

# 两种不同形貌的 ZnO 纳米粒子的 制备和光学性质研究

苗向阳<sup>1</sup>, 刘 可<sup>1</sup>, 柯惟中<sup>2</sup>, 籍 康<sup>2</sup>

(1 南京信息职业技术学院微电子工程系, 江苏 南京 210046)

(2 南京师范大学分析测试中心, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料, 聚乙二醇 (PEG) 为结构导向剂, 通过改变沉淀剂 KOH 的用量, 制备了花瓣状和海胆状 ZnO 纳米粒子, 用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线能量分散光谱仪 (EDS)、透射电子显微镜 (TEM)、高分辨扫描电子显微镜 (HRSEM) 对样品进行表征, 研究了样品的激光拉曼散射光谱 (Raman)、光致发光 (PL) 性质. 结果表明, 两种不同形貌的 ZnO 纳米粒子具有不同的光学活性.

[关键词] ZnO 纳米粒子, 花瓣状, 海胆状, 制备

[中图分类号] TB383 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2007)04-0066-05

## Preparation and Optical Properties of Two Different Morphology ZnO Nanoparticles

Miao Xiangyang<sup>1</sup>, Liu Ke<sup>1</sup>, Ke Weizhong<sup>2</sup>, Ji Kang<sup>2</sup>

(1. Department of Electronic Engineering, Nanjing College of Information Technology, Nanjing 210046, China)

(2. Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

**Abstract** Multipots and flowerlike ZnO nanoparticles have been prepared by using  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and KOH in polyol (PEG) solution. These nanostructures were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution scanning electron microscopy (SEM), and Laser Raman scattered spectrometer (Raman). The results indicated that the two different morphology has different optical performance.

**Key words** ZnO nanoparticles, flowerlike, urchinlike, preparation

## 0 引言

ZnO 是 n 型半导体氧化物, 它具有高于一般禁带材料的带隙 (3.37 eV) 和激子束缚能 (60 meV), 在室温时即可产生短波发光, 是一种自激活半导体材料, 可广泛应用于短波光电器件、变阻器、传感器、光催化等诸多领域<sup>[1]</sup>. 它还具有很高的热稳定性、化学稳定性和无毒等优异的物理和化学性质. 由于纳米粒子的性质和应用不仅与粒子的大小有关, 而且还和其形状密切相关<sup>[2]</sup>, 因此对 ZnO 纳米粒子的研究主要集中于它的形貌可控合成方面. 近年来, 一些常见形貌如纳米纤维<sup>[3]</sup>, 纳米管<sup>[4]</sup>, 纳米棒<sup>[5]</sup>, 纳米薄膜<sup>[6]</sup>和纳米片<sup>[7]</sup>的制备被大量报道, 一些新奇的形状, 如花状纳米团簇<sup>[8-10]</sup>, 纳米空心球<sup>[11]</sup>也被相继报道. 制备氧化锌纳米粒子的方法主要有物理沉积法 (PVD)、分子束外沿法 (MBE)、化学沉淀法、水热法、溶胶凝胶法、乳液法<sup>[12-14]</sup>等. 其中气相沉积法制备 ZnO 纳米粒子较常见, 使用溶液法制备 ZnO 纳米粒子的报道还较少. 本文以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为锌源, 聚乙二醇 (PEG) 为结构导向剂, 通过改变沉淀剂 KOH 的用量, 制备了花瓣状和海胆状的 ZnO 纳米粒子, 用 X-射线衍射仪 (XRD)、X-射线能量分散光谱仪 (EDS)、透射电子显微镜 (TEM)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 等测试手段对这两种纳米粒子进行了表征, 用拉曼散射

收稿日期: 2007-08-13 修回日期: 2007-10-20

基金项目: 江苏省科技厅课题 (2005191TS9B551) 资助项目.

