



高分子自组装 ZnO 纳米带合成过程的研究

邹 强 张之圣 李海燕* 李玲霞 胡 明 秦玉香 刘志刚

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

关键词: ZnO; 纳米带; 聚乙烯醇

中图分类号: O614.24+1; O641

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)09-1675-04

Preparation Process of ZnO Nanobelts Self-assembling Generated *via* Polymer

ZOU Qiang ZHANG Zhi-Sheng LI Hai-Yan* LI Ling-Xia HU Ming QIN Yu-Xiang LIU Zhi-Gang

(School of Electronic and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: ZnO nanobelts were synthesized from zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) and polyvinyl alcohol(PVA) at about 300 °C, 400 °C, and 550 °C. The products were characterized by scanning electron microscope(SEM) and transmission electron microscope(TEM). The ZnO nanobelts were typically 10~30 μm in length and 30~8 000 nm in width. The results show that the ZnO Y-nanobelts were formed owing to dislocation structure. The thermal treatment of 120 °C and enough time for growth of the crystal are essential to ZnO nanobelts synthesis.

Key words: ZnO; nanobelts; polyvinyl alcohol

0 引言

ZnO是一种具有六角纤锌矿晶体结构的宽禁带半导体材料,室温下的带隙宽度约为 3.37 eV。一维纳米结构的 ZnO 是一种具有重要应用价值的半导体材料,室温下的激子结合能高达 60 meV,可用于制作短波长光电器件,如发光二极管^[1]、紫外光探测器^[2]、高频滤波器^[3]和紫外激光器等,制作发光器件可以获得更高的光增益,也使 ZnO 在大幅度提高光存储密度方面具有巨大的潜在应用价值。纳米尺寸的 ZnO 材料还具有高效率、低电压磷光性,因此可以用作低电压平板显示器的发光材料,在场发射显示器和平板显示器等工业领域具有广泛应用前景^[4-7]。ZnO 纳米带结构自发现以来,多以金属粉末高温热蒸发法合成^[8-12]。本工作以乙酸锌

($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和聚乙烯醇(PVA)为原料,在 300~550 °C合成了 ZnO 纳米带结构,并研究了合成过程中不同热处理条件对 ZnO 纳米带形貌的影响程度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

采用荷兰 Philip XL30ESEM 环境扫描电子显微镜对样品进行形貌观察。测试样的制备方法是玻璃片上的样品刮下,用双面胶粘于洁净的玻璃片上,喷金测试。

用荷兰 Philip Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜对样品进行形貌分析,并用电子能谱(EDS)分析进行元素组分分析。测试样的制备方法为取少量样品放于无水乙醇中超声分散,用铜网捞出样品,晾

收稿日期:2006-03-02。收修改稿日期:2006-06-11。

天津市自然科学基金重点资助项目(No.05YFJZJC00200)。

*通讯联系人。E-mail: lihaiyan@tju.edu.cn

第一作者: 邹 强,男,28岁,博士研究生;研究方向:纳米材料与纳米器件。

干后制得待测样品。

试剂采用聚乙烯醇 (PVA, 北京新光化学试剂厂, 醇解度 $\geq 97\%$, 平均聚合度 1750 ± 50 , 化学纯); 乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 天津市耀华化学试剂有限责任公司, 分析纯); 实验用水全部为去离子水。

1.2 ZnO 纳米带的制备

称取一定量的 PVA 和去离子水按质量比 4:100 混合, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴加热, 不断搅拌直至溶解; 将 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 PVA 溶液按 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:PVA=2:1(溶质质量比)混合, 混合过程中需要 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热并机械搅拌 0.5~1 h。混合均匀后, 用滴管吸取混合溶液, 滴于玻璃片上, 放入烘箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 取出放入箱式电阻炉, 依次经过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 不同的热处理加工, 每个热处理过程均保温 1h。取出样品在空气中冷却至室温, 待完全冷却后表征、分析。

2 结果与讨论

2.1 PVA 的热重和 SEM 分析

图 1 是 PVA 的热失重(TG)曲线。由于 PVA 中含有少量的游离水分及生产 PVA 过程中未完全脱除的醋酸(沸点 $118\text{ }^\circ\text{C}$), 因此, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 之前 TG 曲线中有少量失重表现, 对应了这些游离小分子物质的挥发。 $120\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$ 之间 PVA 几乎没有失重, 在此温度范围内主要发生的是侧链羟基的缩合反应, 生成醚键, 形成高分子交联网络结构。升温至 $240\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, 失质量率明显增加, 表明在此温度范围内 PVA 高分子链开始发生断裂, 快速降解生成醋酸、乙醛(沸点 $20.2\text{ }^\circ\text{C}$)、丁烯醇和水; 来不及分解的聚乙烯醇则变成含有共轭双键的聚合物^[13,14]。 $300\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内 PVA 发生碳化、氧化, 至此 $550\text{ }^\circ\text{C}$ PVA 完全降

