

液相激光烧蚀合成 ZnO 及 Zn/ZnO 纳米颗粒 及其光致发光性能*

方合 王顺利 李立群 李培刚 刘爱萍 唐为华†

(浙江理工大学, 光电材料与器件中心, 杭州 310018)

(2010年6月7日收到; 2010年12月22日收到修改稿)

利用 532 nm 脉冲激光对沉浸在去离子水及十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液中的金属锌靶进行液相激光烧蚀, 合成了 ZnO 纳米颗粒和 Zn/ZnO 核壳结构的纳米粒子. 应用 X 射线衍射仪, 透射电子显微镜, 紫外可见分光光度计和荧光光度计表征产物的微观结构和光学性能, 并探讨其形成机理. 结果表明: 在去离子水中分别烧蚀 2 h 和 4 h 生成的 ZnO 纳米粒子的平均粒径分别为 43 nm 和 19 nm. 激光的长时间作用可以使纳米粒子粒径减小. 在 0.005 mol/L 的 SDS 水溶液中合成了 Zn/ZnO 核壳结构的纳米粒子, 这是由于 SDS 的包裹作用而造成的. 所得 ZnO 和 Zn/ZnO 纳米胶体溶液在蓝光区 450 nm(2.76 eV) 和绿光区 558 nm(2.22 eV) 处有发光峰.

关键词: 脉冲激光烧蚀, ZnO 纳米粒子, 核壳结构, 光致发光

PACS: 61.46. - w, 78.67. - n, 81.07. - b

1. 引言

近年来, 利用激光对沉浸在液体中的固体靶材进行烧蚀制备纳米材料的新方法已受到人们的广泛关注^[1-5]. 当一束高能量的脉冲激光经过透镜聚焦到固体靶材的表面时, 固体靶材受热迅速熔化或气化, 并产生高温、高压、高密度的等离子体, 等离子体内含有大量从靶材上脱落的原子、粒子以及电子. 随着激光的继续烧蚀, 等离子体不断地向外扩张, 然后快速湮没. 烧蚀结束后, 纳米粒子分散在液体中形成纳米胶体溶液^[6-8]. 液相激光烧蚀能产生一些极端条件, 从而生成一些亚稳态和新型的纳米结构. 对多种靶材, 诸如 Ag^[9-12], Au^[13,14], Ti^[15,16], Si^[17,18], Pt^[19,20] 等进行液相激光烧蚀, 并采用十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等表面活性剂改变溶液环境, 可以有效控制纳米粒子的粒径和形貌^[21-23].

利用传统方法, 如火焰喷雾法、化学气相沉积

法、热液法等^[24-26]制备纳米 ZnO 的报道已经很多, 但大部分方法所需的实验装备复杂且条件苛刻. 而液相激光烧蚀不仅制备周期短、实验装置简单、尺寸和性质具有良好的重复性, 而且产物很纯, 还可以加入不同表面活性剂还可以控制纳米粒子的粒径和生长. Yang 等^[27]通过改变 SDS 的浓度和烧蚀时间合成了叶状结构的纳米 ZnO. 在 CTAB 的水溶液中利用液相激光烧蚀 Zn 靶^[28]可获得棒状结构的纳米 ZnO. Usui 等^[29]在去离子水和多种阳离子表面活性剂溶液中生成了纳米 ZnO, 并研究了表面活性剂分子以及浓度对纳米粒子形貌和发光性质的影响. Zeng 等^[30]在室温下利用纳米粒子自组装得到树枝状的 Zn/ZnO 纳米结构, 并提出其自组装是胶体溶液中的纳米粒子非完美取向生长的结果. Singh 等^[31]在 SDS 的水溶液中烧蚀 Zn 靶合成了 ZnO-ZnOOH 组分的纳米结构, 并能很好控制纳米粒子的粒径大小和分布.

