

文章编号: 1004-0609(2004)03-0504-05

气相氧化法制备氧化锌的结晶形貌^①

陈艺锋, 唐谟堂, 张保平, 杨声海

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究了锌蒸气高温气相氧化条件对氧化锌结晶形貌的影响结果。结果表明: 气相氧化法制备的氧化锌有无定形、颗粒状、单针状、四针状、多针状等 5 种典型的结晶形貌; 这些结晶形貌与原料锌粉的粒度及表面状态没有直接联系, 但都强烈地依赖于锌蒸气氧化时的物理化学环境; 在不同的氧分压下, 锌蒸气具有不同的氧化行为, 由此导致了不同形貌的氧化锌结晶; 通过改变制备条件可以有效地调控氧化锌的结晶形貌。

关键词: 气相氧化; 氧化行为; 氧化锌; 结晶形貌

中图分类号: TB 323

文献标识码: A

Crystal morphologies of ZnO obtained by oxidizing zinc vapor

CHEN Yifeng, TANG Motang, ZHANG Baoping, YANG Shenghai

(College of Metallurgical Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of conditions of oxidizing zinc vapor at high temperature on the crystal morphologies of ZnO were investigated. The results show that there are five typical morphologies: amorphous, granular, needle, tetrapod and multipod-like ZnO, depending on the physical chemical conditions of oxidizing zinc vapor and having no direct relations with particle size and surface conditions of zinc powders, the raw materials. The behavior of oxidizing zinc vapor varies with the oxygen partial pressure, which leads to producing ZnO crystals of different morphologies that can be controlled by the change of preparing conditions.

Key words: vapor oxidizing; oxidization behavior; ZnO; crystal morphology

氧化锌晶须具有优良的光电、光敏、压电、压敏等方面的性能, 可以赋予复合材料某些特别的物理性能以满足特殊的需要, 因而被广泛应用于各种功能材料^[1-4]。高温气相氧化法是制备氧化锌晶须的主要手段, 采用该法已制备出单针状、四针状和多针状等不同形貌的氧化锌晶须^[5-12]。但是, 所有这些工作都局限在对某一种形貌的研究上, 实验方法和条件也不尽相同, 至今尚未总结出高温气相氧化条件对氧化锌形貌的影响规律。而氧化锌的粒度和形貌对其性质和应用有决定性的影响, 如何实现对其形貌进行有效的控制一直是相关研究的热点^[1, 13, 14]。

在以往的研究中, 人们都是采用高纯锌粉为原

料(纯度 $\geq 99.8\%$ 、粒度 $\leq 76 \mu\text{m}$), 有时是将高纯锌粉预先进行表面处理。一些研究人员认为, 原料锌粉表面的裂纹或凹坑对 ZnO 的成核与生长有决定性的作用, 即高温气相氧化法制备的 ZnO 的结晶形貌与原料锌粉的表面状态及粒度有关^[8, 13]。本文作者采用工业锌粉和热镀锌渣为原料, 系统研究了高温气相氧化条件对 ZnO 结晶形貌的影响和形貌的变化规律, 得出了 ZnO 的结晶形貌强烈地依赖于锌蒸气氧化时的物理化学环境, 而与原料锌粉的粒度及表面状态没有直接联系的新结论, 并研究了锌蒸气氧化行为对 ZnO 晶体生长的影响。为高温气相氧化条件下 ZnO 的形貌控制以及深入研究 ZnO 晶体的成核和生长机理, 提供了一定的依据。

① 收稿日期: 2003-06-20; 修订日期: 2003-10-21

作者简介: 陈艺锋(1963-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 陈艺锋, 电话: 0731-8832691, 0731-8830470; E-mail: yefengC@sina.com

1 实验

以工业级纯锌粉为原料(长沙锌厂),其粒度 $\leq 76\text{ }\mu\text{m}$,化学成分见表 1。将上述纯锌粉直接作为试料,称 A 粉;将在 30℃去离子水中搅拌并经 24 h、48 h 陈化处理的锌粉分别称为 B 粉、C 粉。经检测,A、B、C 三种原料的氧化锌含量分别为 1.6%、8.0% 和 13.2%,表明原料锌粉的氧化膜具有不同的厚度。另外,将工业热镀锌渣破碎直接作为 D 料,粒度为微米到毫米级,锌渣堆密度为 6.85~7.46 g/cm³,熔化温度约 700℃,断面似金属锌,但晶粒粗大且有夹渣,成分基本均匀,化学成分见表 2。