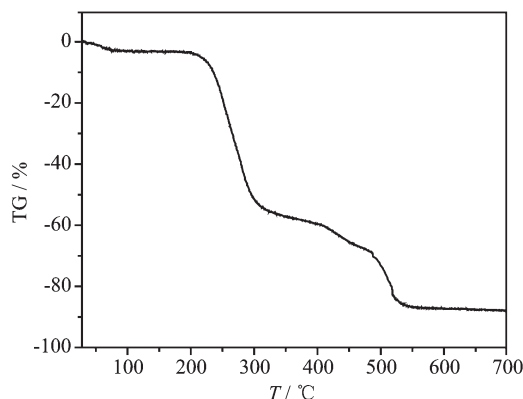


图1 PVA 的热重分析

Fig.1 TG curve of PVA

解, 因此本工作将热处理的目标温度定在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 。本工作引入 PVA 的目的在于它可以在 ZnO 纳米带的合成过程中起到辅助生长的作用, 同时 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, PVA 完全降解, 不会将任何杂质引入 ZnO 纳米带的物相中。

原始的 PVA 大分子链处于彼此缠绕状态, 如图 2 所示, 要在常温下溶解于水需要较长的时间, 因此可以采用水浴方式辅助溶解, 或者将配置的混合物静置 24 h, 利用溶胀过程使 PVA 与水完全混合, 成为均匀溶液。平均聚合度不同的 PVA 所需的水浴温度也是不同的, 对于平均聚合度 1750 ± 50 的 PVA 适合采用 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件。

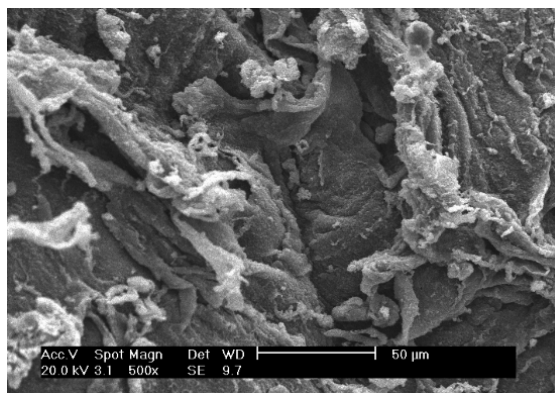


图2 PVA 的扫描电子显微镜分析

Fig.2 SEM image of PVA

2.2 ZnO 的 SEM 形貌分析

样品经过 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥后, 经过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, 就已经开始产生大量准一维纳米带结构, 如图 3a 所示, 说明 ZnO 纳米带结构开始形成于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的温度区间范围内, 此时纳米带结构与有机物混合在一起。随着温度升高, 有机物继续分解、挥发, 温度达到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 样品中依旧存在部分有机物, 如图 3b 所示。 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后样品的 SEM 图, 有机物几乎分解挥发完全, 合成了带宽为 $30\text{ nm}\sim 8\text{ }\mu\text{m}$, 带长 $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$, 纳米带厚度约十几纳米, 结构规整的 ZnO 纳米带, 如图 3c 和 3d 所示。没有为 ZnO 晶体提供足够的生长时间, 升温速度过快时, 只能得到片状的 ZnO 结构, 如图 3e 所示。没有 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥这个过程, 直接将混合溶液升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 得到的样品为非结晶态无序, 如图 3f 所示, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥这个过程中, 溶液可能利用基底能量较低的特点, 完成了结晶成核过程。可见保证 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥和提供充分的晶体生长时间是合成 ZnO 纳米带结构的重要影响因素。

