

文章编号: 1004-0609(2005)03-0423-06

四针状氧化锌晶须的生长机理^①

陈艺锋¹, 唐谟堂², 杨声海²

(1. 湖南冶金职业技术学院 冶金系, 株洲 412000;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 用“时间标尺”实验法测定了 T-ZnO 晶须在不同生长时期的生长速率, 用扫描电镜观察分析了不同条件下晶须的生长形貌。结果表明: T-ZnO 晶须的结晶作用是气-液-固(VLS)方式, 晶须生长受螺旋生长机理控制; 锌蒸气中产生凝聚生长的锌液滴是制备 T-ZnO 晶须的关键, 锌从液滴内向外扩散在晶须的端面产生生长台阶, 随着液滴内的原子向外不断扩散, 针体部分就不断地伸长生长, 当液滴内的原子全部消耗尽时, 晶须便不再发生轴向生长; 气-固(VS)方式的作用主要是促进晶须棱面生长而使晶须变粗, 对轴向生长几乎没有影响。

关键词: T-ZnO 晶须; 生长速度; 气-液-固生长; 气-固生长

中图分类号: TG 172; TB 323

文献标识码: A

Growth mechanism of tetrapod ZnO whiskers

CHEN Yifeng¹, TANG Mo-tang², YANG Sheng-hai²

(1. Department of Metallurgy, Hunan Metallurgical and Polytechnical Institute,
Zhuzhou 412000, China;

2. School of Metallurgical Science and Technology, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: The growth rate at different growth stages of tetrapod ZnO was determined by the “time mark” experiments and the morphologies formed under different conditions were examined by scanning electronic microscope. The results show that the growth rate of tetrapod ZnO is controlled by spiral growth and its crystallization is via VLS model. The condensation of tiny zinc droplets in zinc vapor is the key factor of the formation of tetrapod ZnO. The growth steps are formed on the terminated faces as zinc diffuses outwards and the elongation of whiskers continues until zinc inside the droplets is depleted. VS crystallization, which has little effect on the elongation growth, takes place on side faces of the whiskers and consequently makes the whiskers radius increase.

Key words: tetrapod ZnO whisker; growth rate; vapor-liquid-solid growth; vapor-solid growth

锌蒸气的氧化动力学研究已经揭示: 在一定的氧化条件下, 锌蒸气中存在凝聚生长的锌液滴与气态锌原子的动态平衡, 由此导致了不同形貌的晶体^[1, 2]。但是, 要探明四针状氧化锌(T-ZnO)的生长机理, 还需在此基础上作进一步的研究。

目前 T-ZnO 生长机理的研究主要是从晶体生成学和几何晶体学方面展开的, 结论尚有很多争

议^[3-9], 至于从生长速度方面对其机理进行的研究, 尚未见有报道。从理论上可推导: 晶须按 VS 生长时, 生长速度受原子沿晶须表面向晶须顶端的扩散控制, 其生长速度恒定不变; 按 VLS 生长时, 固相与液相之间的 Gibbs-Thomson 效应对晶须的生长速度起控制作用, 其生长速度服从 $v^{1/n} - 1/d$ 直线的规律^[10, 11]。本文作者从研究晶须的气相生长速

① 收稿日期: 2004-06-24; 修订日期: 2005-01-14

作者简介: 陈艺锋(1963-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 陈艺锋, 副教授; 电话: 0731-8830470; E-mail: yefengc63@sina.com

度问题入手, 结合已有的工作, 对 T-ZnO 晶须的生长机理作了进一步的探讨。

1 实验

晶须生长时, 要确定晶须“开始生长的时刻”是很困难的, 因为无法知道它真正开始生长的时刻。本实验设想在一定的温度和气氛条件下生长 ZnO 晶须时, 如果突然中止氧的通入, 晶须的生长将停止, 隔一定的时间后, 又通入与氧气中断前相等的氧流量, 晶须又将继续生长, 如此反复, 其结果是晶须表面将留下周期性的痕迹, 如同竹节一样。将第一个痕迹除外, 通过测量第一个痕迹以外的每个周期长度, 就可以得知晶须在生长期的生长速度, 这里把这种方法称为“时间标尺”法。