作者简介: 苗向阳 (1971-), 讲师, 主要从事材料方面的教学与研究. E-mail: jsnjxiaz@163.com

光谱 (Raman)和光致发光光谱 (PL)对得到的两种不同形貌的 ZnO 纳米粒子的光学活性进行了初步研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司生产);  $\text{KOH}$  (分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司生产); 聚乙二醇 (PEG,  $M_w$ : 20 000) (分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司生产); 实验中均用二次蒸馏水.

实验中所用仪器有 KQ-400DB 型数控超声波清洗器; Anke TGL-16G 离心机; JEM-200C<sub>x</sub> 透射电子显微镜 (TEM); ThermoNORAL X 射线能谱仪 (EDS); 场发射扫描电子显微镜 (FESEM); Labram HR800 激光拉曼光谱仪 (Raman, PL).

### 1.2 ZnO 纳米粒子的制备

将 50mg (0.168mmol)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 100mg (0.005mmol) PEG 加入 15mL 二次蒸馏水中, 超声至均匀, 形成溶液 A. 取 88mg (1.571mmol)  $\text{KOH}$  加入 8mL 水中搅拌均匀, 形成溶液 B. 在 50℃ 超声水浴下, 将 B 溶液滴加到 A 溶液中, 滴加速度约为每秒 2 滴, 滴加完成后保温超声一段时间 (约 10min) 后, 离心、洗净、真空干燥即可得到花瓣状 ZnO 纳米粒子. 在实验中, 将  $\text{KOH}$  的用量增至 172mg (3.071mmol), 即可得到海胆状 ZnO 纳米粒子.

### 1.3 ZnO 纳米粒子的结构表征及光学性质分析

使用 DM ax-RA 型 X-射线衍射仪 (XRD) ( $\text{Cu K}\alpha$ ), 对 ZnO 纳米粒子进行成分和物相分析; 使用 Labram HR800 激光拉曼光谱仪 (Raman) 对样品进行拉曼活性和光学性质测定, 激光器波长 514.5nm, 到达样品的功率约为 10mW; 无水乙醇超声分散, 点样于 300 目喷碳膜铜网上, 干燥后用于透射电镜分析, 以 JEM-100CX 型透射电子显微镜 (TEM) 和场发射扫描电子显微镜 (工作电压 200kV) 对样品进行形貌和结构分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

图 1 是在 PEG 水溶液中用  $\text{KOH}$  直接沉淀  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  制得的 ZnO 粒子的 XRD 谱图, 图中的衍射峰分别对应于六方晶系 ZnO 各晶面的衍射 (已在图 1 中标出, 标准衍射卡片号 JCPDS 36-1451), 属于纤锌矿结构. 根据 Bragg 公式可知样品的晶格常数为  $a = b = 3.2857\text{\AA}$   $c = 5.2216\text{\AA}$  与文献值  $a = b = 3.249\text{\AA}$   $c = 5.205\text{\AA}$  相符合. 另外衍射峰峰型尖锐, 半峰宽较小, 说明用本法可得到结晶度高的 ZnO 纳米粒子. 在 XRD 谱图中无  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KOH}$  等杂质的衍射峰, 说明得到的 ZnO 纳米粒子较纯净. 成分分析还可通过 EDS 确证 (见图 2).

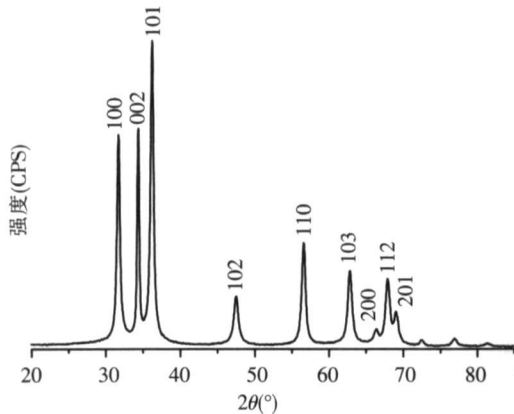


图 1 花瓣状 ZnO 纳米粒子的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of multipots ZnO nanoparticles