本文采用 532 nm 波长的脉冲激光对沉浸在去离子水和 SDS 水溶液中的金属 Zn 靶进行烧蚀, 制备出了纳米 ZnO 和 Zn/ZnO 核壳结构的纳米粒子. 应用 X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)

* 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(批准号:2010CB933501), 浙江省自然科学基金杰出青年研究团队课题(批准号:R4090058)和浙江省教育厅科研项目(批准号:Y200806012)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: whtang@zstu.edu.cn

对样品的物相和形貌进行表征,并探讨了 Zn/ZnO 核壳结构纳米粒子的形成过程,认为是 SDS 包裹了部分 Zn 团簇,抑制其与液相介质进一步反应导致的. 发光性能测试表明所得纳米粒子有较强的蓝光发射峰和较弱的绿光发射峰.

2. 实验

利用脉冲激光通过透镜(焦距 20 cm)聚焦到金属 Zn 靶(纯度 99.99%)上,Zn 靶沉浸并固定在装有 20 mL 溶液的石英容器中. 激光器为北京中科思远公司生产的 MQU-2000 固体激光器,激光波长 532 nm,重复频率为 10 Hz,激光单脉冲能量 100 mJ,脉冲宽度 10 ns. 样品 a 为在 20 mL 去离子水中烧蚀 2 h 生成的,样品 b 为在去离子水中烧蚀 4 h 生成的,样品 c 为在 0.005 mol/L 的 SDS 溶液中烧蚀 2 h 生成的. 随着烧蚀的进行,溶液从无色透明逐渐变浑浊,得到纳米胶体溶液. 先将制得的纳米胶体溶液做光学性质和发光性质的测试. 观察纳米胶体溶液,发现样品 a,b 的胶体溶液在烧蚀后几个小时后便发生沉淀,而样品 c 的胶体溶液能保持 2 周无沉淀. 再将样品放入高速离心机中提取,并反复用去离子水和酒精交替超声清洗,得到粉末样品在室温下干燥.

采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Discover 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,Cu $K\alpha$ 源, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)进行物相分析;用 JEOL 2010F 型透射电子显微镜(TEM)观测样品的微观结构;荧光性质测试采用配置 Xe 灯的 PLSP920 型荧光分光光度计;采用 UV-4802H 型紫外可见分光光度计测试样品的光学性质.

3. 结果与讨论

3.1. 结构与形态

图 1 给出了液相激光烧蚀后生成的 ZnO 纳米粒子的 XRD 图谱. 从图中可以看出,样品 a,b 为无杂质的六方晶系 ZnO(P63(186), JCPDS 70-2551),晶格参数为 $a = 3.2473 \text{ \AA}$, $c = 5.1986 \text{ \AA}$. 而样品 c 中除了 ZnO,还出现了 Zn 的(100),(101)晶面对应的衍射峰,可能是由于表面活性剂的包裹作用阻止了部分 Zn 纳米粒子的进一步反应.

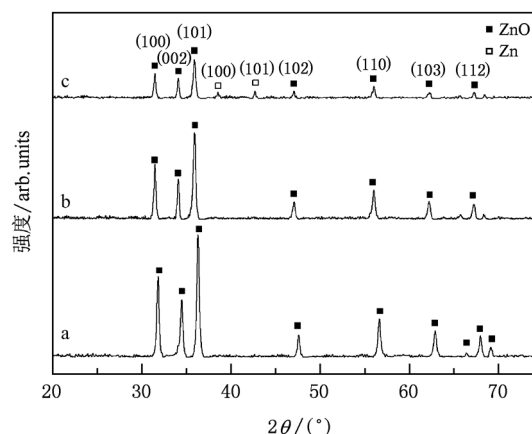


图 1 烧蚀生成的 ZnO 纳米粒子 XRD 图谱,样品 a,b 分别为在去离子水中烧蚀 2 h,4 h,样品 c 为在 0.005 mol/L 的 SDS 溶液中烧蚀 2 h

图 2 是在去离子水中烧蚀 2 h 和 4 h 后,生成的 ZnO 纳米粒子 TEM 和 HRTEM 图. 从图 2(a)可以看出,ZnO 纳米颗粒呈球形,平均粒径为 43 nm 左右,还可以看得到一些薄膜状的纳米 ZnO. 图 2(b)为烧蚀 4 h 后的 TEM 图,可以看出其平均粒径明显比图 2(a)中的要小,为 19 nm,而薄膜状的纳米 ZnO 也几乎消失. 这是因为激光的长时间作用可以跟较大纳米颗粒反应,使其粒径减小. 图 2(c)和图 2(d)分别为去离子水中烧蚀 2 h 和 4 h 后所得 ZnO 纳米粒子的 HRTEM 图,可以看出有明显的晶格条纹,并且其条纹间距均为 0.28 nm,这和 ZnO 的(100)晶面间距一致.