实验装置与设备见文献[2] 。

2 结果及讨论

2.1 晶须的生长速度

图 1 所示为晶须表面留下的“时间标尺”, 用 SEM 扫描测得晶须上痕迹的长度, 可得到晶须的

轴向生长速度 v_1 和 v_2 。由于未见到采用此种方法来测定晶须生长速度的数据, 为了便于比较, 把其他研究者所制备的晶须按长度和总的反应时间折算成晶须轴向生长的表观速度 v_a , 列于表 1。

由表 1 可知, 用“时间标尺”法测定的平均数据比表观生长速度稍大, 可能更客观地反映了晶须的生长速度, 但表 1 列出的表观生长速度实验数据基本吻合。

从图 1 和表 1 可以看到, 晶须的直径大, 生长速度则快, 而晶须越到尖端, 其直径越小, 也就是说生长速度越慢, 即 $v_1 > v_2$ 。显然, 这个现象与晶须按 VS 方式生长时, 其生长速度不变的规律不符合。为了进一步说明问题, 采用空气为氧化气氛, 反应 15 min 后得到尺寸相差较大的四针体(见图 1 (c)), 对其进行统计处理, 结果列于表 2。Kitano 等^[3, 4] 也对空气条件下生长的晶须的中心体边长和针体长度作过统计分析, 数据列于表 3。

比较表 2 和 3 可知, 它们都有相似的规律: 较大的晶核上可生长出较长的针状体, 或者说较大的晶须生长速度较快, 反之亦然。根据反应时间和晶须的尺寸, 将表 2 和表 3 的数据进行处理, 作生长速度与直径的关系(图 2) 。

由图 2 可知, $v_a^{1/2} - 1/d$ 呈良好的线性关系, 表

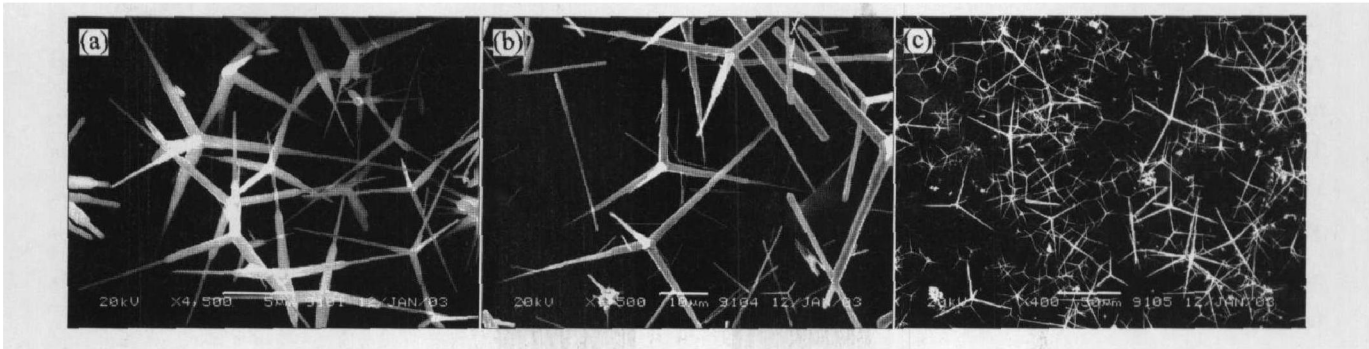


图 1 晶须上的时间标记

Fig. 1 Time marks on whiskers

(a) —Whisker with two marks; (b) —Whisker with three marks; (c) —Nonuniform whiskers

表 1 不同实验条件下晶须的生长速度

Table 1 Whiskers growth rate at different conditions

Experiment No.	Temperature/℃	Atmosphere	$v_1/(\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	$v_2/(\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	Mean of $v_1, v_2/(\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	$v_a/(\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	Source
1	950	12% O ₂	7.5		7.5	5.95	Experiment
2	950	8% O ₂	7.5	5.2	7.3	5.85	Experiment
3	950	Air					Experiment
4	920	Air				5.75	Refs. [3, 4]
5	500 ~ 800	Air				6.29	Ref. [12]

