

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0206-04

激光烧蚀法制备氧化锌纳米颗粒及其光谱特性

赵 艳, 蒋毅坚

(北京工业大学国家产学研激光技术中心, 北京 100022)

摘要 采用激光烧蚀法, 在不同功率条件下, 制备出氧化锌纳米颗粒, 并对其进行了尺寸表征、光致发光和拉曼光谱测量。结果表明: 在不同功率条件下获得的氧化锌纳米颗粒尺寸分布均为 10~50 nm, 但是随着激光烧蚀功率的增加, 颗粒的凝聚程度增大, 导致其光致发光谱发生红移; 而其拉曼光谱不发生变化。最后, 对氧化锌纳米颗粒的激光烧蚀机制进行了解释。

关键词 激光技术; 激光烧蚀; 氧化锌; 纳米颗粒; 光致发光; 拉曼光谱

中图分类号 O433 **文献标识码** A

Spectroscopy Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Pulse Laser Ablation

ZHAO Yan, JIANG Yi-jian

(National Center of Laser Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract With different laser energy outputs, a series of ZnO nanoparticles were prepared using the method of the pulse laser ablation, which were characterized by transmission electron microscope (TEM) images, photoluminescence spectra and Raman spectra. The results indicated that the size distributions and Raman spectra of ZnO nanoparticles were independent of laser energy outputs; however, with the increase of laser energy output, the photoluminescence spectra (PL) of the nanoparticles exhibited a red-shift because of the agglomeration. Finally, the mechanism of pulse laser ablation for ZnO nanoparticles was also discussed.

Key words laser technique; pulse laser ablation; ZnO; nanoparticles; photoluminescence spectra; Raman spectra

1 引 言

氧化锌是新一代宽带半导体材料, 具有六方结构, 晶格常数为 $a=0.325$ nm, $c=0.52$ nm, 室温下的禁带宽度为 3.3 eV, 具有极高的激子束缚能 (60 meV), 比室温热离子化能 26 meV 大得多。此外, 氧化锌有化学稳定性高和耐高温的特性, 而且无毒、来源丰富、价格低廉。这些优点使其成为制备光电子器件的优良材料, 尤其在紫外探测, 发光二极管 (LED), 激光二极管 (LD) 等领域极具开发和应用的價值^[1~6], 迅速成为继 GaN 之后的半导体新材料研究的国际新热点。多种形式的氧化锌材料, 如氧化锌纳米超薄膜, 纳米带/线/棒, 纳米颗粒以及粉末等室温下光电特性的研究备受关注。

目前, 在氧化锌纳米颗粒制备方面, 主要采用化

学方法: 溶胶-凝胶法^[7], 沉淀法^[8], 水热法^[9], 微乳液法^[10]。这些方法获得的纳米颗粒尺度比较均匀, 但是制备工艺复杂。而近年来, 激光以其突出的优点成为纳米材料制备的新技术。

本文提出了氧化锌纳米颗粒制备的物理方法——激光烧蚀方法, 并获得了在不同的激光输出功率条件下的 ZnO 纳米颗粒。对其进行颗粒尺度形貌表征, 指出了颗粒的凝聚程度与其光致发光谱以及拉曼光谱的依赖关系, 并对烧蚀机制进行了初步解释。

2 实验过程

采用纯度为 99.9% 的氧化锌陶瓷作为激光烧蚀靶材。使用前用乙醇, 丙酮, 乙醇依次清洗, 然后用去离子水超声清洗, 最后将其浸入装有 20 mL 去

基金项目: 北京市属市管高等学校人才强教计划、北京市科技创新平台资助课题。

作者简介: 赵 艳(1979—), 女, 山东人, 博士研究生, 主要从事激光制备氧化锌纳米材料方面的研究。

E-mail: zhaoyan@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 蒋毅坚(1962—), 男, 江苏人, 教授, 博士生导师, 主要从事激光材料制备技术和激光拉曼光谱方面的研究。