图 3 为在 0.005 mol/L 的 SDS 溶液中生成的 Zn/ZnO 纳米粒子的 TEM 和 HRTEM 图. 从图 3(a)可以看出,生成了 ZnO 包裹 Zn 的核壳结构纳米颗粒. 图 3(b)为 Zn/ZnO 核壳结构界面的 HRTEM 图(图 3(a)方框区域),其晶面间距分别与 ZnO 的(100)晶面和 Zn 的(002)晶面对应.

3.2. 纳米粒子的形成机理

液相激光烧蚀过程中,由于激光能量很高,能够瞬间使 Zn 靶表面熔化并气化,在靶材的表面形成高温、高压、高密度状态的等离子体^[32]. 等离子体内含有大量从 Zn 靶上脱落的原子、原子团簇、离子以及从原子上剥落的电子. 等离子体在激光作用后 60 ns 内就可以形成,其温度高达 6000°C,局部压强高达 1 GPa^[33]. 随着激光的继续烧蚀,更多的物质从靶材脱落进入等离子体使其向外膨胀,但是由

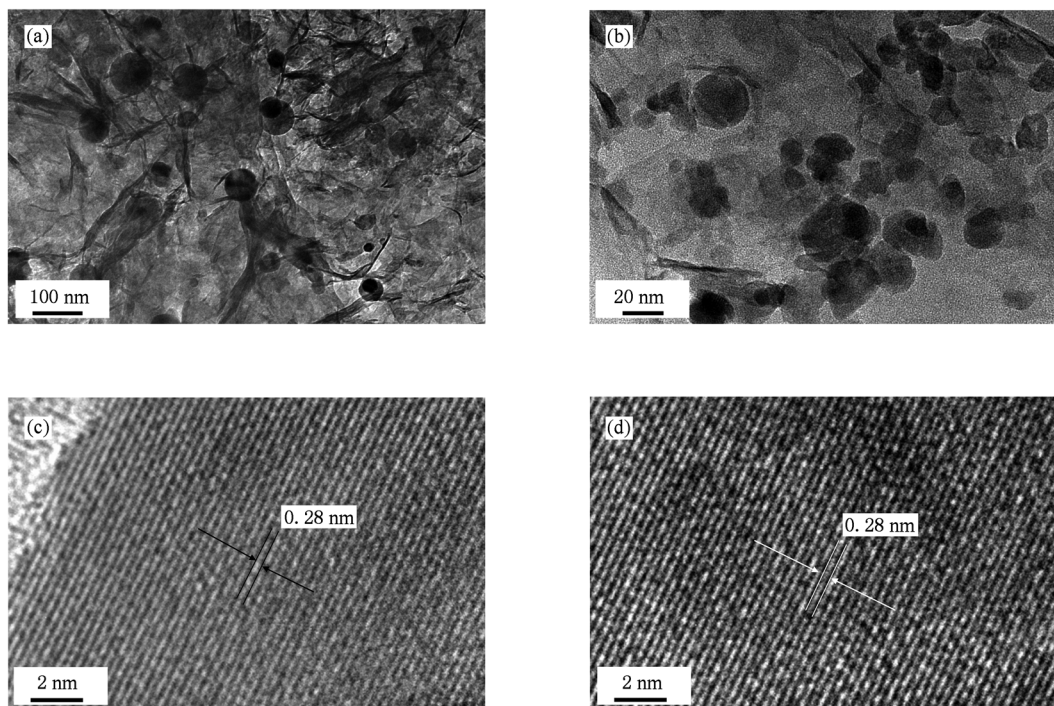


图2 (a)和(b)分别为在去离子水中烧蚀2 h和4 h的生成的ZnO纳米粒子TEM图;(c)和(d)分别为对应的HRTEM图

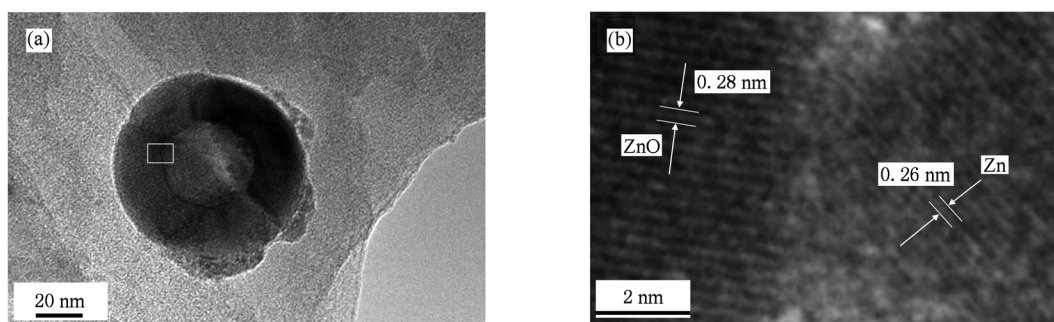
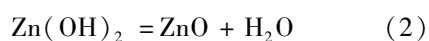
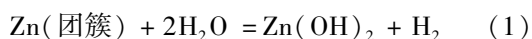


图3 (a)为在0.005 mol/L的SDS中生成的Zn/ZnO核壳结构纳米粒子TEM图;(b)为对应的HRTEM图

于液体的限制作用,就会在等离子体内产生附加压力,进而导致更高的压力温度和密度,同时会和周围的液相介质发生反应.然后快速冷却、湮没,凝聚成纳米颗粒.