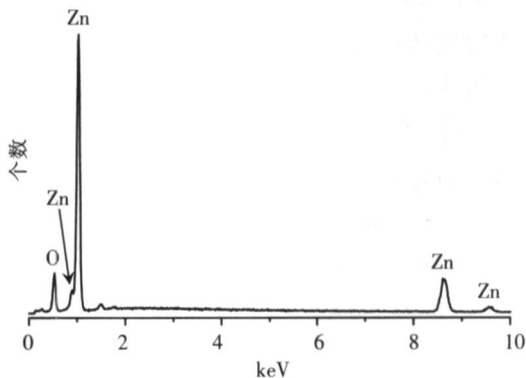


图 2 花瓣状 ZnO 纳米粒子的 EDS 谱图

Fig.2 EDS image of multipots ZnO nanoparticles

由图 2 可知, EDS 谱图中基本是 Zn 和 O 原子的特征峰, 且原子个数比接近于 1:1, 与 ZnO 化学配比基

本一致,表明粒子是由 ZnO 组成. 另外,图 2 中还出现了少许 C 的特征峰,说明在 ZnO 样品中可能残留有少量的 PEG

图 3a 是花瓣状 ZnO 纳米粒子的 TEM 谱图,从图中可以看到,粒子的投影为角形,总粒径约为 400 nm. 图 3b 是海胆状的 SEM 谱图,图中可以清楚表明粒子是由类似角状的颗粒组成的,其中片状的长度在 80 nm ~ 150 nm 之间.

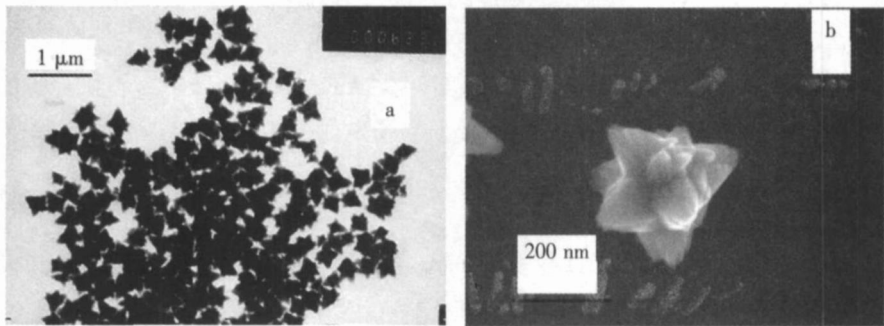


图 3 花瓣状 ZnO 纳米粒子的 TEM 和 SEM 谱图  
Fig.3 TEM and SEM images of multipots ZnO nanoparticles

研究中还发现,沉淀剂的用量对纳米粒子的形貌有重要影响. 将 KOH 用量增大一倍,发现得到 ZnO 颗粒的形状由花瓣状转变成海胆状. 图 4a 是海胆状 ZnO 纳米粒子的 TEM 谱图,从图中可以看到,粒子的粒径约为 2 μm. 图 4b 是海胆状 ZnO 纳米粒子的 SEM 谱图,可以清楚的看到它是有许多片状结构组成的,片状结构的大小在 400 nm 左右.

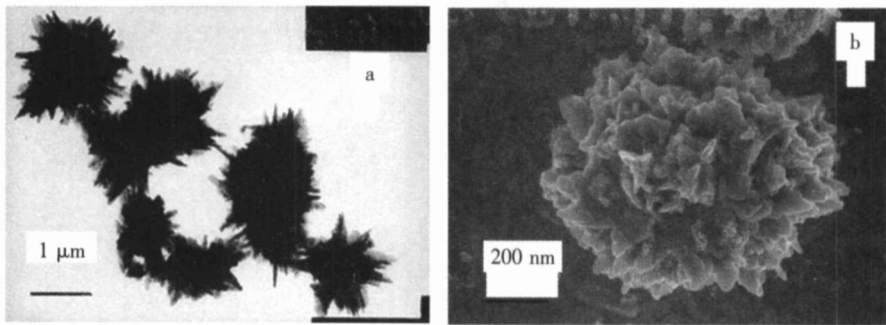


图 4 海胆状 ZnO 纳米粒子的 TEM 和 SEM 谱图  
Fig.4 TEM and SEM images of flowerlike ZnO nanoparticles

