

ZnO 双晶纳米梳^{*}

黄运华¹⁾ 张 跃^{1)†} 白雪冬³⁾ 贺 建¹⁾ 刘 娟¹⁾ 张晓梅¹⁾

1) 北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

2) 北京科技大学固体电解质冶金测试技术国家专业实验室, 北京 100083)

3) 中国科学院物理所表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

(2005 年 6 月 28 日收到, 2005 年 8 月 15 日收到修改稿)

以纯锌粉作为原料, 用气相输运法在 650℃ 合成了 ZnO 双晶纳米梳结构, 并用高分辨透射电镜及选区电子衍射等方法对其微观结构进行了研究. 结果表明双晶纳米梳两侧的齿针呈一定角度以孪晶方式对称生长, 其孪晶面为 (113), 两侧齿针都垂直于孪晶界, 其直径均匀分布在 50—100nm, 每一侧梳背和齿针的生长方向均分别为 0110 和 0001. 由于孪晶造成了晶体取向的变化, 基于镜像对称的特征, ZnO 双晶纳米梳两侧梳背的外缘可以均为 Zn 终结的 (0001) 面, 因此都可以发生自催化作用并形成分支结构, 这种纳米结构的生长过程与王中林等人提出的极性生长机理相符合.

关键词: 氧化锌, 纳米梳, 双晶, 极性生长

PACC: 8110B, 6146, 6870

1. 引言

ZnO 纳米材料具有低的短波激光发射阈值、高的发光效率及高的化学稳定性和热稳定性, 使其在纳米电子器件和光电子器件等领域表现出巨大的应用潜力. 目前, 继 ZnO 薄膜材料^[1]以后, 一维 ZnO 纳米材料的制备和应用再次在世界范围内引起了人们极大的关注. 除纳米线^[2,3]外, 氧化锌纳米带^[4]、四针状纳米棒^[5,6]、纳米阵列^[7]、纳米弹簧^[8]、纳米环^[9]等多种纳米结构陆续被报道出来, 这些特殊的 ZnO 纳米结构具有重要的应用前景和理论研究价值. ZnO 纳米梳(悬臂梁阵列)是一类特殊的纳米结构, 2003 年 Wang 组^[10]和 Yang 组^[11]分别报道了梳状 ZnO 纳米材料, 他们的制备方法分别是采用原料为 ZnO 粉和纯锌粉, 温度分别为 1350℃ 和 850℃ 的热蒸发输运沉积. 这种自组装生长的、形状规整的纳米线单维阵列将会在纳米激光器阵列、激光干涉/耦合、非线性集群效应、纳米机电系统等方面得到深度的应用. 其独特的整体微观结构易于在纳米尺度建构希望得

到的体系, 如垂直节点阵列等. 关于 ZnO 纳米梳, Wang 等人用极性机理^[10]解释了这一特殊的晶体生长过程, 但到目前为止, 文献 11—13 针对这一机理提出了一些不同的观点. ZnO 纳米一维材料多为完整单晶结构, 然而最近的报道也出现了诸如层错^[14—16]、位错^[10,14]等缺陷, 具有孪晶结构的 ZnO 双晶纳米带^[15]、双晶纳米线^[17]也有报道, 本文合成了一种独特的 ZnO 双晶纳米梳材料, 该材料的获得将有助于理解 ZnO 晶体生长过程中的机理及其产生的物理现象.

2. 实 验

实验采用热蒸发方法. 将纯锌粉作为原料放于瓷舟内, 用于沉积纳米材料的硅基片置于瓷舟的正上方并保证原料与硅基片相距 6mm, 然后把瓷舟放于管式炉中的石英管中部, 使用 Ar/O₂ 混合气体作为合成过程中的载流气体, 总流量设为 250cm³/min, 氧气比例为 2%—3%, 将炉温迅速升高到 650℃ 并

^{*} 国家杰出青年基金(批准号: 50325209)、国家自然科学基金(批准号: 50232030, 50572005)及教育部科学技术研究重点项目(批准号: 104022)资助的课题.