在去离子水中,纳米ZnO的形成应该存在以下步骤:1)当激光照射到锌靶表面时,在固-液界面瞬间产生高温高压锌的等离子体;2)等离子体因其高温高压将继续膨胀,但同时受到液态介质的限制作用,同时从其边缘处开始温度降低,导致锌团簇的产生;3)在等离子体的湮没过程中,锌团簇与周围的水、发生化学反应.发生的化学反应如下:



锌团簇首先与水反应生成 Zn(OH)_2 ,随后在高温高压的条件下分解成ZnO.

在SDS溶液中,我们推断Zn/ZnO核壳结构的纳米颗粒形成可能是由于SDS双分子层的包裹作用.其形成示意图如图4所示.首先,从Zn靶脱落的Zn原子开始团簇,并很快被表面活性剂分子的亲水基吸附,由于在水溶液中,表面活性剂亲油基不可能裸露在外,所以就必须要吸附其他SDS分子的亲油基,这样就在Zn团簇表面形成了SDS双分子层.从而抑制了Zn团簇与液相介质的进一步反应,未被表面活性剂包裹的Zn与液相介质相互作用形成了ZnO吸附在Zn团簇的表面,这样就形成了Zn/ZnO核壳结构的纳米粒子^[34],吸附在纳米粒子上的表面活性剂分子能够降低颗粒之间的吸引能,并在

颗粒之间形成有效空间电阻,使颗粒之间的排斥能提高,这就使得纳米粒子更好的分散在溶液中,不易团聚.

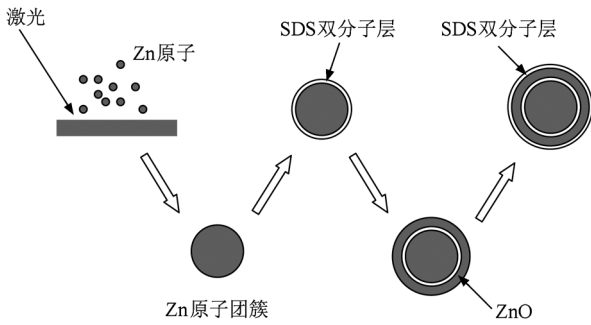


图4 Zn/ZnO 核壳结构的纳米颗粒形成的示意图

3.3. 光学和发光性能

图5 为在去离子水中生成 ZnO 纳米胶体溶液以及在 0.005 mol/L 的 SDS 溶液中生成的 Zn/ZnO 纳米胶体溶液的紫外可见光吸收谱图. 从图中可以看出,纳米胶体溶液的吸收峰在 345 nm 左右,通过公式