E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn

离子水的干净烧杯中。

采用 FC-QBY200 型 Nd:YAG 脉冲激光器作为激光烧蚀光源,激光波长为 1064 nm,脉冲宽度 30 ns。重复频率为 5 Hz,烧蚀时间为 30 min。图 1 为激光烧蚀氧化锌纳米颗粒的实验装置示意图。激光通过焦距为 200 mm 的透镜照射到浸没在去离子水的氧化锌陶瓷靶材上(光斑尺寸为 2 mm)。实验过程中,为了便于比较,烧蚀时间、重复频率等参数均保持不变,仅改变激光的输出功率,从而获得一系列氧化锌纳米颗粒溶胶。

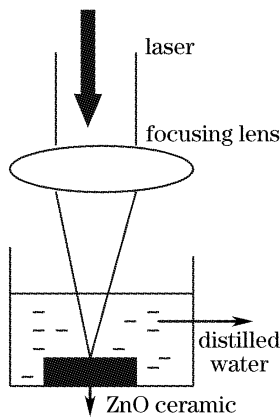


图 1 激光烧蚀 ZnO 纳米颗粒装置示意图

Fig. 1 Sketch map of laser ablation for ZnO nanoparticles

氧化锌颗粒尺度采用日立 H-600 型透射电镜 (TEM) 测量;光致发光光谱和拉曼光谱测量分别采用法国 JY 公司的 Fluorolog-3 型荧光光谱仪以及英国 Renishaw 公司的 RM-2000 型拉曼光谱仪。测量温度为室温。

3 结果与讨论

3.1 光致发光谱

图 2 给出了在不同激光功率下氧化锌纳米颗粒

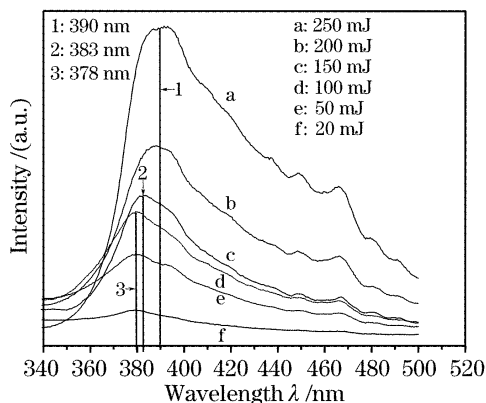


图 2 在不同激光功率下制备的氧化锌纳米颗粒的光致发光谱

Fig. 2 Photoluminescence spectra of ZnO nanoparticles prepared at different laser energy outputs

的光致发光谱。其发光峰中心位置都在 380 nm 左右,对应于氧化锌近带边跃迁产生的紫外光,归属于自由激子的再结合。从图中可以看出,当激光功率分别为 20 mJ, 50 mJ, 100 mJ 时,发光谱峰中心位于 378 nm;当激光功率为 150 mJ 时,发光峰中心位于 383 nm;激光功率增至 200 mJ 和 250 mJ 时,光致发光峰中心红移至 390 nm。

3.2 透射电镜

根据我们对于激光烧蚀制备银纳米颗粒的讨论^[11],当颗粒的尺寸增大时,其光致发光谱会发生相应的红移。为此,对氧化锌纳米颗粒进行了透射电镜的测量。结果表明,在不同激光烧蚀功率下,氧化锌颗粒尺寸分布却是相同的,都在 10~50 nm 之间。图 3 和图 4 为在不同激光烧蚀功率下的氧化锌纳米颗粒透射电镜照片,其功率分别为 100 mJ 和 200 mJ,代表了发光中心的两个极值(378 nm 和 390 nm)。比较两图可以看出:单个氧化锌颗粒的尺寸并没有呈现出差异;不同的是,图 3 的颗粒相对比较分散,而图 4 发生了团聚,颗粒连接在了一起。因此,认为造成氧化锌纳米颗粒发光峰红移的主要原因是颗粒的团聚和连接。为了验证上述观点,将 200 mJ 激光功率下烧蚀所得的氧化锌纳米颗粒溶液离心分离,取上层溶夜,进行透射电镜和光致发光谱测量。结果显示:离