[†] E-mail: yuezhang@pgschl.ustb.edu.cn

保温 20min. 冷却到室温后,利用扫描电镜 (Cambridge S360)及场发射扫描电镜(JEOL 6700F), X 射线衍射仪(Rigaku DMAX-RB),透射电镜(JEOL 2010)对样品进行分析.

3. 结果与讨论

将硅基片上的沉积物收集后进行 X 射线粉末衍射(XRD)分析,经过标定后的结果如图 1 所示.该谱中所有峰的位置都与纤锌矿结构的 ZnO 晶体一致,表明样品仅为六方结构的 ZnO 晶体,峰形尖而窄,且无其他杂质相,说明这些白色产物是结晶完整的高纯 ZnO,晶格常数 $a = 0.325\text{nm}$, $c = 0.520\text{nm}$.

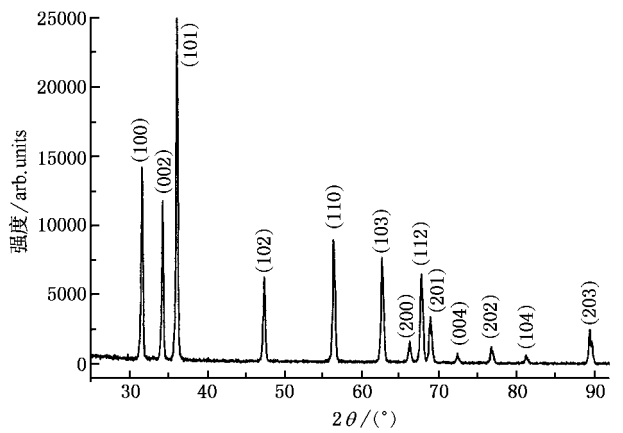


图 1 ZnO 纳米梳的 XRD 谱及其标定结果

图 2 为所得样品的场发射扫描电镜(FE-SEM)照片,黑色箭头所指的均为双面的 ZnO 纳米梳,图中看出该结构两侧的齿针单维阵列约成 120°从中间分别向两个方向对称生长,其齿针的长度沿纳米梳轴线方向均匀变化,这种独特的 ZnO 纳米结构尚还

未见报道.图 3 (a) (b)分别为双面 ZnO 纳米结构中部和尾部的扫描电镜(SEM)照片,从中可以看出齿针的直径比梳背的厚度略大,两面的梳背都呈起伏状,并且,该结构中部齿针的直径较为均匀,而在近尾部的区域,齿针有逐渐加粗的变化.

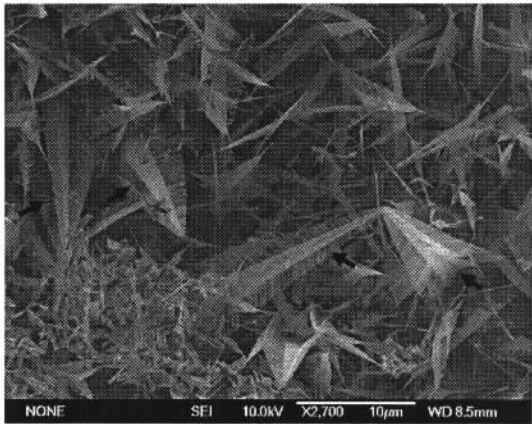


图 2 ZnO 双晶纳米梳的 FE-SEM 照片图

图 4 为双面 ZnO 纳米梳的透射电镜(TEM)照片,可以看出齿针的排列非常均匀,其长度在几百纳米到 2µm 之间的范围内均匀变化,梳背形状规则,其宽度随着齿针长度的变化而变化.图中插入的两张局部 TEM 形貌照片进一步显示了齿针的直径变化情况:中部齿针的直径约为 50nm,而尾部的最大齿针直径约 100nm.左下的插入照片还能清楚地反映出齿针(包括在梳背中的部分)与梳背其他区域有着明显的明暗衬度差别,反映了两者的厚度差异,此外,右上的插入照片显示该结构中心线(图 4 中贯穿梳背、将整个结构等分为两部分的中心线)为尖锐的棱,左右两边的纳米梳关于此棱所在的垂直面以一定角度镜像对称,且齿针都垂直于此棱,这种生长方