$$E = h \frac{c}{\lambda}, \quad (3)$$

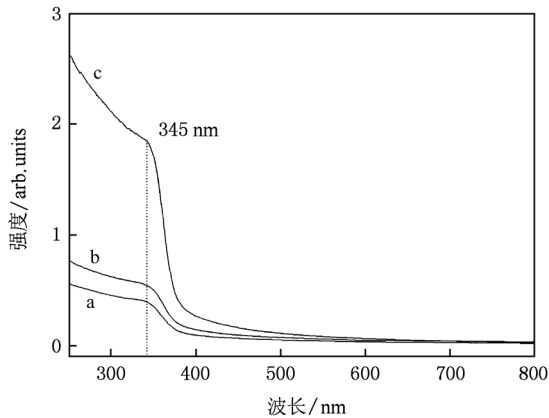


图5 纳米胶体溶液的紫外可见光吸收谱图, a: 2 h 去离子水中; b: 4 h 去离子水中; c: 2 h 0.005 mol/L SDS 溶液中

计算得到其带隙为 3.59 eV, 而普通 ZnO 带隙为 3.37 eV, 吸收带向短波方向的蓝移可能是由量子限域效应引起的^[17]. 量子限域效应涉及到材料中激子的生成. 激子实际上是固体中的一个激发态, 它是由于吸收了光的能量而形成. 当入射光的能量小于半导体的禁带宽度时, 入射光可能从某些原子中激发出电子、同时留下空穴. 由于同处于一个原子

上, 电子-空穴对的相互作用很强, 构成一个系统, 称为激子. 当半导体纳米颗粒的半径小于激子波尔半径时, 电子的平均自由程受小粒子的限制而局域于很小的范围内, 空穴很容易与它形成激子, 引起电子的空穴波函数的叠加, 这就很容易产生激子吸收带. 激子的振子强度、进而激子带的吸收系数随粒径下降而增加, 即出现激子增强吸收并蓝移, 这就称作量子限域效应. 样品 c 对紫外光的吸收比样品 a, b 明显增强的原因可能是由于表面活性剂吸附在纳米粒子的表面, 有效地防止了纳米粒子的团聚, 使纳米粒子更好的分散在溶液中; 而在去离子水中, 粒子容易发生团聚, 不易分散.

图6 为在去离子水中和 0.005 mol/L SDS 溶液中得到的纳米胶体溶液的荧光光谱图, 其中激发波长 E_x 为 334 nm. 从图中可以看出, 所得纳米胶体溶液在蓝光区 450 nm (2.76 eV) 处有较强的发光峰, 在绿光区 558 nm (2.22 eV) 有较弱的发光峰, 均小于前面算得纳米 ZnO 的带隙 3.59 eV, 可能是空位或间隙原子缺陷导致的发光^[35]. 在 0.005 mol/L 的 SDS 溶液中得到的 Zn/ZnO 纳米胶体溶液的蓝光峰明显强于在去离子水中得到的纳米胶体溶液的蓝光峰. 其原因同样是由于表面活性剂吸附在纳米粒子的表面, 有效地防止了纳米粒子的团聚, 使纳米粒子更好的分散在溶液中, 而在去离子水中, 粒子容易发生团聚, 不易分散, 甚至发生沉淀, 这样就降低了胶体溶液的浓度, 使得其吸收峰变弱.

