

# Growth Mechanism and Characterization of ZnO Radial Microspheres and Comb-Like Microbelts

Ting Wu\*, Yongjie Xu\*, Xinyu Li#, Jinrui Zhang, Yunsheng Chen, Dengshan Chen, Yuxu Ji

College of Science, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi  
Email: #lixinyu5260@163.com

Received: May 9<sup>th</sup>, 2017; accepted: May 24<sup>th</sup>, 2017; published: May 27<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

ZnO radial microspheres and comb-like microbelts were synthesized by Chemical Vapor Deposition (CVD). The synthesized ZnO products are hexagonal wurtzite structured. The formation of ZnO radial microspheres follows a two-step process: one is nucleation and another is growth. It is found that the formation of the sphere-shaped liquid Zn droplets before adding oxygen is a key factor to control the morphology of the ZnO radial microspheres. The formation of the comb-like microbelts follows the process: the microbelt is formed by a vapor-solid (VS) growth mechanism firstly, and then the nanobelts on one side are grown by a self-catalysis growth paralleling to the (0001) polar surface. Photoluminescence (PL) spectrum shows two typical emission peaks at ~390 nm and at ~495 nm which were assigned to UV emission and green emission, respectively.

## Keywords

ZnO Radial Microspheres, ZnO Comb-Like Microbelts, Photoluminescence, Nanowires, Nanobelts

# ZnO辐射微米球和微米带梳的特征及生长机理

吴 亭\*, 许永杰\*, 李新宇#, 张津瑞, 陈运生, 陈镫善, 吉愈旭

桂林理工大学理学院, 广西 桂林  
Email: #lixinyu5260@163.com

收稿日期: 2017年5月9日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

\*第一作者。  
#通讯作者。

## 摘要

采用化学气相沉积法成功制备出具有特殊形貌的ZnO辐射微米球以及微米带梳，并对其生长机理进行了研究。合成的ZnO样品是六方纤锌矿结构，其中，ZnO辐射微米球通过两步生长，先成核，后生长纳米线，通过实验发现辐射球状结构的形成关键步骤是在通入氧气之前形成Zn液滴。而微米带梳的生长是通过VS机制先形成微米带，一侧的纳米带阵列通过自催化生长平行于(0001)极性面形成。通过光致荧光谱测试，本文发现室温光致发光峰位于~390 nm和~495 nm处，分别对应紫外和绿光发射峰。

## 关键词

ZnO辐射微米球, ZnO微米带梳, 光致发光, 纳米线, 纳米带

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

ZnO 纤锌矿晶体是一种具有较大的激子束缚能(60 meV)的宽禁带(3.27 eV)化合物半导体, 具有从紫外光到可见光稳定发光的能力, 展现出良好的近紫外发射能力, 在紫外线激光器、场发射显示器、太阳能电池、生物 / 化学传感器及发光二极管等方面有潜在的应用前景。特别是低维结构的 ZnO 在基础物理方面的重要性及潜在的应用价值, 在近几年成为一个研究热点。最近, 人们相继用化学气相沉积法(CVD) [1]、金属有机化学气相沉积法[2]、模板法[3]、磁控溅射法[4]、分子束外延附生法[5]等方法成功合成出 ZnO 纳米线, 纳米带, 刺猬状、梳状等准一维纳米/微米结构。例如, Guozhen Shen [6]等通过热蒸发 Zn 粉制备出空心刺猬状 ZnO 纳米结构, 而且对其生长机制进行了详细的解释; Wang [7]在 1350°C 温度下合成了 ZnO 纳米梳, 认为其生长机制是通过极化表面以及自催化的气-液-固生长机制。为本实验 ZnO 低维结构生长的研究提供了可靠的依据。本文采用 CVD 方法, 成功在硅片上制备出纳米线辐射分布的微米球, 以及纳米带侧面分布的 ZnO 梳状微米结构。文章对其特殊形貌的生长机理进行了研究, 通过实验发现, 其中, Zn 液滴的形成对辐射微米球的形成起决定作用, 其形貌的形成经历气-固(VS)机理、自催化 VLS 和 ZnO 晶体表面极性过程。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验过程