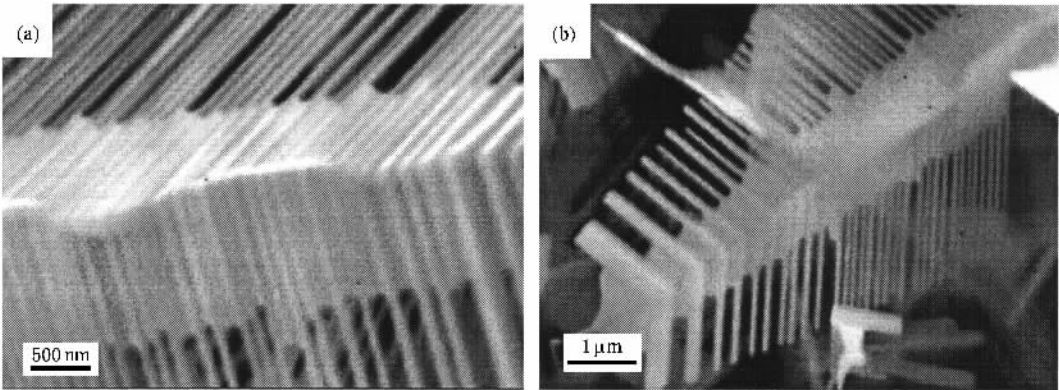


图 3 双晶纳米梳的高倍 SEM 照片 (a)中部 (b)尾部

式在纳米材料中极为罕见。

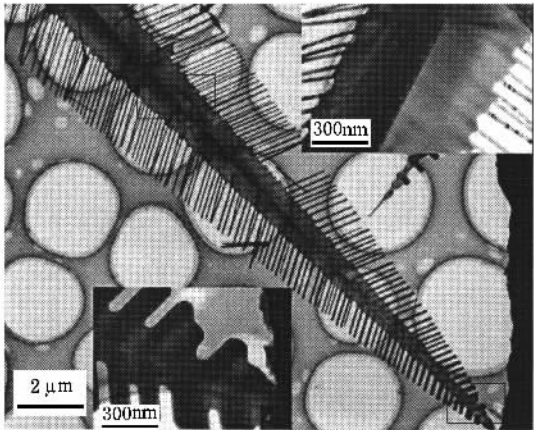


图 4 双晶 ZnO 纳米梳的 TEM 照片(插入为中部和尾部放大图)

选择双面 ZnO 纳米结构的中心线附近作进一步的高分辨电镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAD)分

析的研究.图 5(a)的左右两侧分别对应着该纳米结构的梳背中心线两侧的高分辨像,图中可以清晰地看出每一侧内部的点阵连续排列、没有缺陷,而两侧的条纹则互相呈对称分布,形成孪晶.纳米材料中孪晶面平行于主生长方向的晶体往往称作双晶,因此把这种独特的纳米结构称为 ZnO 双晶纳米梳.图 5(a)中的孪晶界呈现水纹花样,这是由于孪晶面与电子束的入射方向并不严格平行,左右两块晶体相重叠区产生的相干效应所导致的.

双晶 ZnO 纳米梳中的孪晶现象进一步由中心线附近所做的电子衍射分析所证实.在透射电镜下,通过转动样品得到了两种不同晶带轴的孪晶衍射谱,图 5(b)所示即为在此区域得到的一张 SAD 谱,经过标定后发现该谱由两套相同的斑点所组成,图中分别用字母 L 和 R 加以区别.该谱为较高指数的纤锌矿结构,其晶带轴方向为 $[\bar{2}11]$.