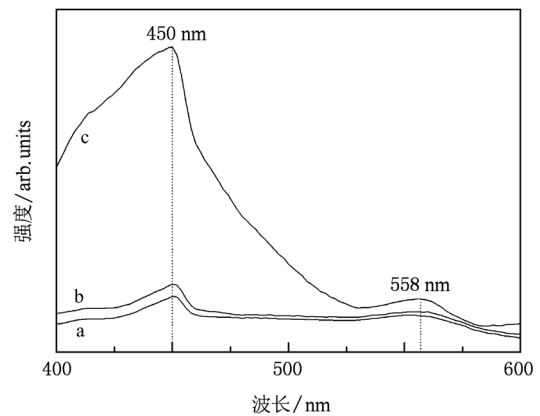


图6 纳米胶体溶液的荧光光谱图, a: 2 h 去离子水中; b: 4 h 去离子水中; c: 2 h 0.005 mol/L SDS 溶液中, 激发波长为 334 nm

4. 结 论

采用液相激光烧蚀法合成了 ZnO 和 Zn/ZnO

核壳结构的纳米颗粒. 在去离子水中分别烧蚀 2 h 和 4 h 得到的 ZnO 纳米粒子平均粒径分别为 43 nm 和 19 nm. 激光的长时间作用能使较大的纳米粒子变小. 此外, 在 0.005 mol/L 的 SDS 水溶液中合成了 Zn/ZnO 核壳结构的纳米粒子, 这是由于 SDS 的包裹作用抑制了 Zn 团簇与液相介质的进一步反应, 而未被 SDS 包裹的 Zn 与液相介质相互作用形成了 ZnO, 并吸附在 Zn 团簇的

表面. ZnO 和 Zn/ZnO 核壳结构的纳米颗粒均在 345 nm (3.59 eV) 处有吸收峰, 其带隙比普通 ZnO (3.37 eV) 大, 产生蓝移现象. ZnO 和 Zn/ZnO 纳米粒子在蓝光区 450 nm (2.76 eV) 处和绿光区 558 nm (2.22 eV) 处均有发光峰, 且 Zn/ZnO 核壳结构的纳米粒子在蓝光区发光比 ZnO 强. 改变烧蚀时间对 ZnO 纳米粒子的光学性能和发光性能影响不明显.

- [1] Mafune F, Kohno J Y, Takeda Y, Kondow T 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 5114
- [2] Zhong M J, Guo G L, Yang J Y, Ma N H, Ye G, Guo X D, Li R X, Ma H L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1223
- [3] Li B, Kawakami T, Hiramatsu M 2003 *Appl. Surf. Sci.* **210** 171
- [4] Chen J W, Dong Q Z, Yang J, Guo Z X, Song Z L, Lian J S 2004 *Mater. Lett.* **58** 337
- [5] Liang C H, Sasaki T, Shimizu Y, Koshizaki N 2004 *Chem. Phys. Lett.* **389** 58
- [6] Yang G W 2007 *Prog. Mater. Sci.* **52** 648
- [7] Phuoc T X, Howard B H, Martello D V, Soong Y, Chyu M K 2008 *Opt. Laser. Eng.* **46** 829
- [8] Liang C H, Shimizu Y, Sasaki T, Koshizaki N 2005 *Appl. Phys. A* **80** 819
- [9] Tarasenko N V, Butsen A V, Nevar E A 2005 *Appl. Surf. Sci.* **247** 418
- [10] Mafune F, Kohno J Y, Takeda Y, Kondow T 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 9111
- [11] Phuoc T X, Soong Y, Chyu M K 2007 *Opt. Laser. Eng.* **45** 1099
- [12] Tsuji T, Thang D H, Okazaki Y, Nakanishi M, Tsuboi Y, Tsuji M 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 5224
- [13] Kim H J, Onoe J 2009 *Opt. Laser. Eng.* **47** 532
- [14] Kabashin A V, Meunier M, Kingston C, Luong H T 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 4527
- [15] Nikolov A S, Atanasov P A, Milev D A, Stoyanov T A, Deleva A D, Peshev Z Y 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 5351
- [16] Takada N, Nakano T, Sasaki K 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 9572
- [17] Semaltianos N G, Logothetidis S, Perrie W, Romani S, Potter R J, French P, Sharp M, Dearden G, Watkins K G 2008 *Mat. Sci. Eng. B* **9** 135
- [18] Svrcek V, Kondo M 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 9643
- [19] Nichols W T, Sasaki T, Koshizaki N 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 114911
- [20] Nichols W T, Sasaki T, Koshizaki N 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 114912
- [21] Liu P S, Cai W P, Zeng H B 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 3261
- [22] Chen Y H, Yeh C S 2002 *Colloids Surf. A* **197** 133
- [23] Huang C C, Yeh C S, Ho C J 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 4940
- [24] Li H, Xie E Q, Zhang H L, Pan X J, Zhang Y Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3584 (in Chinese) [李 晖、谢二庆、张洪亮、潘孝军、张永哲 2007 物理学报 **56** 3584]
- [25] Tang B, Deng H, Shui Z W, Wei M, Chen J J, Hao X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5176 (in Chinese) [唐 斌、邓 宏、税正伟、韦 敏、陈金菊、郝 昕 2007 物理学报 **56** 5176]
- [26] Sekiguchi T, Miyashita S, Obara K, Shishido T, Sakagami N 2000 *Growth* **72** 214
- [27] Yang L, May P W, Yin L, Scott T B 2007 *Nanotechnology* **18** 215602
- [28] He C, Sasaki T, Shimizu Y, Koshizaki N 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 2196
- [29] Usui H, Shimizu Y, Sasaki T, Koshizaki N 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 120
- [30] Zeng H B, Liu P S, Cai W P, Cao X L, Yang S K 2007 *Cryst. Growth Des.* **7** 1092
- [31] Singh S C, Gopal R 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 2812
- [32] Zhang D M, Li Z H, Huang M T, Zhang M J, Guan L, Zou M Q, Zhang Z C 2001 *Chin. Phys. Soc.* **50** 914 (in Chinese) [张端明、李智华、黄明涛、张美军、关 丽、邹明清、钟志成 2001 物理学报 **50** 914]
- [33] Ogale S B, Patail P P, Phase D M 1987 *Phys. Rev. B* **36** 8237
- [34] Zeng H B, Cai W P, Li Y, Hu J L, Liu P S 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 18260
- [35] Zeng H B, Duan G T, Li Y, Yang S K, Xu X X, Cai W P 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 561