聚乙二醇 (PEG) 是非离子型聚合物, 无毒, 简单易得, 其分子式为  $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ , 长链上的氧桥原子  $(-O-)$  是亲水基团,  $-CH_2-CH_2-$  是疏水基团, 因此一条高分子链包含了若干亲水、疏水点, 金属离子容易吸附在 PEG 的表面, 其某些生长方向大大受到限制, 最终导致晶体生长的各向异性, 并且 C-O 的旋转使得链有高度的易弯曲性, 在不同条件下具有不同的构型, 故能形成多种形貌的纳米粒子. Xu<sup>[15]</sup> 等人用 PEG 作为结构导向剂合成了海胆状的 NiS, 认为 PEG 中氧桥中的 O 原子有一对孤对电子, 能够和  $Ni^{2+}$  形成八面体配位, 并且和  $Ni^{2+}$  形成不止一条 PEG 长链上的 O 配位,  $Ni^{2+}$  和 PEG 主链在特定的条件下可以形成具有三维空间结构的混合体. 当在具有三维结构的 PEG-Ni 混合物中加入  $Na_2S$  就可以长成 NiS 核, 随后生成的 NiS 就会沿着三维方向生长. PEG-Ni 混合物的构型决定了 NiS 的三维空间结构, 晶体的各个晶面生长速度不同导致了片状结构的形成. 本文海胆状 ZnO 形成机理可能和海胆状 NiS 形成机理类似.

2. 2 性质测试

由前面对花瓣状和海胆状 ZnO 纳米粒子的 XRD 分析已知它们是纤锌矿结构, 属于  $C_{6v}^4$  空间群,  $ZnO$  原子占  $C_3$  位, 每个晶胞中有 4 个原子, 共有 9 个光学模和 4 个声子模. 根据群论,  $ZnO$  有 6 种基本的 Raman 光学模式, 其不可约表示为  $\Gamma_{\text{opt}}=1A_1+2B_1+1E_1+2E_2$ , 其中  $A_1$  和  $E_1$  极化成横向光学模 (TO) 和纵向光学模 (LO), 均有拉曼和红外活性.  $E_2$  模只有拉曼活性, 它也极化成为高低两个频率模,  $B_1$  模没有红外

和拉曼活性.

图 5是用 514.5 nm 激光激发的花瓣状和海胆状 ZnO 纳米粒子的 Raman 光谱图. 图 5a是花瓣状 ZnO 纳米粒子的 Raman 谱图, 可以清楚的看出花瓣状的 ZnO 纳米粒子共出现了 6 个峰, 分别位于  $332\text{ cm}^{-1}$ ,  $422\text{ cm}^{-1}$ ,  $437\text{ cm}^{-1}$ ,  $574\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,085\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,142\text{ cm}^{-1}$ . 图 5b是海胆状 ZnO 纳米粒子的 Raman 谱图, 从图中可以看出海胆状 ZnO 纳米粒子也出现了 6 个峰, 分别位于  $345\text{ cm}^{-1}$ ,  $414\text{ cm}^{-1}$ ,  $444\text{ cm}^{-1}$ ,  $581\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,080\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,156\text{ cm}^{-1}$ .