高温氧化设备采用管式高温炉,(炉管尺寸 d 100 mm $\times$ 1 370 mm,高温段长 840 mm,加热元件硅钼棒 GM-1800 型,规格 300 mm $\times$ 180 mm $\times$ 6 mm $\times$ 40 mm)。产物表征用 JSM-5600LV 冷场发射扫描电镜(日本电子)、X 射线能谱仪 Vantage 4105(Noran)、CuK α 转靶 X 射线衍射仪 D/max-rA(日本理学)、真空型等离子体光谱仪 ICP-AES(Baird

PS-6)。
基于锌的蒸气压与温度的关系和目前高温气相法制备氧化锌单晶的温度范围,炉温控制在 750~1 100℃^[5-13],但氧气流量与气体总流量在较大区域内变化,超出了以前实验研究的控制范围。炉温升高到预定温度,将放有一定量的 A、B、C、D 原料的反应器分别推入炉内,同时通入氧气和氮气,气体压力保持 0.2 MPa,流量控制在 N₂ 120~280 L $\cdot$ h⁻¹;O₂ 1~60 L $\cdot$ h⁻¹范围,氧化反应时间 20~30 min。

2 结果与讨论

2.1 氧化锌的结晶形貌

实验表明,A、B、C、D 四种原料除开始氧化温度略有差别外,其氧化过程没有明显的区别,它们气化氧化生成的氧化锌都表现出 5 种典型的形貌,分别是:无定形、颗粒状、单针状^[5,6]、四针状^[8-10]、多针状^[13],它们的扫描电镜形貌见图 1(a)~(e)。

表 1 锌粉杂质含量

Table 1 Impurities content of zinc powders(10⁻⁴%)

Pb	Cd	Fe	Ca	Mg	Mn	Ni	Si	As	S	P
1 118.7	1 896.9	666.8	600.2	44.6	101.9	0.1	1 456	1 021	2 293	7.9

表 2 锌渣化学成分

Table 2 Compositions of waste zinc(%)

Specimen	Zn	Fe	Pb	As	Sb	Cu	Co	Ni	In
1	93.7	4.22	0.57	0.005 0	0.027	0.015	0.003 1	0.004 7	0.091
2	94.33	4.91	0.038	0.002 5	0.003 1	0.012	0.013	0.051	-

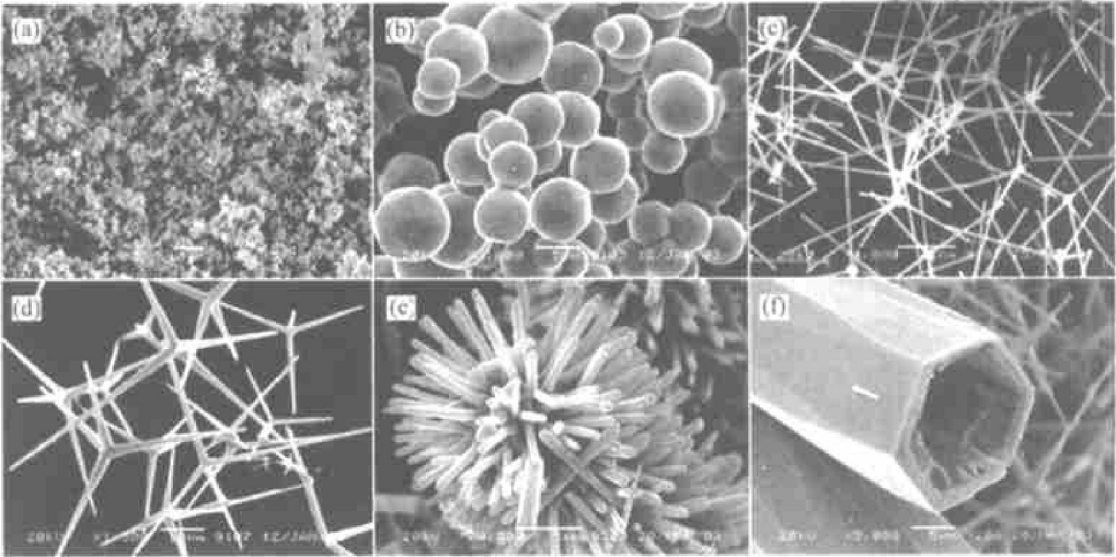


图 1 ZnO 的结晶形貌

Fig. 1 Morphologies of ZnO
(a) —Amorphous; (b) —Granular; (c) —Needle; (d) —Tetrapod; (e) —Multipod; (f) —Hollow prism

