

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¹, 刘 可¹, 柯惟中², 籍 康²

(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 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 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 Xiangyang¹, Liu Ke¹, Ke Weizhong², Ji Kang²

(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 $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ and KOH in polygol (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, suchlike, 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^[1]. 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^[2], 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^[3], 纳米管^[4], 纳米棒^[5], 纳米薄膜^[6]和纳米片^[7]的制备被大量报道, 一些新奇的形状, 如花状纳米团簇^[8-10], 纳米空心球^[11]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^[12-14]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 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 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

Zn(NO₃)₂·6H₂O (分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司生产); 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_x 透射电子显微镜 (TEM); Thermo NORAL 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) Zn(NO₃)₂·6H₂O 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) 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 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 DMAX-RA 型 X-射线衍射仪 (XRD) (Cu Kα), 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 KOH 直接沉淀 Zn(NO₃)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 Zn(OH)₂、K₂SO₄、Zn(NO₃)₂、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)。

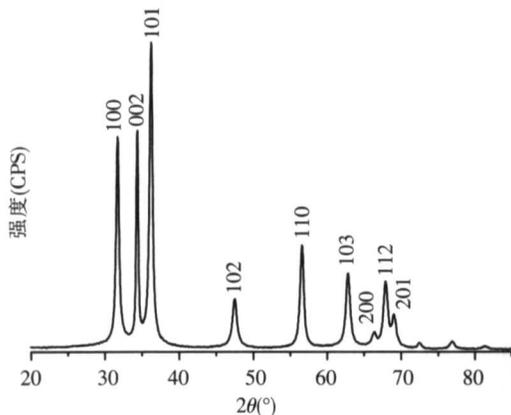


图 1 花瓣状 ZnO 纳米粒子的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of multipots ZnO nanoparticles

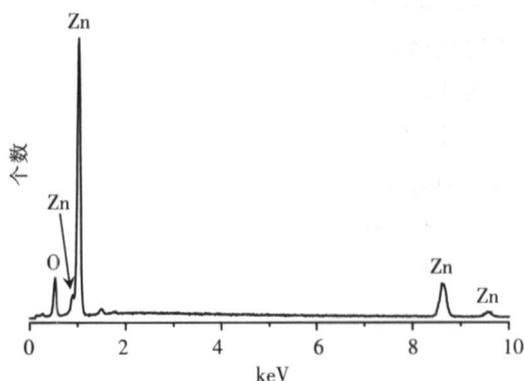


图 2 花瓣状 ZnO 纳米粒子的 EDS 谱图

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 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.

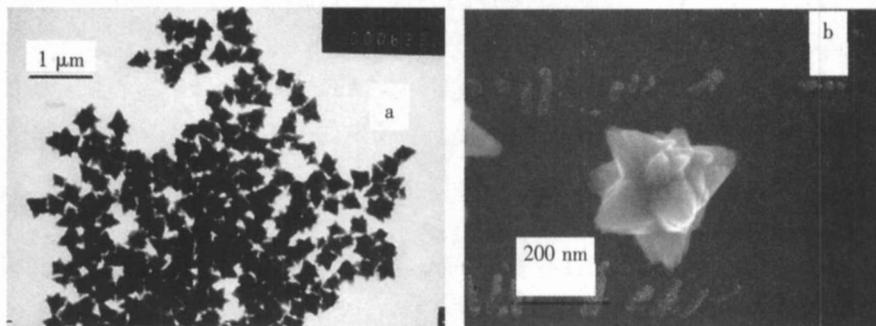


图 3 花瓣状 ZnO 纳米粒子的 TEM 和 SEM 谱图

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.