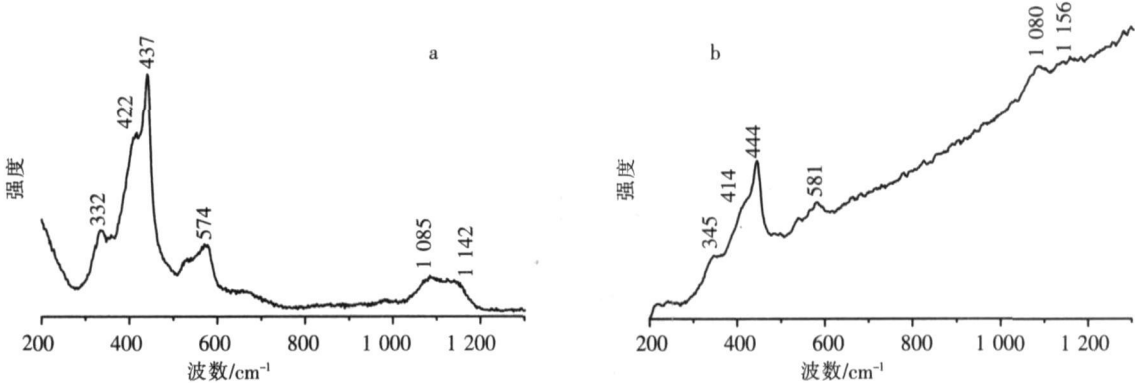


图 5 花瓣状和海胆状 ZnO 纳米粒子的 Raman 谱图

Fig.5 Raman images of multipots and flowerlike ZnO nanoparticles

我们参考文献中列出的 ZnO 体材料的拉曼谱峰和花瓣状、海胆状 ZnO 纳米粒子的谱峰进行对比, 并根据群论和文献报道对谱峰进行指认<sup>[16]</sup>, 结果见表 1.

表 1 花瓣状和海胆状 ZnO 纳米粒子的拉曼峰位置和体材料的对比及其光学模式指派

Table 1 Raman peaks and optical mode of multipots and flowerlike ZnO nanoparticles via bulk ZnO

体材料	花瓣状 ZnO 纳米粒子	海胆状 ZnO 纳米粒子	光学模式
332	332	345	$2E_2(M)$
411	422	414	$E_1(TO)$
437	437	444	$E_2(H)$
538			$A_1(LO)$
584	574	581	$E_1(LO)$
660			Acoust overtone
982			opt cmb
1 103	1 085	1 080	Acoust cmb
1 146	1 142	1 156	$2E_2(LO)$

位于  $332\text{ cm}^{-1}$  和  $341\text{ cm}^{-1}$  处的谱峰属于  $2E_2(L)$ , 只有当 ZnO 纳米粒子是单晶<sup>[17]</sup>时才会出现.  $437\text{ cm}^{-1}$  附近出现的谱峰是 ZnO 的特征峰, 属于  $E_2(H)$ , 这个特征峰是 ZnO 晶体中普遍存在的, 与 ZnO 的尺寸无关.  $584\text{ cm}^{-1}$  附近出现的谱峰属于  $E_1(LO)$ , 这个振动模式是由于 O 空缺, 锌填隙或者它们的复合体引起的. 在  $993\text{ cm}^{-1}$  处的强峰, 属于  $A_1$ 、 $E_2$  (光学声子) 对称模式, 位于  $1\,116\text{ cm}^{-1}$  处的谱峰属于  $A_1$ 、 $E_2$  (声学声子) 对称模式.

室温下用波长为 325 nm 的激光为激发光源, 测得了花瓣状和海胆状 ZnO 纳米粒子的 PL 光谱 (图 6). 从图中可以看出, 海胆状 ZnO 纳米粒子 (图 6b) 在 450 nm ~ 750 nm 之间有相当强的光致发光效应, 花瓣状和海胆状 ZnO 纳米粒子的 PL 谱图中峰位置基本相同, 海胆状 ZnO 纳米粒子发光强度比花瓣状相对要强, 可能是由于海胆状 ZnO 纳米粒子中的角状结构比花瓣状的角状结构多的缘故.