表 2 实验确定的晶须长度和对应的直径统计

Table 2 Statistic of whiskers diameters and corresponding length by experiments

Diameter/ μm	Length/ μm
1.8	20
2.5	45
3.2	65
3.5	70
4.0	80
4.5	90
5.0	110

表 3 文献[3, 4] 中晶须长度和对应的直径统计

Table 3 Statistic of diameters and corresponding length from Refs. [3, 4]

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Atmosphere	Time/ min	Diameter/ μm	Length/ μm
920	Air	20	1.5	40
			2.5	70
			3.5	80
			4.5	100

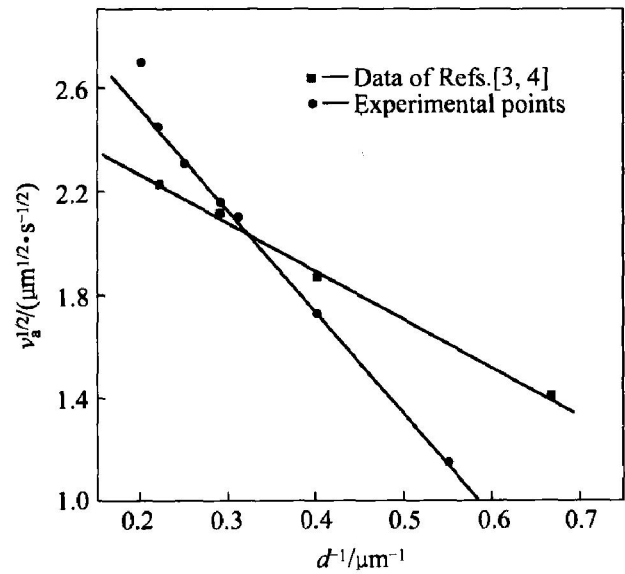


图 2 晶须生长速度与直径的关系

Fig. 2 Relationship between growth rate and whisker radius

明 T-ZnO 晶须是按 VLS 方式生长的。其实，锌蒸气氧化动力学研究的结果也预示了晶须按VLS方式生长，因为在此氧化条件下，锌蒸气中存在凝聚生长的锌液滴与气态锌原子两个不同的锌物种^[2]。那么，有必要研究锌液滴和气态锌原子在 T-ZnO 晶须的生长中各自起到的作用。

2.2 锌液滴在晶须生长过程中的作用

根据热力学计算^[13]，现在一般认为在晶体的生长过程中，质点是以二维晶核(即单个原子或分子厚的质点层)的形式呈孤岛状(原子岛)沉积到晶体表面上去的。当这些孤岛满足一定的临界尺寸和岛密度时，就可以稳定存在，并由此而形成凹角位置，使质点得以继续堆积^[14, 15]。可以认为，当气相中的氧被锌蒸气中的“液滴”吸附时，也是在液滴表面形成分散的孤岛，使液滴成为表面有氧化膜包覆而内部仍是液态锌的“颗粒”，这些最先形成的孤岛可能就按照氧化锌的结晶习性凝聚成超晶格的六方形状，晶须就是以此为基础生长的。内部的锌原子不断向外扩散，并且，由于晶体择优取向所需的能量较低，Zn 向外扩散最易沿着晶粒边界和内部极轴的+ c 方向发展，使 ZnO 晶体沿传质方向的轴向生长速度快于径向的扩展速度，这就是它生长为六方柱状晶的原因(如图 3 所示)。液相的形成在 VLS 生长机制中起着非常关键的作用，液相降低了气-液相和液-固相表面反应的活化能，但前者的作用更强，所以，晶须的生长过程是液-固反应速度所控制^[11]。锌蒸气氧化动力学研究表明^[2]，T-ZnO 晶须的氧化过程是由扩散步骤所控制，即由液相向固相的传质过程所控制，这一点也体现了晶须 VLS 生长的特点，这与生长速度的分析结果是一致的。