本实验采用 CVD 法, 首先称量约 1.0 g 的锌粉(纯度为 99.999%)装入石英舟内, 接着把石英舟送入水平管式炉温区中央位置, 在下游距石英舟约 10 mm 处放置一商购尺寸为 10 mm × 10 mm 的 P 型 Si 片。水平管式炉内抽真空前先用惰性气体氩气将里面的空气排净, 注意控制好管内的温度、压强和蒸发时间。实验都是将锌粉在高纯度氩气(流速为 130 sccm)的氛围下, 当温度加热至 750°C 时, 通入氧气(流量为 50 sccm), 保持室内压强为 10 torr, 加热持续约 60 min, 灰白色沉积物将聚集在下游低温区 Si 衬底上, 实验结束后, 关闭氧气和氩气, 在真空的环境下自然冷却至室温。

## 2.2. 样品表征

利用扫描电子显微镜(SEM, JEOL-6360LV)和透射电镜(TEM, JEM-2100F)对实验中制备出的样品的形貌、尺寸和微观结构进行的表征,用 X 射线衍射仪(XRD, MAC science M18X)对其结构和成分进行了分析.并用荧光分光光度计(Cary Eclipse)测量了样品的光致发光(PL)谱。

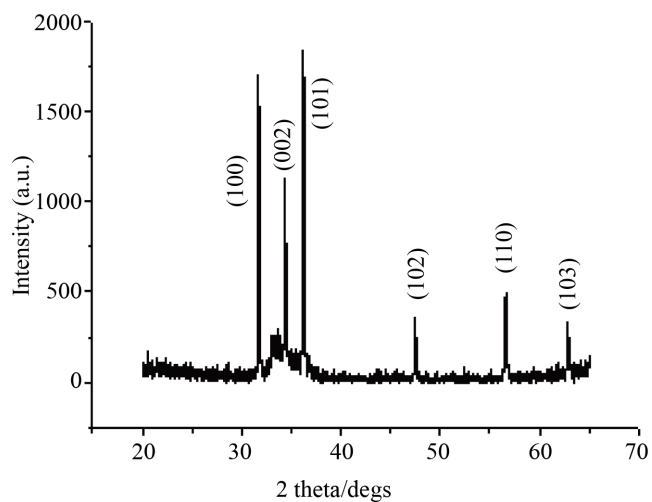
## 3. 结果与讨论

图 1 为 ZnO 样品的 X 射线衍射仪(XRD)谱,由图中所有的衍射峰表明 ZnO 样品是对应晶格常数  $a = 0.325 \text{ nm}$ ,  $c = 0.521 \text{ nm}$  的六方纤锌矿结构。同时没有发现 Zn 或其它杂质的衍射峰,表明样品的纯度很高。