这 5 种形貌被称之为典型是因为在一定的条件下, 它们具有极好的实验重复性, 只要制备条件不变, 产物基本保持单一的形貌, 且尺寸基本均匀。颗粒状的粒径为 4~8 μm ; 单针状直径 250~300 nm、长约 60~180 μm ; 四针状的中心体边长 5~6 μm 、针状体长 70~130 μm ; 多针状的中心体直径为 10~15 μm , 针状体长 60~100 μm 。值得注意的是, 多针状的中心体比四针状的中心体要大 2~3 倍, 这一现象在其他的研究中也观察到^[13]。产物的 XRD 分析结果(图 2)表明, 颗粒状、单针状、四针状、多针状等形貌的氧化锌为结晶完整的六方纤锌矿结构。

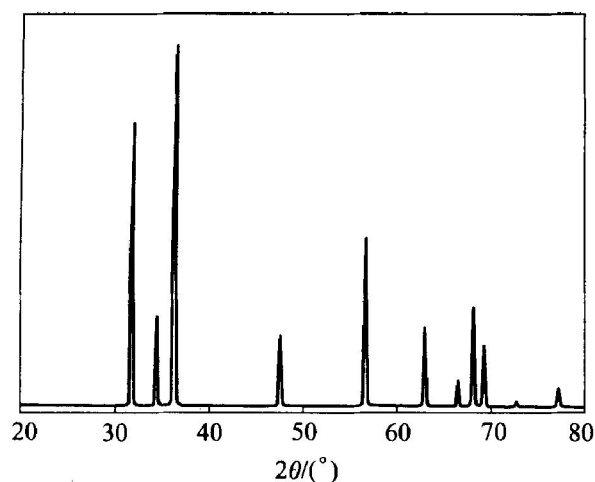


图 2 ZnO 晶体的 XRD 谱
Fig. 2 XRD pattern of ZnO

除上述 5 种典型的形貌外, 还有针簇状、片状、空心状(图 1(f))等不同形态的氧化锌结晶体, 但实验的重复性很差, 可看作是实验条件波动时偶然出现的产物, 其成核和生长可能有某些不确定因素的作用, 在此暂不作讨论。

2.2 结晶形貌与制备条件的关系

实验表明, 尽管 A、B、C、D 4 种原料的成分和表面状态各不同, 反应开始温度有 ± 20 $^{\circ}\text{C}$ 左右的区别, 但在一定气相成分下, 它们氧化得到不同结晶形貌氧化锌的温度区间基本相同。这表明氧化锌的结晶形貌完全取决于制备条件, 即由晶体生长时的物理化学条件所决定, 受反应温度、氧分压和气体总流量等参数的控制。同时, 这也表明氧化锌的结晶形貌与原料锌粉的粒度及表面状态没有直接联系。表 3 是气体总流量保持 260 L/h, 氧化锌结晶形貌随温度、氧分压的变化规律。

从表 3 可看出: 无定形、颗粒状、单针状这 3 种形貌在整个温度范围内都能得到, 而四针状、多针状只能在一定的温度区间内才能出现。当温度由 750 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 氧化锌的结晶形貌随氧分压的变化规律是: 高氧分压下, 无定形 $\rightarrow$ 颗粒状 $\rightarrow$ 单针状 $\rightarrow$ 颗粒状 $\rightarrow$ 无定形; 中等氧分压下, 无定形 $\rightarrow$ 颗粒状 $\rightarrow$ 单针状 $\rightarrow$ 四针状 $\rightarrow$ 单针状 $\rightarrow$ 颗粒状 $\rightarrow$ 无定形; 低氧分压下, 无定形 $\rightarrow$ 颗粒状 $\rightarrow$ 单针状 $\rightarrow$ 多针状 $\rightarrow$ 单针状 $\rightarrow$ 颗粒状 $\rightarrow$ 无定形。一个非常有趣的现象是, 对于一定的氧分压, 随着制备温度的由低到高, 这些不同的形貌似乎是在循环变化。

当固定氧分压时, 在任一温度下气体总流量都存在一个极限值, 流量一旦超过这个极限, 就只能得到无定形的氧化锌。表 4 是氧含量为 5% 时, 实验测得的与温度对应的最大流量值。从表 4 可看出, 随着温度的升高, 总流量的极限值有逐步降低的趋势, 但不是线性的关系, 可以认为这一极限值受炉内气体流速、锌蒸气蒸发速度及锌蒸气的氧化行为等因素的共同制约。这些将在下节中进行讨论。