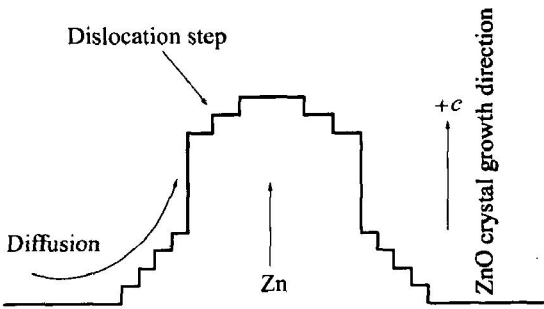


图 3 晶须根部生长示意图

Fig. 3 Scheme of steps at whisker root at different growth stages

对上述 T-ZnO 晶须生长过程的分析，还可以从下列实验现象得到佐证。图 4 所示为正处于生长时的 T-ZnO，可以清楚地看出针状体是从中心体内部向外伸展，而中心体的表面凹凸不平，表明本身仍未发育完全，说明 T-ZnO 在成核时就构成了四针状结构，然后再发育长大。显然，这种生长方式符合上述分析。能谱分析(EDX)表明，T-ZnO 针体部分和中心体的摩尔组分是不同的，如图 4 所示的处于生长发育中的 T-ZnO，针体部分和中心体的组

分 分 别 是 67.54% Zn-32.46% O 和 79.28% Zn-20.72% O(摩尔分数), 表明中心体的锌浓度比针体部分的锌浓度大得多, 正是这种浓度差在扩散过程中充当了驱动力, 但这种区别随着 T-ZnO 生长发育的完成而减小, 最后两者都趋向于 ZnO 的化学计量比。

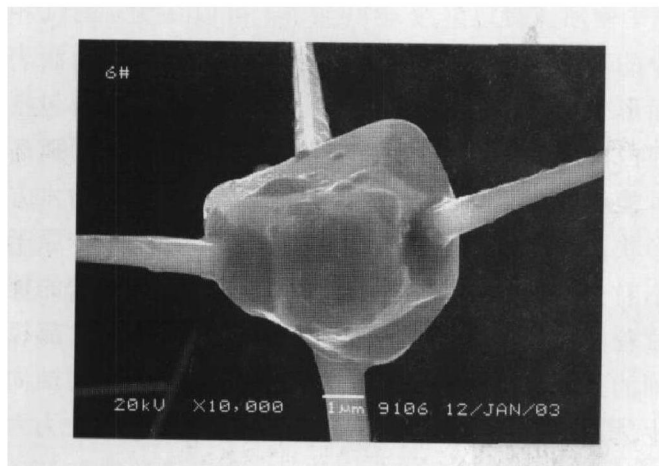


图 4 正在生长中的晶须

Fig. 4 Developing tetrapod ZnO

锌原子向外扩散还在晶须的端面产生生长台阶, 这种推测也可由图 5 的 SEM 照片得到证明。图 5(a) 显示了锌原子扩散在端面产生的生长台阶,

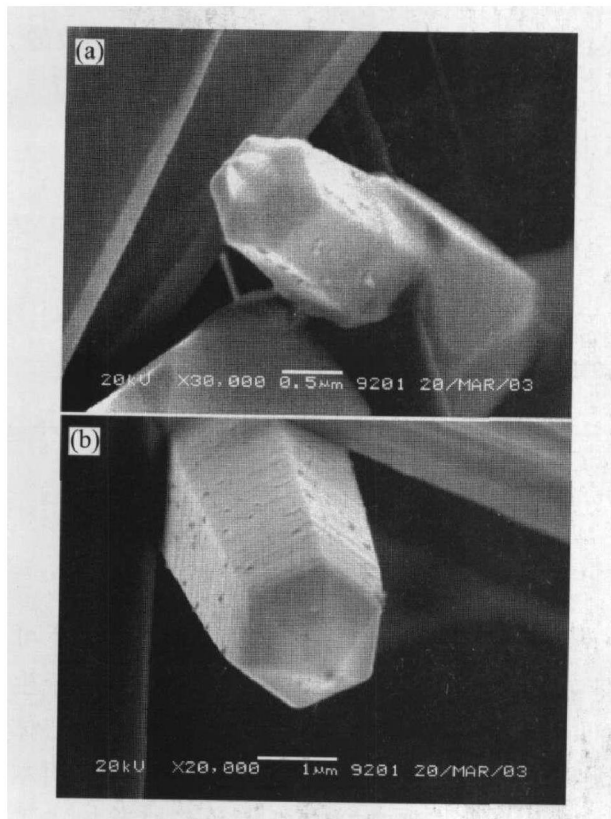


图 5 晶须生长端面的生长台阶

Fig. 5 Growth steps at whisker termination face

(a) —Emergence of growth step;