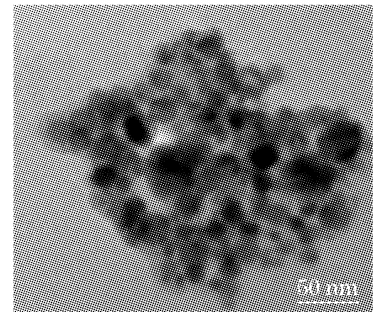


图 3 氧化锌纳米颗粒的透射电镜照片,激光功率为 100 mJ

Fig. 3 TEM image of ZnO nanoparticles prepared at laser energy output of 100 mJ

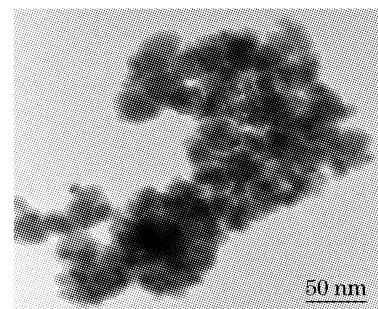


图 4 氧化锌纳米颗粒的透射电镜照片,激光功率为 200 mJ

Fig. 4 TEM image of ZnO nanoparticles prepared at laser energy output of 200 mJ

心分离后的溶液颗粒的团聚和连接程度降低,而光致发光峰中心蓝移到 382 nm 附近。

3.3 拉曼光谱

图 5 给出了 100 mJ, 200 mJ 激光功率下制备的氧化锌颗粒以及陶瓷块材的拉曼光谱。可以看出: 三者的拉曼光谱基本相同。因此,氧化锌颗粒的拉曼光谱并不受激光烧蚀功率的影响,也即和颗粒的状态没有关系。这一点和张树霖等^[12]的研究结果一致。

表 1 给出了氧化锌颗粒拉曼峰的归属,依据是 Ü. Özgür 等^[13]的工作。根据群论计算,ZnO 属于 C_{6v}^4 空间群,有六个拉曼活性振动模式,分别是 $A_1(\text{LO})$, $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_2(\text{low})$ 以及 $E_2(\text{high})$ 。从图 5 的拉曼光谱图,观察到了氧化锌颗粒的五个拉曼基频模振动峰,如表 1 所示。 $E_1(\text{LO})$ 模式应该在 585 cm^{-1} 左右,但在本实验中没有观察到。除此之外,图 5 中观察到的 330 cm^{-1} , 541 cm^{-1} , 660 cm^{-1} 处的谱峰,很可能归属于氧化锌的多重声子散射^[12]。

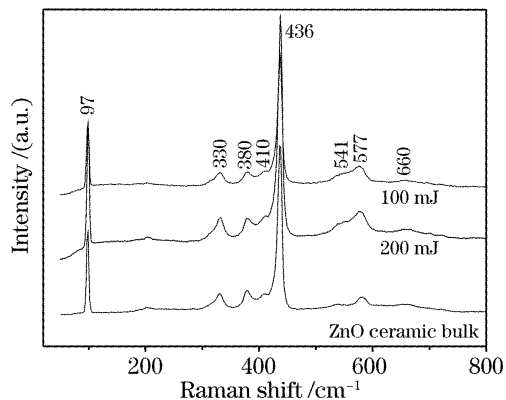


图 5 氧化锌颗粒以及陶瓷块材的拉曼图

Fig. 5 Raman spectra of ZnO particles and ZnO bulk ceramic

表 1 氧化锌拉曼振动模式指认

Table 1 Assignments of Raman shift of ZnO particles

Raman shift / cm^{-1}	Symmetry
97	$E_2(\text{low})$
380	$A_1(\text{TO})$
410	$E_1(\text{TO})$
436	$E_2(\text{high})$
577	$A_1(\text{LO})$