表 3 ZnO 的结晶形貌

Table 3 Morphologies of ZnO (Total gas flow rate 260 L/h)

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Morphologies of ZnO at different O_2 contents		
	$\varphi(\text{O}_2) \leq 8\%$	$\varphi(\text{O}_2) = 8\% - 15\%$	$\varphi(\text{O}_2) = 15\% - 21\%$
780	Amorphous	Amorphous	Amorphous
800	Granular+ Needle	Granular+ Needle	Amorphous
850	Mutipod+ Tetrapod	Tetrapod	Granular+ Needle
900	Mutipod	Tetrapod	Granular+ Needle
950	Mutipod	Tetrapod	Granular+ Needle
1 000	Needle	Needle	Needle
1 050	Granular+ Needle	Granular	Granular
1 100	Amorphous	Amorphous	Amorphous

表 4 与温度对应的最大气体总流量值(氧含量 5%)

Table 4 Maximum total gas flow rate								
Temperature/ ℃	780	800	850	900	950	1 000	1 050	1 100
Total flow rate/(L·h ⁻¹)	320	320	310	300	290	280	280	270

2.3 生长机理

2.3.1 氧化锌的晶体结构与结晶习性

氧化锌的晶体结构属六方晶系的纤锌矿型(wurtzite), 晶格常数 $a=0.324\ 9\text{ nm}$, $c=0.520\ 5\text{ nm}$, $Z=2$, 晶格能 $4\ 040\text{ J/mol}$ 。在这种晶格中, Zn、O 原子各自按六方紧密堆积排列, 即 O 原子以六角密堆的方式排列, Zn 原子填入半数的四面体空隙中, 而八面体空隙则是全空的, 正负离子的配位数均为 4, Zn 原子与邻近的 4 个 O 原子构成配位四面体的基元结构—— $[\text{ZnO}_4]^{6-}$, 如图 3 所示。四面体以顶角相互连接, 沿 C 轴呈层状分布, 上下两层排列方位绕 C 轴旋转角度相差 60° , 四面体的 L^3 轴与 C 轴平行, 底面与负极面平行, 顶角指向正极面。Zn 原子不是位于两层 O 原子的中心点, 而是偏向靠近于 $+C$ 方向, 所以, Zn、O 原子在 C 轴的正、负方向分布不对称, 正极面(0001)是 Zn 原子面, 负极面(000 $\bar{1}$)是 O 原子面^[7, 8]。Zn、O 原子的不对称分布导致氧化锌晶体具有极性生长的特性, 所以, 氧化锌是典型的极性晶体, 即晶体沿 C 轴的正方向和负方向生长是其固有的习性。

2.3.2 锌蒸气的氧化行为

晶体的结晶形貌取决于晶体结构本身和生长时的物理化学环境。由于氧化锌晶体 C 轴两个端面上

原子排列不同, 这两个面在物理化学性质上有很大的差异。研究表明^[5, 6, 11, 12]: 当环境中 Zn 原子过量时, $+C$ 是主要生长方向; 如果 O 原子过剩, 则 $-C$ 是主要生长方向。一般说来, $+C$ 生长速度要远远大于 $-C$ 生长速度。

在实验制备的条件下, 从液态锌挥发出的锌蒸气在气相中存在很大的浓度梯度, 而浓度梯度与温度以及外压有关。挥发出的锌蒸气可分为 3 个区域^[14], 内部是高温高压的纯锌蒸气, 外部的氧原子不可能扩散到此区域, 在极短的时间内, 高温高压的纯锌蒸气以近似绝热膨胀的方式迅速喷散到中间低压区, 只有在这个区域, 外部扩散进来的氧原子才可能与锌原子相遇, 在不同的氧分压下, 锌蒸气具有不同的氧化行为。因此, 气流中的氧原子能否均匀扩散到锌蒸气内部, 将决定氧化锌的结晶形貌, 或者说晶体的生长取决于体系的过饱和度(包括锌蒸气分压和氧分压)。