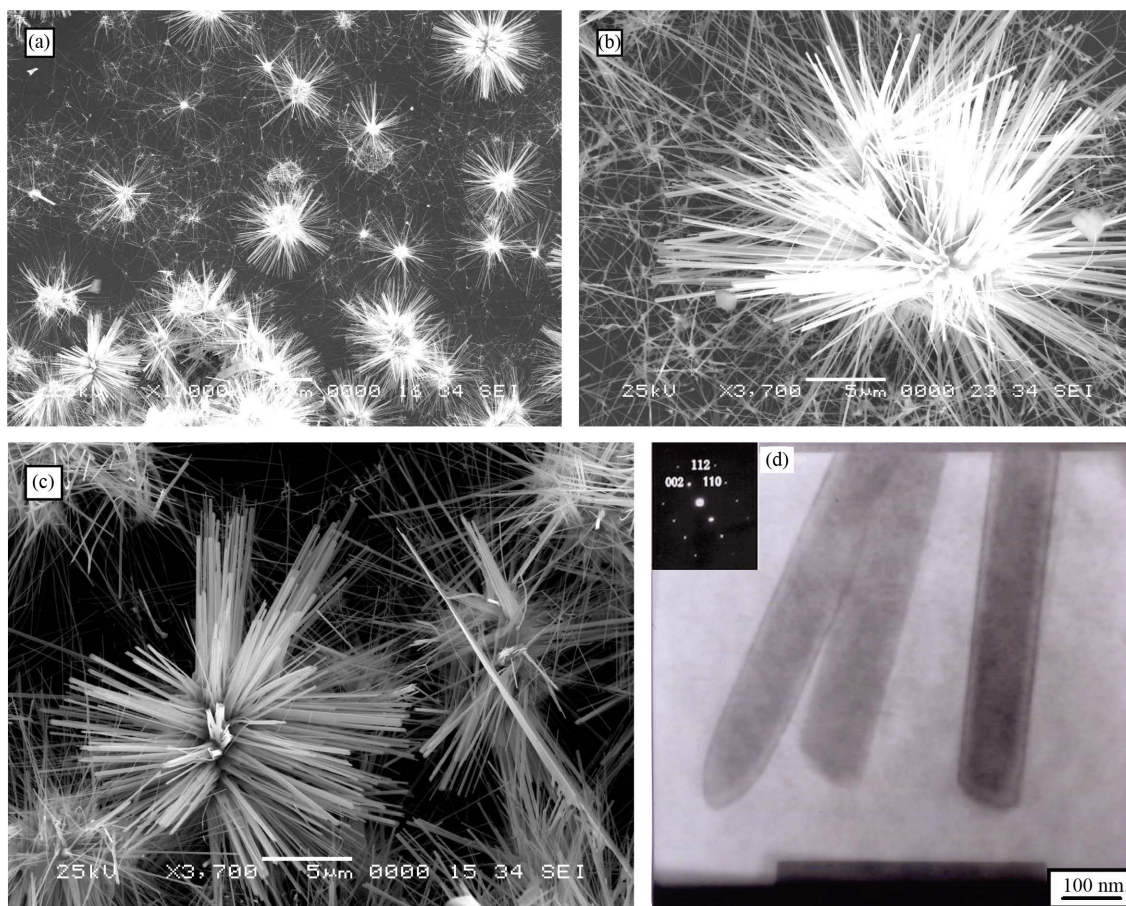
本实验制备出的样品主要有两种不同的微米结构:多数的辐射微米球(如图 2(a)~(c))和少量微米带梳(如图 2(d))。在低倍(SEM)下(图 2(a)),显示样品由许多辐射微米球分散在 Si 衬底上,表明辐射微米球是单独成核并生长。高倍图片(图 2(b), 图 2(c))显示辐射微米球是由近似圆形的中心区域和外围的纳米线组成,直径有数十微米长。透射电镜(TEM)对纳米线进行进一步的结构表征,图 2(d)给出了 TEM 图片,显示纳米线的末端没有催化剂粒子,纳米线长度有数微米长,直径约为  $110 \text{ nm}$ 。插在图 2 中的电子衍射图谱(SAED),其 SAED 斑点排列整齐,经过指标化,证明是有规则的六边形结构单晶。在本实验中,还发现了一种新奇的纳米结构,如图 3 所示。从图 3(a)可以清楚看出一条很宽很长的微米带,微米带有  $3\sim 8 \mu\text{m}$  宽,  $30 \mu\text{m}$  长;微米带一侧生长出一排纳米带阵列,另一侧则很平坦,呈梳子状。高倍图片(图 3(b))显示纳米带的宽度为  $80\sim 600 \text{ nm}$ ,长  $10\sim 20 \mu\text{m}$ ,纳米带梳状结构表面光滑且透明,表明微米带梳厚度很薄。在以前的实验只是观察到从纳米带一侧长纳米线,形成纳米梳[7],在本实验中发现了纳米带一侧生长出纳米带阵列,且有数微米长,这在很多报道中常常被忽略,这有助于进一步理解一维纳米结构的形成,是将来合成更复杂的纳米结构的重要过程。