(b) —Disappearance of growth step

而图 5(b) 则显示表面扩散使生长台阶减小。随着锌液滴内的原子向外不断扩散, 针体部分就不断地伸长生长, 当液滴内的原子全部消耗尽时, 晶须便不再轴向生长, 由液滴氧化成针状体的过程到此为止。这样, T-ZnO 晶须的直径由根部至尖端逐步变细, 而单针状晶须的直径却是恒定的现象, 也可以得到合理的解释, 也就不难理解针体长度与中心体的大小成比例以及针体都有一定的长度的实验事实。

由此可见, 尽管从表面上看, “液滴”的位置在晶须的根部, 而不像一般 VLS 生长情况下, “液滴”位于晶须顶端, 但是, VLS 机制的特征在 T-ZnO 的生长过程中都有充分的体现, 据此, 有理由可以判断 T-ZnO 的生长属于 VLS 机制, 或者更形象化地说是“VSL”机制生长, 即气相和液相同时向晶相进行传质, 只是液相所起的作用要远大于气相。因此, 在这种生长方式中, 不可能观察到晶须顶点有珠状液相冷凝物, 但珠状物并不是在所有 VLS 生长方式中都能观察到的^[16, 17], 因为在晶须的生长过程中, 这些“液滴”经常会从晶须顶部跌落而消失^[10]。

2.3 气态原子在晶须生长过程中的作用

气态锌原子与 O₂ 的反应十分迅速^[18], 因此, 系统中仍存在气态分子向晶须的直接沉积, 即按 VS 方式生长, 但其作用主要是促使晶须棱面的生长, 使晶须变粗, 但对轴向生长的作用却是微乎其微, 几乎可忽略。

晶须的二次生长即晶须各个侧向晶面(棱面)的生长发育, 尽管在晶面上主要发生原子向晶须端点的扩散, 但侧向各晶面在适宜的条件下也会生长发育, 使晶须变粗。一般都认为在晶须的扩散生长方式中, 晶须的各棱面都是光滑面, 只能以二维成核方式生长, 二维成核最容易发生在晶须的哪个部位, 取决于晶须棱面吸附层内原子过饱和度 S 的分布状态, Blakely 和 Jackson 对此进行了研究, 确定了以下关系式成立^[19]:

$$S = \frac{n}{n_0} = \frac{J}{J_0} \left| 1 - \frac{1}{\text{ch}(L/\lambda)} \right| \quad (1)$$

式中 J 为气相中原子入射表面的流量; n 为晶须表面任意一点的吸附原子浓度, cm^{-2} ; n_0 为原子的平衡吸收浓度(与饱和蒸气平衡时原子的吸收密度); L 为晶须的长度; λ 为吸附原子在解吸之前的迁移距离。

由式(1)可见, 晶须根部的过饱和度 S 最大,

并且晶须越长, 晶须根部的过饱和度也越大, 即是晶须表面最容易发生二维成核的部位。原因是在晶须的根部, 吸附层内的原子可迅速进入晶格位置, 其速度大于在其他部位的速度, 另外, 晶须根部形成的角度也有利于加强这种作用。气相分子不断在晶须的根部沉积并沿晶须表面向尖端扩散, 但是, 当体系的过饱和度过高时, 这种表面的迁移将会完全阻隔, 使气相沉积主要集中在根部^[19]。晶须根部吸附层内原子过饱和度最大的实验证明是晶须根部经常出现圆锥状的台阶, 图 6 所示为实验得到的不同的晶须根部出现的台阶。从图 6(a) 至图 6(f) 的饱和度是逐渐升高的, 显然, 在不同条件下, 这种生长台阶的形式不同, 随着饱和度的升高, 质点在根部的堆积也逐渐增厚, 定向排列变差。由此可见,

VS 方式生长的作用主要是促使晶须棱面生长而使晶须变粗, 对轴向生长几乎没有影响。

3 结论

T-ZnO 晶须的生长速度服从 $v^{1/n} - 1/d$ 直线规律, 表明晶须的结晶作用方式是 VLS 方式, 晶须生长受螺旋生长机理控制, VS 方式的作用甚微。锌蒸气中同时存在的气态锌原子和凝聚生长的锌液滴两个不同物种在晶须生长过程中有不同的作用。锌从液滴向外扩散在晶须的端面产生生长台阶, 随着锌液滴内的原子向外不断扩散, 针体部分就不断地伸长生长, 当液滴内的原子全部消耗尽时, 晶须便

