃,保温时间小于 60min,氮气流量为 0.2m<sup>3</sup>/h 情况下的反应产物。图 5a 为 ZnO 棒状晶须形态的宏观 SEM 照片,其直径分布较均匀,约为 0.6μm,长度约为 12μm,长径比约为 20。图 5b 为单个棒状 ZnO 晶须 SEM 照片,其侧面光滑,但下端有缺口,应该是由于生长不完全所致。

#### 2.4.2 线形 ZnO 晶须

典型的线形 ZnO 晶须形态如图 6a 所示,它是反应温度为 1000~1100℃,保温时间大于 60min,氮气流量为 0.2m<sup>3</sup>/h 情况下的产物。从图 6a 中可发现产物中有少数片状晶体,但大部分产物形态较均匀,直径大约为 0.6μm,平均长度为 5.8μm,长径比为 9.6。67。

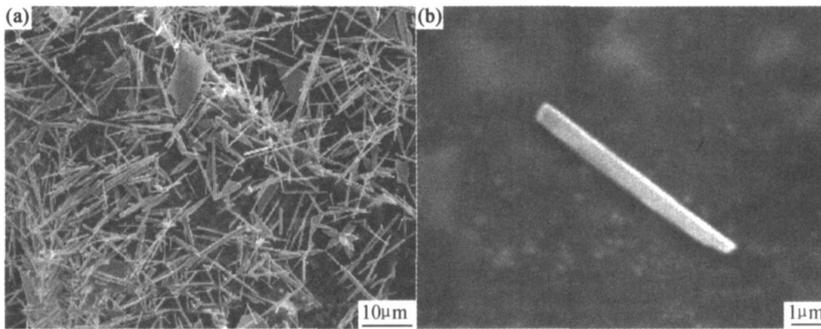


图 5 棒状 ZnO 晶须 SEM (a)线簇;(b)单根

Fig. 5 SEM of ZnO rods (a) cluster; (b) single

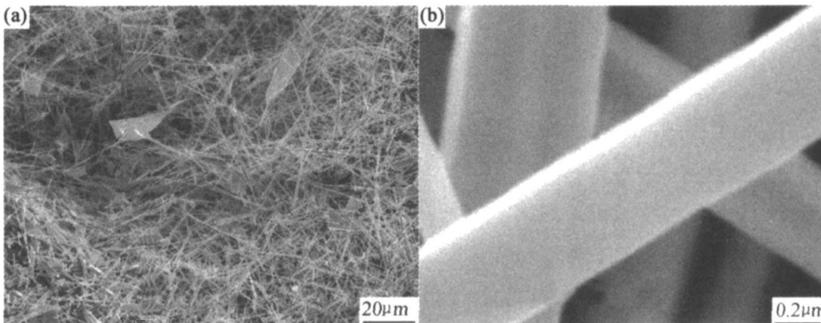


图 6 ZnO 线状晶须 SEM (a)线簇;(b)单根

Fig. 6 SEM of ZnO wires (a) cluster; (b) single

图 6b 为线形晶须结构的高倍 SEM 照片,如图产物的侧面均匀且光滑,形态良好,晶体生长完全。

#### 2.4.3 多脚状 ZnO 晶须

如图 7 多脚状 ZnO 晶须是在一核心周围长出几

根线状晶体。图 7a 为多脚 ZnO 晶须整体效果的照片。图 7b 为单个多脚 ZnO 晶须照片,可清晰观察到:

其核心的平均直径大约为  $1\mu\text{m}$ ,而线状晶体部分的直径均匀约为  $0.4\mu\text{m}$ ,平均长度为  $9\mu\text{m}$ ,平均长径比为 22.5。

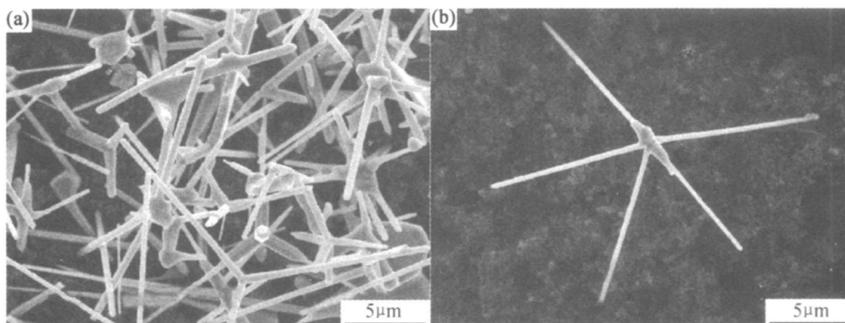


图 7 多脚 ZnO 晶须 SEM (a) 线簇; (b) 单个  
Fig 7 SEM of multical ZnO (a) cluster; (b) single