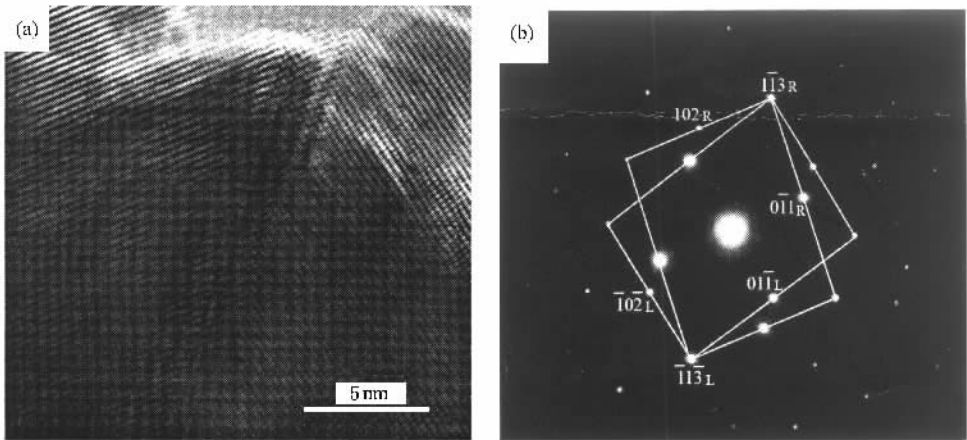


图 5 (a)ZnO 双晶纳米梳中线处的孪晶 HRTEM 像 (b)ZnO 双晶纳米梳中线处的孪晶电子衍射谱

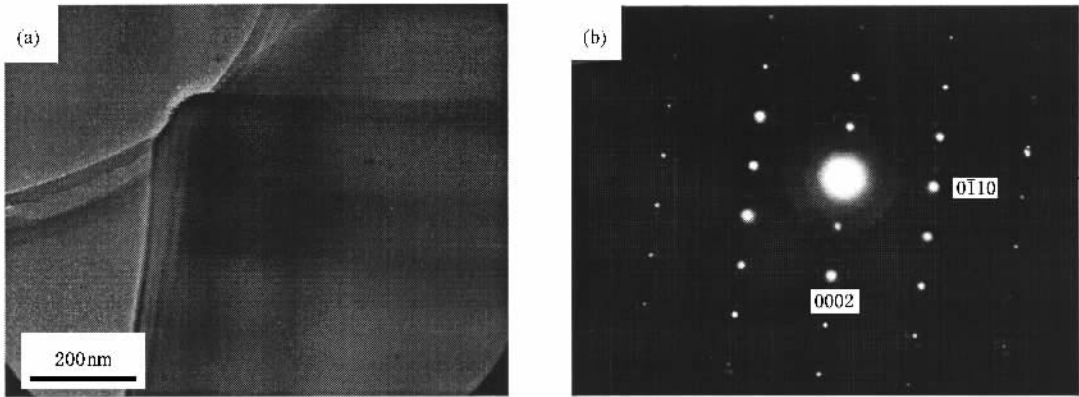


图 6 (a)ZnO 双晶纳米梳单侧梳背的 TEM 形貌 (b)单侧梳背对应的电子衍射谱

孪晶往往出现在面心立方的金属颗粒或硅基的 纳米线中,在纤锌矿结构中,理论计算认为^[15](013)

面为所需最低能量的孪晶面,然而在实际晶体中往往得不到这个结果,本实验中形成的孪晶面是 $(1\bar{1}3)$,同样偏离了理论上的孪晶最低能量面,据此可以认为在其生长过程中占主导地位的驱动力并非以最低能量形成孪晶.