本实验由于没有使用催化剂, ZnO 辐射微米球的生长经过两个阶段,首先成核,然后生长。其生长过程如图 4 所示。当温度加热到  $420^\circ\text{C}$  时,锌粉(熔点  $419.53^\circ\text{C}$ )熔化并蒸发,并在 Si 衬底上形成微米尺寸的锌液滴。当通入氧气后,锌液滴的外表面就可能首先氧化,形成一层 ZnO 膜,并慢慢变厚成壳,使 Zn 液态球径变大。此时,对于 Zn 液态球表面 ZnO 壳的裂纹产生, P. Gao [8]认为 ZnO 在 Zn 球表面上定向外延生长,由于 Zn 和 ZnO 晶格常数不同,两种晶格失配率高达  $23.7\%$ ,所以在 Zn 液态球表面无法形成大尺寸的 ZnO 晶体,而是形成不相同的岛状 ZnO 颗粒。由于这些纳米颗粒生长的不一致, Zn 液态球表面形成 ZnO 膜极不均匀,存在于沟道或裂孔。随后这些 ZnO 核遵循自催化 VLS 生长机理引导 ZnO 纳米线的生长,直到 Zn 全部耗尽。针对我们实验结果, SEM 图中球壳上的辐射纳米线形状不均匀,因此和 P.Pao [8]的结果相符合。

微米带梳的形成经过测试分析,其生长主要通过两个步骤过程,通过 VS 机制形成尺寸较大的微米带,接着生长一侧梳齿状纳米带。首先,在通入氧气之前,加热玻璃管形成 Zn 蒸汽, Zn 蒸汽在惰性气流作用下,接着通入氧气,在氧气的氛围下在反应器低温区沉积,形成 ZnO 微米带。对于另外一侧纳米带的形成,介于 ZnO 是一种典型的纤锌矿结构的离子晶体,其(0001)面和(000 $\bar{1}$ )面分别以 Zn 和 O 结尾,形成了带正或负电荷的极化面,(0001)-Zn 面带正电,而(000 $\bar{1}$ )-O 面带负电,(000 $\bar{1}$ )-O 和(0001)-Zn 极化面对于 ZnO 蒸气的吸附能力是不同的, ZnO 气态分子更容易在(0001)-Zn 极化面沉积成核。因此在微米带生长方向边缘处会出现一些很稀薄甚至只有原子厚度的 Zn 层, Zn 层不仅作为反应物,还作为催化剂,引导纳米带的生长,形成梳状结构,如图 3 所示,微米带一侧生长出纳米带阵列,而另一侧则很平整,形成纳米带梳状结构,其生长方法属于自催化生长, Y.Q.Chen [9]等的实验与此结论相似。