当体系的氧分压较高时, 锌蒸气易与氧气相遇发生瞬间氧化, 生成极其细小的氧化锌微粒^[8], 此时, 体系中只有氧化锌微粒的凝聚生长。当环境中 Zn、O 原子相当时, C 轴两个端面都可能生长, 结晶形貌易表现出针状体; 如果进一步提高氧分压, 环境中就有大量 O 原子过剩, 尽管 $-C$ 是主要生长方向, 但由于生长速度太慢, 过量的 O 原子与锌蒸气反应生成的大量气态成核粒子不可能形成有序堆积, 故只能生成无定形的氧化锌。

当体系的氧分压较低时, 环境中大量 Zn 原子过剩, 体系中锌蒸气与惰性气体 N_2 分子发生碰撞而被冷却, 此时, 体系中的 Zn 原子将优先发生均匀成核的凝聚生长, 成为超细微粒。O 原子被吸附在 Zn 微粒的表面, 在锌微粒表面发生氧化锌的非均匀成核, 再通过扩散使锌微粒内部氧化, 这样, 氧化过程受到了很大的阻碍, 氧化速度远远小于高氧分压时的反应速度。通过对纳米级四针状氧化锌晶须的 EDX 分析表明, Zn、O 原子在针体部位和中心体的摩尔分数分别是 $69.46\text{Zn}-30.54\text{O}$ 和 $78.38\text{Zn}-21.62\text{O}$ ^[14], 证实了上述超细 Zn 微粒的存在。Zn 原子过剩有利于沿 $+C$ 方向生长, 由于 $+C$ 方向生长速度很快, 导致(0001)面消失, 使晶体生长成锥状体, 晶须是严重偏离平衡晶形的特殊生长形态^[12]。

通常情况下, 超细微粒的粒径随惰性气体分压的增大而增大, 或随蒸发温度的升高而增大, 但粒径的增大并不是单值的, 在一定的压力与温度下, 超细微粒的粒径存在一最大值, 其临界半径 r^* 由下式决定^[14]:

$$\frac{Lk_{\text{b}}r^*}{2q_{\text{v}}R} = 1/[T_{\text{s}}\ln(\rho_{\text{s}}\cdot T_{\text{s}})+1]$$

(1)

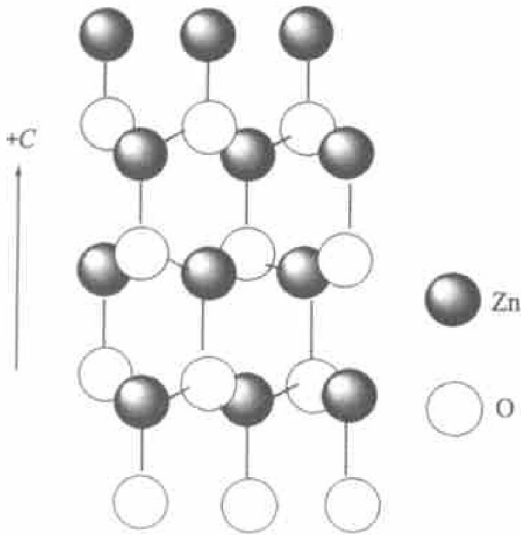


图 3 ZnO 的晶体结构
Fig. 3 Structure of ZnO

式中 $T_s = RT/L$, L 是熔化潜热; $\rho_s = \rho L/P_0$ 为锌蒸气的密度; P_0 是常数; k_b 是玻尔兹曼常数; R 是气体常数; σ 是单位界面能; v 是液态锌的摩尔体积; ρ 是固态锌的密度。

超细微粒粒径的大小将决定晶须的形貌: 氧分压较低时, 凝聚生长的超细微粒的粒径较小, 氧化后生成四针状氧化锌晶须; 进一步降低氧分压, 将使凝聚生长的超细微粒的粒径增大, 氧化后生成多针状氧化锌晶须, 这可能就是多针状的中心体比四针状的中心体要大 2~3 倍的原因。

2.3.3 气体总流量的影响

气体总流量与蒸发速度有关, 液态金属的最大真空蒸发速度 $N_{\max}$ 由下式决定^[15]:

$$N_{\max} = p / (2\pi RTM)^{1/2} \quad (2)$$

式中 p 是温度为 T 时的饱和蒸气压, M 为金属的原子量, R 为气体常数。

金属蒸发时, 降低氧在气相中的分压, 将使金属蒸发速度降低, 氧化反应区的位置升高, 使凝聚的锌微粒有充足的生长时间; 反之, 金属蒸发速度加快, 当达到 $N_{\max}$ 时, 氧化反应生成的氧化膜粘附在熔体表面上, 阻碍金属继续蒸发。由此可见, 通氧速度和锌的蒸发速度有一定的适配关系: 在其它条件一定时, 温度升高, 锌蒸气的蒸发速度增大, 因而锌分压也会随之增大, 采用适当降低氧气分压的办法, 可使锌的蒸发速度降到一个合适的值, 从而保证反应区有稳定的锌蒸气分压。