图 5 并不能准确确定该结构的各个生长方向,为了更清楚地表征双晶纳米梳的结构,我们对远离孪晶界的单侧梳背区域作了选区电子衍射研究,图 6 为选定区域的 TEM 照片和对应的电子衍射谱,能够看出该侧梳背沿着 $0\bar{1}10$ 方向生长,因为齿针垂直于孪晶界,因而判断出齿针的方向均为 0001 ,这与以往文献中报道^[10-13]的单晶 ZnO 纳米梳的生长方向相同.事实上,我们分别在双晶纳米梳两侧的不同区域做了电子衍射谱,显示出两侧齿针的生长方向同样都为 c 轴.

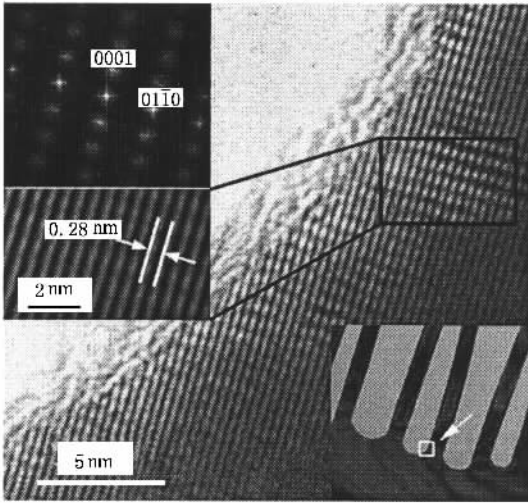


图 7 梳背与齿针结合处的 HRTEM 照片(插入了对应的衍射谱及所选区域的 TEM 示意图)

为了研究梳背与齿针之间的连接方式,我们选取了两者交汇处的区域做了 HRTEM(图 7)的研究(所取位置如图 7 中插入的 TEM 照片显示).图中看到,梳背与齿针的结合处没有晶界、晶格条纹不连续等现象,图中插入的电子衍射花样显示晶带轴为 $[2\bar{1}10]$,在不转动样品的情况下,齿针和梳背任意位置的选区电子衍射结果均为此花样.所插入放大的高分辨傅里叶过滤像中测得 $(0\bar{1}10)$ 面晶面间距值为 0.28nm ,符合纤锌矿的 ZnO 结构,因此该纳米梳状结构两侧均为完整的单晶体,仅在孪晶界处存在缺陷,通过以上研究确认齿针的生长方向为 0001 ,而梳背沿 $0\bar{1}10$ 方向生长,与前面得到

的结果相一致.

在双晶纳米梳的产物中出现了少量特殊的三面 ZnO 梳状结构.如图 8 所示,由三棱柱状主干的两个侧面分别长出三面齿长均约为 $5\mu\text{m}$ 的纳米梳,该 ZnO 结构每两面分别约呈 180° 、 120° 和 60° 的夹角.虽然未经 TEM 实验证实,但我们依据双晶纳米梳的晶体生长现象推测:三个方向的齿针均为 c 轴生长,且每面纳米梳都与附近成 120° 的一个三棱柱面形成孪晶结构,其结构如图 8 中示意图所示.