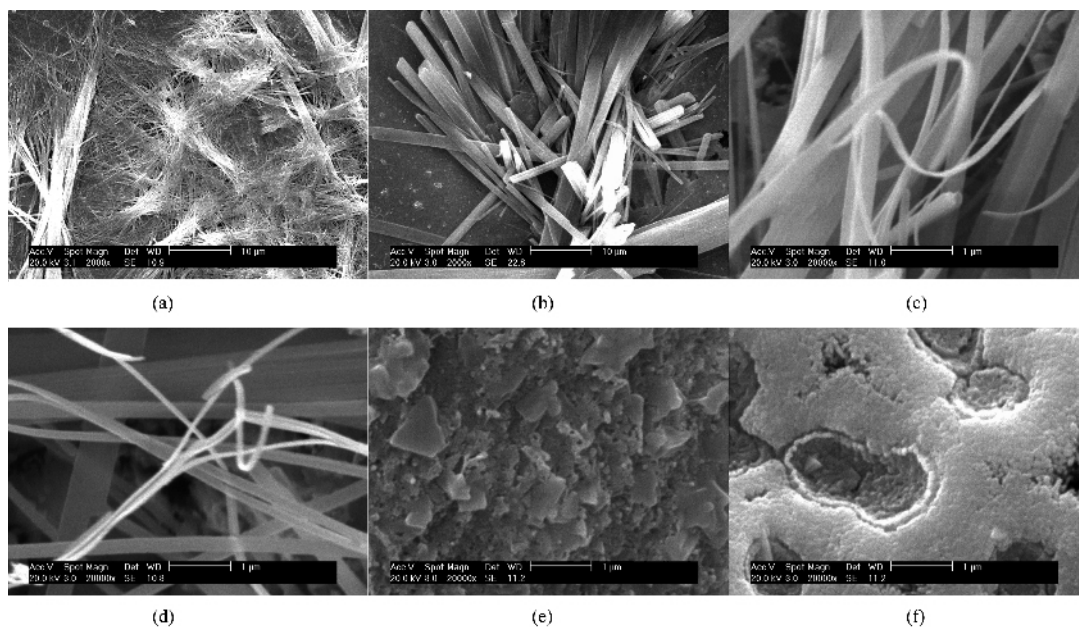


图3 ZnO 样品的扫描电镜分析

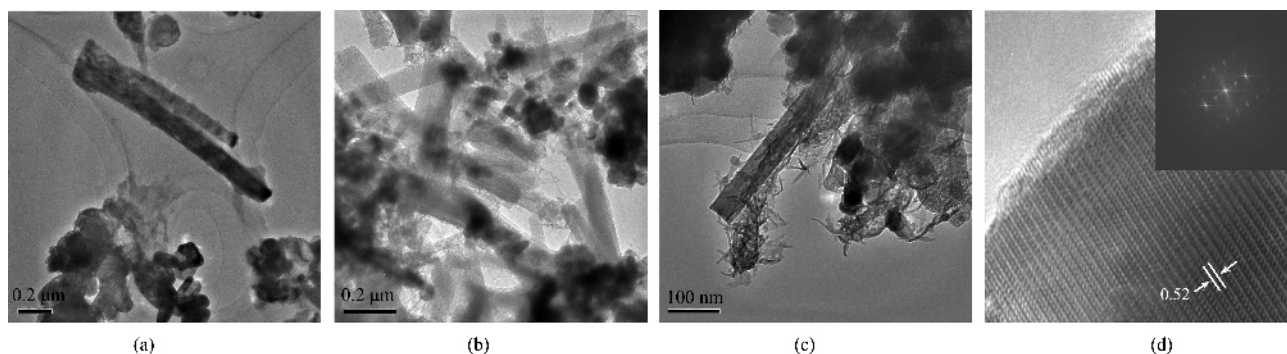
Fig.3 SEM images of ZnO samples (a) ZnO nanobelts synthesized by heat treatment at (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 550 °C, (e) very fast temp. ramp, (f)no heat treatment at 120 °C

2.3 TEM 形貌和结构分析

图 4a,4b,4c,4d 为 550 °C 热处理后得到的 ZnO 纳米带结构透射电子显微镜(TEM)和高分辨电子显微镜(HRTEM)形貌像。图 4a 中纳米带的结构较为均一,平均带宽~100 nm,图 4b 中可以看出,合成的 ZnO 纳米带有分叉的现象,形成这种结构可能是位错原因造成的。图 4c 中 ZnO 纳米带,带端形貌十分规整,带宽均一。在周围发现多脚形 ZnO 纳米结构,结合 SEM 分析可知这种多脚形 ZnO 纳米结构在样品中的比例十分少。从图 4d 可以测出 ZnO 纳米带长度方向上的点阵常数为 0.52 nm,对应了 ZnO 的 c