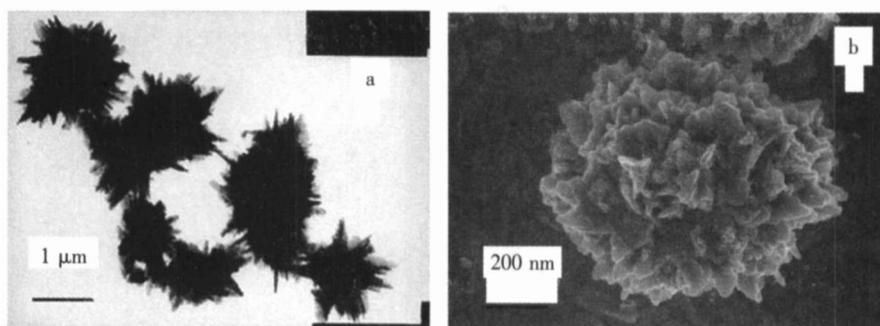


图 4 海胆状 ZnO 纳米粒子的 TEM 和 SEM 谱图

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^[15] 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物.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, Zn, O 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 $\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$,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 cm^{-1} , 422 cm^{-1} , 437 cm^{-1} , 574 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} , 1142 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 cm^{-1} , 414 cm^{-1} , 444 cm^{-1} , 581 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 1156 cm^{-1} .

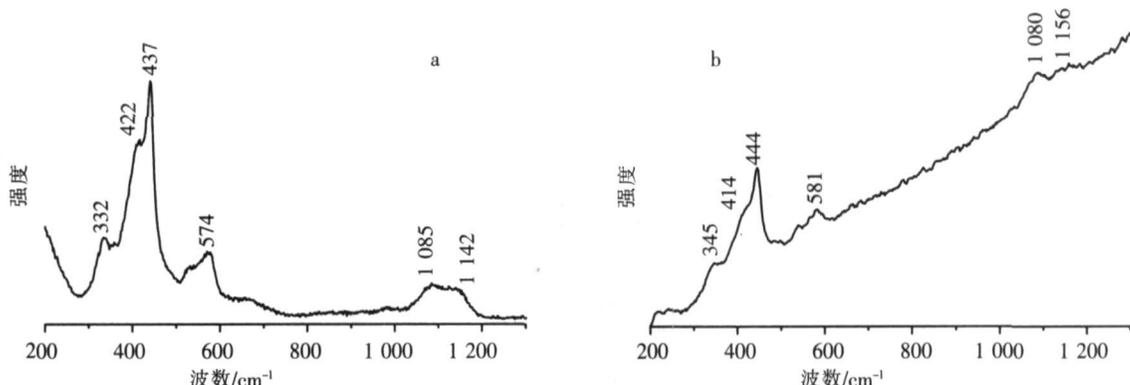


图 5 花瓣状和海胆状 ZnO 纳米粒子的 Raman 谱图

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^[16], 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 comb
1103	1085	1080	Acoust comb
1146	1142	1156	$2E_2(LO)$

位于 332 cm^{-1} 和 341 cm^{-1} 处的谱峰属于 $2E_2(L)$, 只有当 ZnO 纳米粒子是单晶^[17]时才会出现. 437 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 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 cm^{-1} 处的强峰, 属于 A_1, E_2 (光学声子) 对称模式, 位于 1116 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.

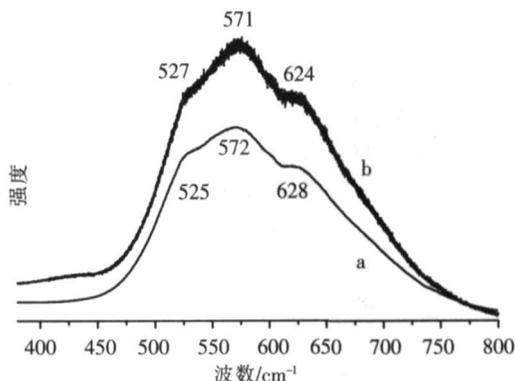


图 6 花瓣状和海胆状 ZnO 纳米粒子的 PL 谱图

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 μ 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 L in liu, Cheng W en juan. 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 L isheng, Stuart W right. ZnO well faceted fibers with periodic junctions[J]. *Journal 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 nanooptoelectronics and nanosensor arrays[J]. *Nano Letters*, 2006, 4: 423-426.
- [6] Zhang Hain ing, Cui Y an. 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 Ka bin. Self assembled ZnO 3D flowerlike nanostructures[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(20): 2530-2533.
- [9] Xia Xianhui, Ye Zhizhen. Rapid synthesis of novel flowerlike ZnO structures by thermolysis of zinc acetate[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(2): 909-914.
- [10] Li Xueliang, Duan T ilan. Long chain polymer assisted hydrothermal route to synthesize flowerlike ZnO nanostructures[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(28): 3350-3353.
- [11] Kou Huan in. Fabrication of hollow ZnO microspheres 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/nanowire 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 α -N β [J]. *New Journal 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]