形成此种形态的产物,是由于反应初期,锌蒸气分压较大,既不能按 ZnO 的生长习性进行生长,也不能按八面体孪生模型理论进行生长,而有生成粒状晶体的倾向<sup>[10]</sup>。但是随着反应的进行,当牺牲掉其周围的锌源之后,锌蒸气分压减小到合适范围且保持稳定,从核心的不确定方向生长出线状晶体。

多脚 ZnO 晶须的生成又与以往报道过的四脚状 ZnO 结构的生成有差别。四脚状 ZnO 结构的形成是由于反应初期锌的蒸气压较小,形成的晶核体积小于临界体积,从而形成使其存在的稳定状态即正八面体,接下来晶体在八面体的四个交错面上生长<sup>[9]</sup>。

制备多脚状 ZnO 晶须的工艺条件为:以陈化锌粉为锌源;  $1000\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$  为反应温度;保温 60min;当温度升至  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时,以  $0.2\text{ m}^3/\text{h}$  通入氮气。与生成线状和棒形态的产物相比,制备多脚状 ZnO 晶须通入氮气的时间短,锌蒸气压相对大。

### 3 结论

(1) 反应温度为  $1000\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ , 始终以  $0.2\text{ m}^3/\text{h}$  通入氮气时,产物的转化率和规整率均较高。

(2) 反应时间小于 60min 时,产物为棒状晶须。大于 60min,产物为线状晶须。而其它条件不变,当从炉体升温至  $900\text{ }^\circ\text{C}$  起以  $0.2\text{ m}^3/\text{h}$  通入高纯氮气情况下,得到多脚状 ZnO 晶须。

#### 参考文献

[1] YANG P D, YAN H Q, MAO S, et al. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties[J]. Adv Mater, 2002, 12(5): 323-331.

- [2] WANG Y W, ZHANG L D, WANG G Z, et al. Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties[J]. Crystal Growth, 2002, 234: 171-175.
- [3] JHONSON J C, YAN H, SCHALLER R D, et al. ZnO nanoribbon microcavity lasers[J]. Adv Mater, 2003, 15(22): 1907-1914.
- [4] 孟阿兰, 蔺玉胜, 王光信. ZnO 纳米线的电化学制备研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(4): 583-589.
- [5] 胡永明, 顾豪爽, 陈侃松, 等. 多孔阳极氧化铝模板法合成纳米线阵列的研究及应用进展[J]. 化工进展, 2004, 23(10): 1072-1076.
- [6] 贺英, 王均安, 桑文斌, 等. 采用高分子自组装 ZnO 纳米线及其形成机理[J]. 化学学报, 2005, 63(12): 1037-1041.
- [7] CUI J B, DAGHLIAN C P, GIBSON U J, et al. Low temperature growth and field emission of ZnO nanowires arrays[J]. Applied Physics, 2005, 97: 044315-044322.
- [8] WEI Hui ying, WU Your shi, LUN Ning, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods[J]. Materials Science and Engineering, 2005, 393: 80-82.
- [9] 陈尔凡, 田雅娟, 程远杰, 等. 四脚状氧化锌晶须的生长习性及其机理的研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(2): 151-156.
- [10] WANAGA H I, FUJII M, ICHIHARA M, et al. Some evidence of the octatwin of tetrapod ZnO particles[J]. Crystal Growth, 1994, 141: 234-238.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(59431040); 辽宁省自然科学基金资助项目(9810301003); 辽宁省教育厅科学基金(202213109); 沈阳市重点科研基金资助项目(10320401-03-01)

收稿日期: 2007-05-08; 修订日期: 2007-12-06

作者简介: 陈尔凡(1955-), 男, 教授, 工学博士, 现从事高分子及其复合材料相关的教学和科研工作。联系地址: 沈阳化工学院材料科学与工程学院, 高分子研究所(110142)。