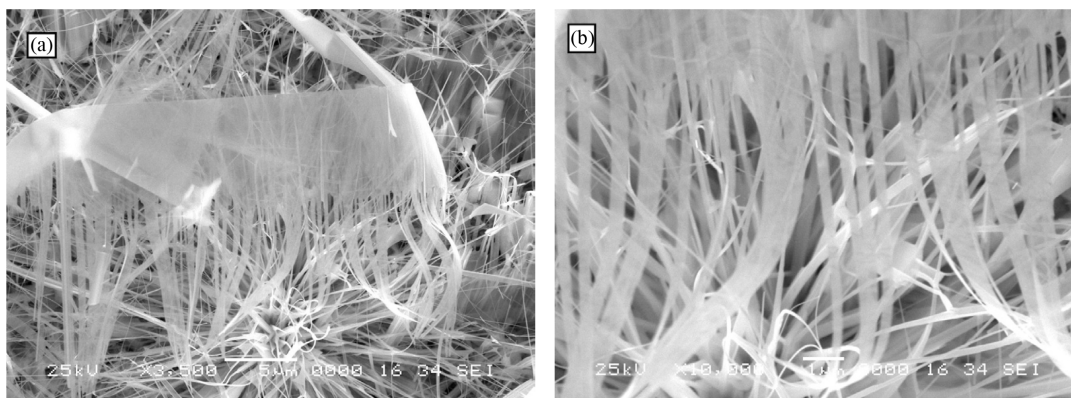


**Figure 1.** XRD patterns of ZnO products  
**图 1.** ZnO 样品的 X 射线衍射(XRD)图



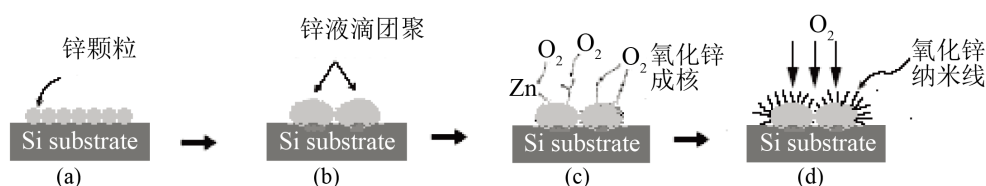
**Figure 2.** SEM images of the as-prepared ZnO radial microspheres and TEM image of part of the microspheres (inset is the SAED pattern recorded on the nanowire). (a) low-resolution image, (b) and (c) high magnification ZnO radial microspheres, (d) TEM image of part of the microspheres (inset is the SAED pattern recorded on the nanowire)

**图 2.** 本实验制备的 ZnO 微米球(SEM)图和纳米线的(TEM)图及(SAED)衍射斑点。(a) 为低倍下；(b)、(c)为高倍下；(d) 为纳米线的透射电镜图及选区衍射斑点



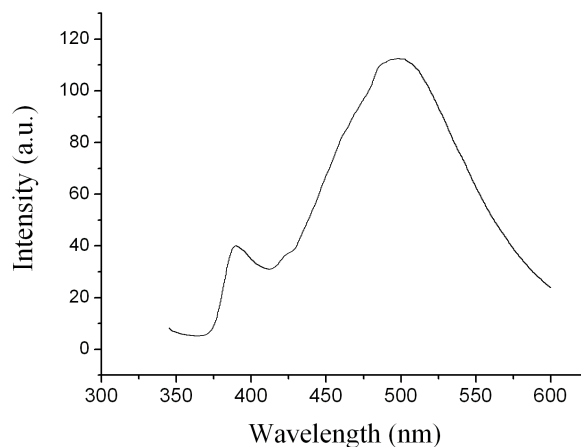
**Figure 3.** SEM images of the as-prepared ZnO comb-like microbelts

**图 3.** 本实验制备的 ZnO 微米带梳(SEM)图



**Figure 4.** Schematic illustration of the growth of ZnO radial microspheres

**图 4.** 辐射微米球的生长过程示意图



**Figure 5.** Photoluminescence spectra recorded at room temperature from the obtained ZnO products

**图 5.** 本实验所得到的 ZnO 纳米结构在室温下的光致发光光谱

利用 325 nm 波长的激光作为激发光源,研究了室温下 ZnO 纳米带梳的光致荧光特性。图 5 给出了 ZnO 样品的 PL 谱,可以看出在 390 nm 处有一个较窄的荧光峰,在约 490 nm 处存在一很宽而强的荧光峰,分别对应紫外光和绿光。较弱的峰约在 380 nm 处,为紫外激子发光,主要是宽禁带半导体氧化锌纳米结构的近带边变化所致,即激子与激子碰撞过程产生的自由激子复合,属于本征发光。绿色发光对应于 ZnO 的深能级发射,原因是该纳米结构中存在多种缺陷(主要由 ZnO 中的单离子氧空位引起),这些缺陷非常容易成为复合中心[10]。影响 ZnO 发光特性的因素有很多,但从大多文献报道来看温度是其中最重要的一种。在本实验中由于 Zn 蒸气在 750℃ 温度下压强比较大,Zn 快速蒸发并氧化的过程中由于局