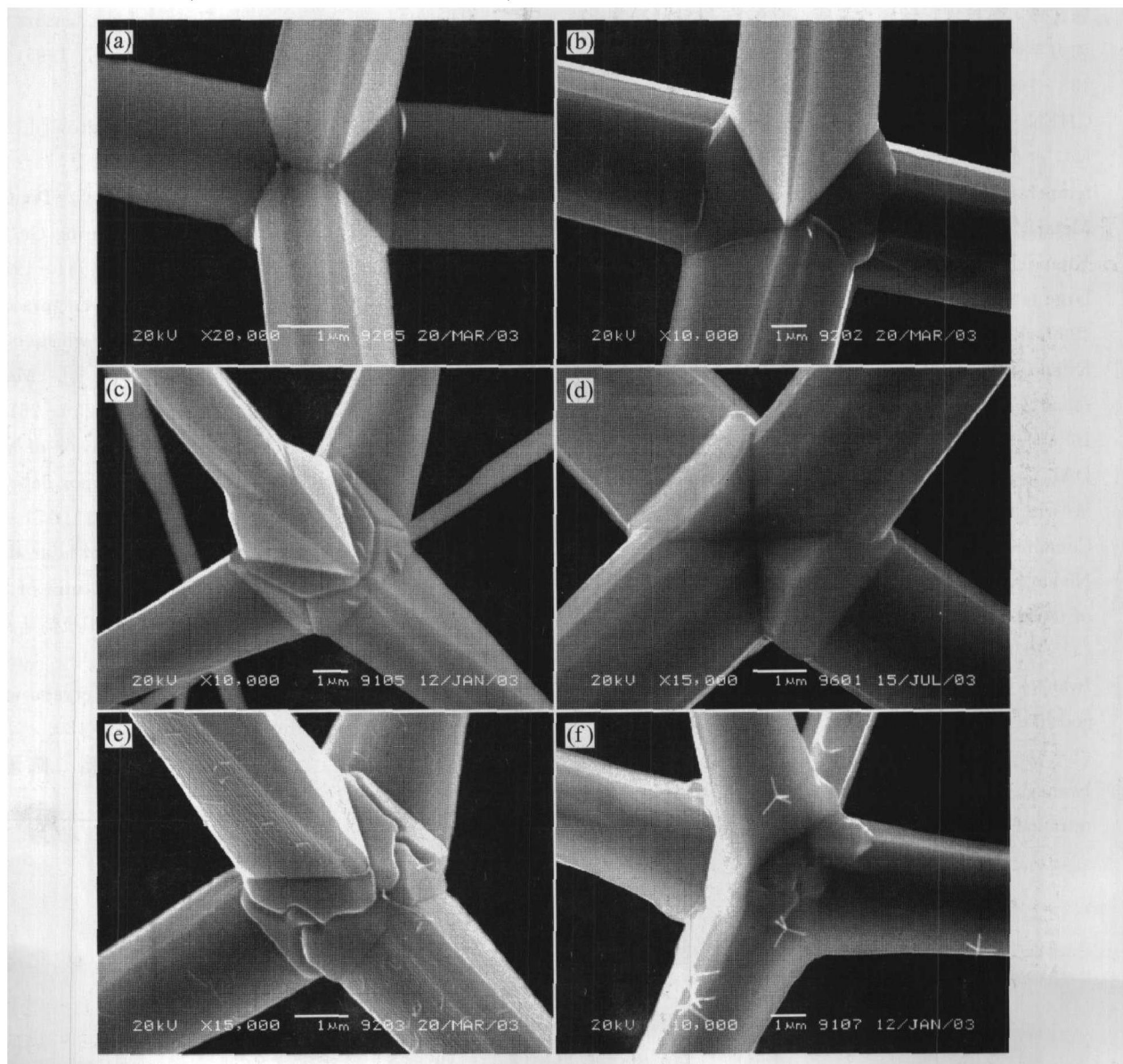


图 6 不同饱和状态下晶须根部出现的生长台阶

Fig. 6 Growth steps at root of whisker under different supersaturations

不再轴向生长, 由液滴氧化成针状体的过程到此为止。尽管此时仍存在气态分子的直接沉积, 即按 VS 方式生长, 但其作用主要是促使晶须棱面生长, 使晶须变粗, 对轴向生长的作用却微乎其微, 几乎可忽略, 因此, 晶须的长度尺寸基本上保持不变。