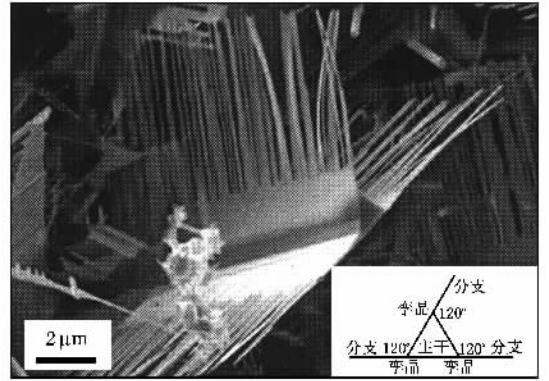


图 8 三面 ZnO 纳米梳 SEM 照片及结构示意图

有关 ZnO 分级结构(hierarchical)的报道中^[18-20],人们普遍认为无论是二次、四次还是六次对称的分级 ZnO 结构,其生长过程应该分为两步,即首先长出尺寸较大的主干纳米/微米线或带,然后再在其上均匀形成新的形核点,从而长出分支纳米线/棒阵列.从晶体生长角度而言,这种结构的分支纳米线/棒的方向多为具有六次对称性的 $0\bar{1}10$ 或 $2\bar{1}10$,而轴线通常严格地为 c 方向,这从 ZnO 的六方晶体特点及最低能量面决定的快速生长方向这一角度很容易理解,且以这种方式生长的 ZnO 分级结构的制备过程中多采用了催化剂,如 Sn 等^[18,19],它们在主干纳米/微米线或带表面上沉积下来起到了为分支纳米线/棒非均匀形核的作用.

ZnO 纳米梳是一种特殊的纳米分级结构,它通常仅表现为纳米棒/线在主干纳米带/线的单侧分布,且其制备过程中不需要催化剂.与前述的分级结构相比,纳米梳的晶体生长方式往往大为不同,在已报道的文献中,纳米梳的齿针生长方向均为 0001 ,而主干的生长方向为 $0\bar{1}10$ 或 $2\bar{1}10$,这与前面所述的分级结构恰恰相反.Wang 组^[10]用极性生长机理很好地解释了这种现象,他们用会聚束电子衍射实验和理论计算证明了 ZnO 纳米梳的

主干纳米带具有极性面,即具有正极性的 Zn 终结的 (0001) 面和负极性的 O 终结的 $(000\bar{1})$ 面. 在 (0001) 面由于 Zn 的富集造成此处 Zn 团簇产生自催化作用,诱发分支纳米线/棒形核并沿一维方向生长,而在纳米梳的另一侧由于是由 O 终结,不存在自催化作用,所以无法从此面长出分支结构,因此在不使用催化剂制备的 ZnO 纳米梳中多为单侧的齿针生长. 然而本文合成的双晶纳米梳是首次在 ZnO 纳米梳(齿针沿 0001 生长)中出现的双向分支对称结构(镜面对称). 按照极性生长机理,主干纳米带上 O 终结的 $(000\bar{1})$ 面不能诱导齿针的生长,而本文梳状纳米结构中的孪晶造成了晶体取向的变化,实验证明,双晶纳米梳两侧的齿针均沿 0001 方向生长,由于其结构具有镜像对称特征,所以这两侧的主干纳米带侧面可以同时为 Zn 终结的 (0001) 面,都可以产生自催化作用并形成分支结构的形核点,从而在两个方向上都得到了排列整齐的齿针,这一结果与 Wang 等人针对单晶 ZnO 纳米梳提出的生长机理相一致.

此外,能否实现真正的可控生长关系到材料是

否具有实际的应用前景,因此需要进一步分析 ZnO 双晶纳米梳的微观生长机理、评价材料制备过程对其最终结构的影响程度并发展更为稳定的制备方法,这些问题还在做更为深入地研究.

4. 结 论

用 Zn 粉热蒸发方法,在 650°C 合成了独特的 ZnO 双晶纳米梳结构. 该结构两侧的齿针呈一定角度以孪晶方式对称生长,其孪晶面为 $(1\bar{1}3)$. 两侧齿针都垂直于孪晶界,生长方向都为 0001 ;孪晶界两侧梳背的生长方向均为 $0\bar{1}10$. 齿针的直径均匀分布在 $50\text{--}100\text{nm}$,长度在几百纳米到 $2\mu\text{m}$ 范围内均匀变化. ZnO 双晶纳米梳中的孪晶现象造成了晶体取向的变化,孪晶界两侧的晶体呈镜像对称,因此两侧梳背的外缘可以均为 Zn 终结的 (0001) 面,可同时发生自催化作用引发两侧分支结构的生长,本文的结果与 Wang 等人针对单晶 ZnO 纳米梳提出的极性生长机理相符合.