Synthesis and photoluminescence of ZnO and Zn/ZnO nanoparticles prepared by liquid-phase pulsed laser ablation *

Fang He Wang Shun-Li Li Li-Qun Li Pei-Gang Liu Ai-Ping Tang Wei-Hua[†]

(Center for Optoelectronics Materials and Devices, Zhejiang Sci-tech University, Hangzhou 310018, China)

(Received 7 June 2010; revised manuscript received 22 December 2010)

Abstract

ZnO nanoparticles and Zn/ZnO core/shell structured nanoparticles are synthesized by ablating zinc target in deionized water and sodium dodecyl sulfate (SDS) solutions, respectively, using pulsed laser ablation with 532 nm pulsed infrared laser. The microstructures and photoluminescence properties of the products are characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, ultraviolet-visible and PL spectrophotometer. The formation mechanism of ZnO and Zn/ZnO nanoparticles is discussed. The results show that the mean diameters of ZnO nanoparticles are 43 nm and 19 nm, respectively, after ablating the zinc target for 2 and 4 hours in deionized water. The longer-time ablation may lead to the interaction of the ablating laser beam with the ZnO nanoparticles, resulting in the decrease of the mean diameter of ZnO. Zn/ZnO core/shell structured nanoparticles can be obtained in 0.005 mol/L SDS solution due to the enwrapping of SDS to the Zn nanoparticles. A blue photoluminescence at about 450 nm (2.76 eV) and a green one at about 558 nm (2.22 eV) are observed for the colloidal solutions of ZnO and Zn/ZnO nanoparticles.

Keywords: pulsed laser ablation, ZnO nanoparticles, core/shell structure, photoluminescence

PACS: 61.46. - w, 78.67. - n, 81.07. - b

* Project supported by the National Basic Research Program of China (973 Program) (Grant No. 2010CB933501), the Innovative Youth Team of Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. R4090058) and the Ministry of Education of Zhejiang Province (Grant No. Y200806012).

[†] Corresponding author. E-mail: whtang@zstu.edu.cn