4 烧蚀机制

长期以来,研究者们提出了众多的理论模型对脉冲激光烧蚀机制进行了解释,但是这些理论模型

都不能解释激光和固体相互作用中的所有现象^[14]。在实验中,Nd:YAG 激光(波长 1064 nm)与氧化锌靶材表面相互作用时,水对激光能量的吸收可以忽略不计,由于 1064 nm 波段的热效应显著,使得氧化锌表面温度快速升高而引起熔化,形成一个高温高压液体或气体层,伴随着“啪啪”的声音,发生了强烈的“爆炸沸腾”(explosive boiling)或者说“相爆炸”(phase explosion),在沸腾过程中,出现液泡成核现象(bubble nucleation)。根据 A. Miotello 等^[15]最初的讨论,“相爆炸”模型只有在激光脉冲大于 10 ns 时才成立,因为液泡成核需要 10~100 ns 的时间,即成核必须在一个脉冲内完成。但是 Liu^[16]认为在激光脉冲宽度小于 10 ns 的情况下,“相爆炸”可以在一个脉冲完成之后发生,与 V. Craciun 等^[17]的实验结果相一致。本实验所用 Nd:YAG 激光器脉冲宽度为 30 ns,因此不存在上述争议。相爆炸所形成的氧化锌核可以合并,在靶表面压力作用下,从氧化锌表面层逃离,遇到温度较低的去离子水时,迅速冷凝成球形的颗粒,靶材表面随之留下一些圆形凹坑。

5 结 论

采用脉冲激光烧蚀法,在不同激光功率条件下制备出氧化锌纳米颗粒。对其颗粒尺寸进行了表征,测量了其光致发光谱和拉曼光谱。结果表明:在不同功率条件下获得的氧化锌纳米颗粒尺寸分布均为 10~50 nm,但是随着激光烧蚀功率的增加,颗粒的凝聚程度增大,导致其光致发光谱发生红移;而其拉曼光谱则不发生变化。

参 考 文 献

- 1 M. H. Huang, S. Mao, H. Feick. Room temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, **292**(5523): 1897~1899
 - 2 D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(17): 2230~2232
 - 3 K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(3): 403~405
 - 4 Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on *c*-plane sapphire: Growth and characterization [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(7): 3912~3918
 - 5 S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(4): 2287~2294
 - 6 Wu Run, Xie Changsheng, Wang Aihua *et al.*. Optical absorbability of ZnO nanopowders and application in surface-hardening of materials [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(11): 1053~1056
- 吴 润,谢长生,王爱华 等. ZnO 纳米粉吸光特性及其应用实

- 例 [J]. 中国激光, 2003, **30**(11): 1053~1056
- 7 E. A. Meulenkamp. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**(29): 5566~5572
- 8 Zhang Weiqiang, Deng Yu. Research progress in nano-zinc oxide [J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2001, **2**(9): 42~44
张卫强, 邓宇. 纳米氧化锌研究进展 [J]. 精细石油化工进展, 2001, **2**(9): 42~44
- 9 Zhan Guoping, Huang Kelong, Liu Suqin. Recent development in preparing techniques and research of nanometer zinc oxide [J]. *New Chemical Materials*, 2001, **29**(7): 15~18
詹国平, 黄可龙, 刘素琴. 纳米级氧化锌的制备技术与研究进展 [J]. 化工型新材料, 2001, **29**(7): 15~18
- 10 B. L. Yu, B. S. Zou, X. C. Wu *et al.*. Preparation of ZnO nanometer powder and their ESR properties [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 1995, **16**(7): 558~560
- 11 Y. Zhao, Y. J. Jiang, Y. Fang. Spectroscopy property of Ag nanoparticles [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2006, **65**: 1003~1006
- 12 S. L. Zhang, Y. B. Zhang, W. Liu *et al.*. Lack of dependence of the Raman frequency of optical vibrational modes on excitation wavelength in polar nanosemiconductors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006 (to be published)
- 13 Ü. Özgür, Ya I. Alivov, C. Liu *et al.*. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**: 041301-1~041301-103
- 14 Dang Haijun, Qin Qizong. Physical and chemical processes and mechanism of pulsed laser ablation of metal oxides [J]. *Chinese J. Quantum Electronics*, 2004, **21**(2): 216~223
党海军, 秦启宗. 脉冲激光烧蚀金属氧化物的物理化学过程及反应机理 [J]. 量子电子学报, 2004, **21**(2): 216~223
- 15 A. Miotello, R. Kelly. Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(24): 3535~3537
- 16 Q. M. Liu. Thermodynamic evolution of phase explosion during high-power nanosecond laser ablation [J]. *Phys. Rev. E*, 2003, **67**(1): 016410-1~016410-5
- 17 V. Craciun, N. Bassim, R. K. Singh *et al.*. Laser-induced explosive boiling during nanosecond laser ablation of silicon [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **186**: 288~292