REFERENCES

- [1] 陈艺锋, 唐谟堂, 张保平, 等. 气相氧化法制备氧化锌的结晶形貌[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(3): 504 - 508.
CHEN Yifeng, TANG Motang, ZHANG Baoping, et al. Crystal morphologies of ZnO obtained by oxidizing zinc vapor[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(3): 504 - 508.
- [2] 陈艺锋, 彭长宏, 杨声海, 等. 锌蒸气高温气相氧化动力学研究[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 133 - 140.
CHEN Yefeng, PENG Changhong, YANG Shenghai, et al. Kinetics of oxidizing zinc vapor at elevated temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 133 - 140.
- [3] Kitano M, Hamabe T, Maeda S, et al. Growth of large tetrapod ZnO crystals(1)[J]. J Crystal Growth, 1990, 102(4): 965 - 973.
- [4] Kitano M, Hamabe T, Maeda S. Growth of large tetrapod ZnO crystals(2)[J]. J Crystal Growth, 1991, 108(1-2): 277 - 284.
- [5] DAI Ying, ZHANG Yue, WANG Zhonglin. The octartwin teraleg ZnO nanostructures[J]. Solid State Communication, 2003, 126(11): 629 - 633.
- [6] Nishio K, Isshiki T. Structure and growth mechanism of tetrapod-like ZnO particles[J]. Phil Mag, 1997, 76(4): 889 - 904.
- [7] Iwanaga H, Fujii M, Takeuchi S. Structure of tetrapod-like ZnO crystals[J]. J Crystal Growth, 1993, 128(1-2): 1095 - 1098.
- [8] Iwanaga H, Fujii M, Takeuchi S. Growth model of tetrapod-like zinc oxide particles[J]. J Crystal Growth, 1993, 134(3-4): 275 - 280.
- [9] Iwanaga H, Fujii M, Takeuchi S. Inter-leg angles in tetrapod ZnO particles[J]. J Crystal Growth, 1998, 183(1-2): 190 - 195.
- [10] Givargizov E I. Highly Anisotropic Crystals[M]. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company, 1987. 130 - 136.
- [11] Bolshakova I, Moskovets T, Ostrovskii I, et al. Modeling of InSb and InAs whiskers growth[J]. Computational Material Science, 1998, 10(1-4): 38 - 41.
- [12] ZHOU Zuowan, DENG Hai, YI Jing, et al. A new method for preparation of zinc oxide whiskers[J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(10/11): 1563 - 1567.
- [13] Gergintschew Z, FBrster H, Kositza J, et al. Two-dimensional numerical simulation of gas sensors semiconductor[J]. Sensors and Actuators B, 1995, 26(1-3): 170 - 173.
- [14] Thornton G. Watching nanoparticles grow[J]. Science, 2003, 300: 1378 - 1379.
- [15] Ross F M, Tromp R M, Reuter M C. Transition states between pyramids and domes during Ge/Si island growth[J]. Science, 1999, 286: 1931 - 1934.
- [16] Leu I C, LU Yang-ming, Hon M H. Factors determining the diameter of silicon carbide whiskers prepared by chemical vapor deposition[J]. Material Chemistry and Physics, 1998, 56(3): 256 - 261.
- [17] Leu I C, Hon M H. Nucleation behavior of silicon carbide whiskers grown by chemical vapor deposition[J]. J Crystal Growth, 2002, 236(1-3): 171 - 175.
- [18] Chertihin G V, Andrews L. Reaction of laser-ablated Zn and Cd atoms with O₂: infrared spectra of ZnO, OZnO, CdO and OCdO in solid argon[J]. J Chem Phys, 1997, 106(9): 3457 - 3465.
- [19] Blakely J M, Jackson K A. Growth of crystal whiskers[J]. J Chem Phys, 1962, 37: 428 - 430.

(编辑 陈爱华)