[1] Li H Q, Ning Z Y, Cheng S H, Jiang M F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 867 [in Chinese] [李伙全、宁兆元、程珊华、江美福 2004 物理学报 **53** 867]

[2] Chen L, Zhang G M, Wang M S, Zhang Q F 2005 *Chin. Phys.* **14** 181

[3] Huang M H, Mao S, Feick H, Yan H Q, Wu Y Y, Kind H, Weber E, Russo R, Yang P D 2001 *Science* **292** 1897

[4] Pan Z W, Dai Z, Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947

[5] Dai Y, Zhang Y, Li Q K, Nan C W 2002 *Chem. Phys. Lett.* **358** 83

[6] Dai Y, Zhang Y, Wang Z L 2003 *Solid State Commun.* **126** 629

[7] Yuan H T, Zhang Y, Gu J H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 646 [in Chinese] [袁洪涛、张跃、谷景华 2004 物理学报 **53** 646]

[8] Kong X Y, Wang Z L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 975

[9] Kong X Y, Ding Y, Yang R, Wang Z L 2004 *Science* **303** 1348

[10] Wang Z L, Kong X Y, Zuo J M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 185502

[11] Yan H Q, He R, Johnson J, Law M, Saykally R J, Yang P D 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 4728

[12] Xu C X, Sun X W, Dong Z L, Yu M B 2004 *J. Cryst. Growth* **270** 498

[13] Huang Y H, Zhang Y, He Jian, Dai Ying, Gu Y S, Ji Z, Zhou C *Ceramics International* in press

[14] Wang X, Ding Y, Christopher S J, Wang Z L 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 8773

[15] Ding Y, Wang Z L 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 12280

[16] Dai Z R, Pan Z W, Wang Z L 2003 *Adv. Func. Mater* **13** 9

[17] Dai Y, Zhang Y, Bai Y Q, Wang Z L 2003 *Chem. Phys. Lett.* **375** 96

[18] Gao P X, Wang Z L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2883

[19] Gao P X, Wang Z L 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 12653

[20] Lao J Y, Ren Z F 2002 *Nano Lett.* **2** 1287

Bicrystalline zinc oxide nanocombs^{*}

Huang Yun-Hua¹⁾ Zhang Yue^{1,2)†} Bai Xue-Dong³⁾ He Jian¹⁾ Liu Juan¹⁾ Zhang Xiao-Mei¹⁾

1) (*Department of Materials Physics , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 ,China*)

2) (*State Specialistic Laboratory on Solid Electrolytes and Metallurgical Testing Techniques , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 ,China*)

3) (*State Key Laboratory for Surface Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 ,China*)

(Received 28 June 2005 ; revised manuscript received 15 August 2005)

Abstract

Bicrystalline ZnO nanocombs have been prepared by zinc powder evaporation process at 650°C. The structure of bicrystalline ZnO nanocombs was characterized by XRD, HTEM, SAD, etc., which indicate that the as-synthesized sample is composed of two crystals that form a twin structure parallel to the $(1\bar{1}3)$ plane with the growth direction of the branching nanowires and the main stems closely parallel to 0001 and $0\bar{1}10$, respectively. Due to the unique twin structures, both sides of the main stems could be Zn-terminated ZnO(0001) polar surfaces, which are chemically active. Therefore the aligned branching nanowires can be grown from both sides of the main stems, which is consistent with the structure of the bicrystalline nanomaterials we have obtained. The growth of bicrystalline ZnO nanocombs bears direct evidence to the polar-surface dominated growth mechanism of the ZnO nanomaterials.

Keywords : ZnO, nanocombs, bicrystalline, polar-surface dominated growth

PACC : 8110B, 6146, 6870

^{*} Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (Grant No. 50325209), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50232030, 50572005), and the Key Project of Chinese Ministry of Education (Grant No. 104022).

[†] E-mail : yuezhang@pgschl.ustb.edu.cn