部不能完全被氧化而形成氧缺陷。因此本实验的样品存在较多的氧缺陷。

#### 4. 结论

本实验利用 CVD 法成功制备出 ZnO 辐射微米球, 并附带生长出微米带梳, ZnO 辐射微米球的生长机理属于自催化机制, 而微米带梳的生长经过两个过程: 先经过气-固反应形成微米带, 梳的齿(纳米带)通过自催化法生长形成。通过样品的光致荧光(PL)谱的测试, ZnO 辐射微米球以及 ZnO 纳米带梳具有发紫外和绿光的能力, 其光致发光特征与 ZnO 的结构, 以及 ZnO 中缺陷和空位有关。这些具有独特形貌结构的纳米结构拥有更加优异的光、电和热性能, 而且这些阵列结构的微米化可以增加其在一维光子晶体和纳米传感器制备中的可操作性。

#### 致 谢

这项工作是由国家自然科学基金(51662004)和大学生创新创业训练项目(2016294)支持。

#### 参考文献 (References)

- [1] Geng, B.Y., Xie, T., *et al.* (2003) Large-Scale Synthesis of ZnO Nanowires Using a Low-Temperature Chemical Route and Their Photoluminescence Properties. *Applied Physics A*, **77**, 363-366. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2167-8>
- [2] Lee, W., Jeong, M.-C., *et al.* (2004) Catalyst-Free Growth of ZnO Nanowires by Metal-Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) and Thermal Evaporation. *Acta Materialia*, **52**, 3949-3957.
- [3] Zheng, M.J., Zhang, L.D., *et al.* (2002) Fabrication and Optical Properties of Large-Scale Uniform Zinc Oxide Nanowire Arrays by One-Step Electrochemical Deposition Technique. *Chemical Physics Letters*, **363**, 123-128.
- [4] Chiou, W.-T., Wu, W.-Y. and Ting, J.-M. (2003) Growth of Single Crystal ZnO Nanowires Using Sputter Deposition. *Diamond and Related Materials*, **12**, 1841-1844.
- [5] Chen, Y.F., Bagnall, D. and Yao, T.F. (2000) ZnO as a Novel Photonic Material for the UV Region. *Materials Science and Engineering: B*, **75**, 190-198.
- [6] Shen, G., Bando, Y. and Lee, C.-J. (2005) Synthesis and Evolution of Novel Hollow ZnO Urchins by a Simple Thermal Evaporation Process. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 10578-10583. <https://doi.org/10.1021/jp051078a>
- [7] Wang, Z.L., Kong, X.Y. and Zuo, J.M. (2003) Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surfaces. *Physical Review Letters*, **91**, Article ID: 185502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.185502>
- [8] Gao, P. and Wang, Z.L. (2003) Mesoporous Polyhedral Cages and Shells Formed by Textured Self-Assembly of ZnO Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 11299-11305.
- [9] Chen, Y.Q., Jiang, J., He, Z.Y., Su, Y., Cai, D. and Chen, L. (2005) Growth Mechanism and Characterization of ZnO Microbelts and Self-Assembled Microcombs. *Materials Letters*, **59**, 3280-3283.
- [10] Vanheusden, K., Warren, W.L., Seager, C.H., Tallant, D.K., Voigt, J.A. and Gnade, B.E. (1996) Mechanisms behind Green Photoluminescence in ZnO Phosphor Powders. *Journal of Applied Physics*, **79**, 7983.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)