气体总流量通过与体系过饱和度的关系来影响氧化锌结晶形貌: 总流量过大, 使成核粒子浓度很低, 难以相互碰撞、吸附、进而定向生长; 总流量过小, 使过饱和度太高, 气态成核粒子将以分子团的形式吸附到晶核表面上, 形成片晶; 只有在适当的总流量时才有合适的过饱和度, 气态成核粒子将以单分子形式吸附到晶核表面, 形成有序吸附和扩散, 晶体才能定向均匀地生长。

3 结论

锌蒸气高温气相氧化生成的氧化锌有无定形、颗粒状、单针状、四针状、多针状等 5 种典型的结晶形貌。各种不同形貌氧化锌的成核和生长完全取决于锌蒸气氧化时的物理化学条件, 即由气相中的锌蒸气分压、氧分压和气体总流量决定, 而与原料锌粉的粒度以及原始表面状态没有直接的关系。在不同的氧分压下, 锌蒸气具有不同的氧化行为, 由此导致了不同形貌的氧化锌结晶, 通过改变制备条件可以对氧化锌的结晶形貌进行有效的调控。

REFERENCES

- [1] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices material[J]. Science and Engineering B, 2001, B80: 383 - 387.
- [2] Triboulet R. The scope of the ZnO growth[A]. Proceedings of SPIE[C]. The International Society for Optical Engineering, 2000, 4412: 1 - 2.
- [3] Reynolds D C, Look D C, Jogai B, et al. Optical properties of ZnO crystals containing internal strain[J]. J Luminescence 1999, 82: 173 - 176.
- [4] ZHOU Zuor-wan, PENG Wei-ming, KE Shao-ying. Tetrapod-shaped ZnO whisker and its composites[J]. J Materials Processing Technology, 1999, 89 - 90: 415 - 418.
- [5] HU J Q, MA X L, XIE Z Y, et al. Characterization of zinc oxide whiskers by thermal evaporation[J]. Chem Phy Let, 2001, 344: 97 - 100.
- [6] LI J Y, CHEN X L, LI H, et al. Fabrication of zinc oxide nanorods[J]. J Crystal Growth, 2001, 233: 5 - 7.
- [7] SUN Xiao-ming, DENG Zhao-xiang, LI Ya-dong. Self-organized growth of ZnO single crystal columns of array[J]. Material Chemistry and Physics, 2003, 80: 366 - 370.
- [8] Kitano M, Hamabe T, Maeda S, et al. Growth of large tetrapod ZnO crystals (1)[J]. J Crystal Growth, 1990, 102: 965 - 973.
- [9] Kitano M, Hamabe T, Maeda S. Growth of large tetrapod ZnO crystals (2)[J]. J Crystal Growth, 1991, 108: 277 - 284.
- [10] ZHOU Zuor-wan, DENG Hai, YI Jing, et al. A new method for preparation of ZnO whiskers[J]. Material Research Bulletin, 1999, 34(10 - 11): 1563 - 1567.
- [11] YUAN H J, XIE S S, LIU D F, et al. Characterization of zinc oxide crystal nanowires grown by thermal evaporation of ZnS powders[J]. Chem Phy Let, 2003, 371: 337 - 341.
- [12] Pas'ko P G, Kidyrov B I, et al. Influence of the vapor phase compositions and reagent flow on the growth mechanism and morphology of ZnO crystals[J]. J Crystal Growth, 1976, 36: 298 - 302.
- [13] SUN Xiao-ming, CHEN Xing, LI Ya-dong. Evaporation growth of multipod ZnO whiskers assisted by a Cu^{2+} etching technique[J]. J Crystal Growth, 2002, 244: 218 - 223.
- [14] WU Run, XIE Chang-sheng, XIA Hui, et al. The thermal physical formation of ZnO nanoparticles and their morphology[J]. J Crystal Growth, 2000, 217: 274 - 280.
- [15] 莫鼎成. 冶金反应动力学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987. 92.

MO Ding-cheng. Kinetics of Metallurgical Reaction [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987. 92.

(编辑 何学锋)