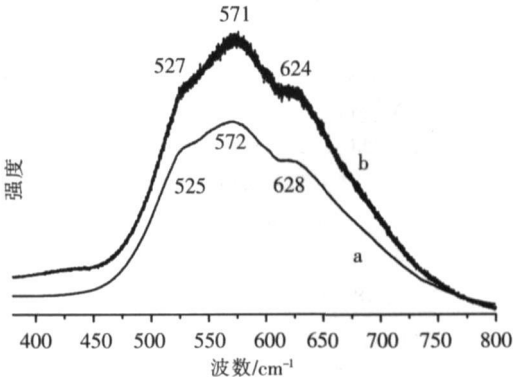


图 6 花瓣状和海胆状 ZnO 纳米粒子的 PL 谱图

Fig.6 PL image of multipots and flowerlike ZnO nanoparticles

### 3 结论

在聚乙二醇溶液中合成了粒径在 400 nm 左右的花瓣状 ZnO 纳米粒子以及粒径在 2  $\mu\text{m}$  左右的海胆状 ZnO 纳米粒子, 用 XRD、EDS、TEM、HRSEM 对这两种不同形貌的 ZnO 纳米粒子进行表征. 研究了样品的 Raman、PL 性质, 结果显示, 花瓣状和海胆状 ZnO 纳米粒子具有不同的拉曼活性和光致发光强度, 说明这些光学性质和形貌有密切关系.

#### [参考文献]

- [1] Sun Linlin, Cheng Wenjuan. Changes of structure and optical energy gap induced by oxygen pressure during the deposition of ZnO films[J]. Physical B, 2006, 381(1/2): 109-112.
- [2] Law J B K, Thong J T L. Simple fabrication of a ZnO nanowire photodetector with a fast photoresponse time[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(13): 133114-1-3.
- [3] Huang Lisheng, Stuart Wright. ZnO well-faceted fibers with periodic junctions[J]. Journal of Physics: Chem B, 2004, 108(52): 19901-19903.
- [4] Chen S J. Photoluminescence study of ZnO nanotubes under hydrostatic pressure[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(13): 133127.
- [5] Wang Xudong, Christopher J Summers. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nanophotoelectronics and nanosensor arrays[J]. Nano Letters, 2006, 6: 423-426.
- [6] Zhang Haiming, Cui Yan. Strong ultraviolet emission from zinc oxide thin films prepared by electrophoretic deposition[J]. Journal of Luminescence, 2006, 121(2): 601-605.
- [7] Jae Hwan Park, Jae Gwan Park. Current synthesis of ultrawide ZnO nanosheets[J]. Applied Physics, 2006, 6: 1020-1023.
- [8] Fang Zhen, Tang Kaibin. Self-assembled ZnO 3D flower-like nanostructures[J]. Materials Letters, 2006, 60(20): 2530-2533.
- [9] Xia Xianhui, Ye Zhizhen. Rapid synthesis of novel flower-like ZnO structures by thermolysis of zinc acetate[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(2): 909-914.
- [10] Li Xueliang, Duan Tiliang. Long-chain polymer-assisted hydrothermal route to synthesize flower-like ZnO nanostructures[J]. Materials Letters, 2006, 60(28): 3350-3353.
- [11] Kou Huanlin. Fabrication of hollow ZnO microsphere with zinc powder precursor[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 99: 325-328.
- [12] Mitra P, Khan J. Chemical deposition of ZnO films from ammonium zincate bath[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 98(2/3): 279-284.
- [13] Chen Shaoqiang, Zhang Jian. Nanocrystalline ZnO thin films on porous silicon/silicon substrates obtained by sol-gel technique[J]. Applied Surface Science, 2005, 241(3/4): 384-391.
- [14] He Yongjun. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nanor ZnO composite fibers[J]. Applied Surface Science, 2005, 249(1/4): 1-6.
- [15] Xu Fen, Xie Yi, Zhang Xu. From polymer-metal complex framework to 3D architectures: growth, characterization and formation mechanism of micrometer-sized  $\alpha\text{-NiS}$ [J]. New Journal of Chemistry, 2003, 27: 1331-1335.
- [16] Li Chunping, Guo Lin. Raman and photoluminescence properties of ZnO nanorods[J]. Chinese Journal of Light Scattering, 2004, 18: 54-58.
- [17] Yang Y H, Wang C X. Radial ZnO nanowire nucleation on amorphous carbons[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(18): 183109.

[责任编辑: 顾晓天]