轴方向,傅立叶变换表明 ZnO 纳米带为单晶结构。同时发现存在部分为错,对应了 ZnO 纳米带存在分叉结构的可能。

以上结果说明,热处理的温度和升温过程对 ZnO 形貌影响很大,只有在一定的热处理手段下,才能制备出结晶良好的 ZnO 纳米带结构。当热处理温度低时,有机物没有完全挥发,无法实现 ZnO 纳米带的合成;当没有给样品提供足够的晶体长大时间时,得到产物均为片状结构;没有 120 °C 的热处理,得到的产物则为非晶的无序结构。



(a) General shaped nanobelts; (b) Y-shaped nanobelts; (c) Regular shaped nanobelts; (d) HRTEM image and its Fast Fourier Transform (FFT) pattern taken from a portion of the nanobelt

图4 ZnO 纳米带的透射电镜和高分辨电子显微镜分析

Fig.4 TEM and HRTEM images of ZnO nanobelts

2.4 电子衍射(EDS)物相分析

图 5 为 400 °C 热处理后 ZnO 纳米带结构的 EDS 分析,可以看到样品中,除了铜网本身的 Cu 元素外,只含有 Zn、O、C 3 种元素,其中 C 元素的存在说明仍有有机物质的残留。

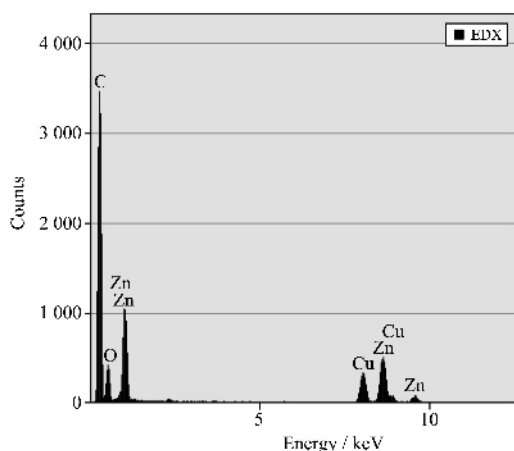
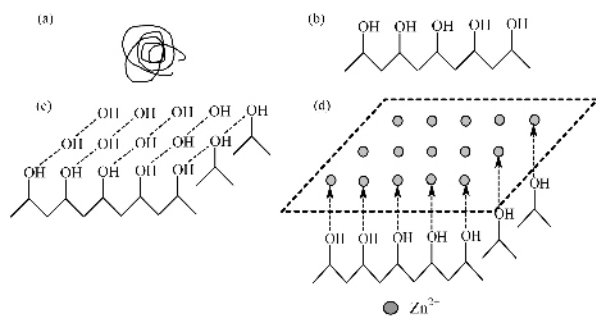


图 5 ZnO 纳米带的 EDS 分析

Fig.5 EDS spectrum of ZnO nanobelts

2.5 ZnO 纳米带形成机理及过程的初步探讨

本工作用 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 PVA 两种物质,在较低温度下合成了 ZnO 纳米带结构,其可能形成的机理如图 6 所示:在干溶胶状态下,PVA 分子链之间处于互相缠绕状态,因此在溶解过程中需要一定的水浴条件或者溶胀过程,否则水分子渗透到 PVA 分子链之间实现溶解过程是较为困难的;当 PVA 溶解于水后,它的大分子链会逐渐伸展开,在它的侧链上均匀的分布着大量的羟基;在水中氢键的作用下,相邻的分子链或分子单元彼此靠近;溶解于水中的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 会电离出 Zn^{2+} ,继而配位络合于附近的羟基上,形成局部规整排列的布局。120 °C 热处理过



(a) PVA in dry sol; (b) PVA in liquid; (c) PVA molecular chain's alignment in liquid; (d) zinc complex ion on the side of the PVA molecular chain

图 6 ZnO 纳米带合成过程

Fig.6 Synthetic process of ZnO nanobelts

程中,在玻璃衬底上形成了 ZnO 晶核,由于 PVA 大分子链形成的空间网络结构对 Zn^{2+} 形成空间位阻作用,在局部位置上,ZnO 分子定向整齐排列。随着热处理温度的继续升高,弱结合的配位络合作用被破坏,ZnO 有秩序并整齐的落在衬底的晶种附近,在 ZnO 沿 c 轴择优生长的趋势下,晶体长大,形成 ZnO 纳米带结构。若在生长过程中由于局部 ZnO 粒子分布不均匀造成位错出现,则会形成分叉状的纳米带结构。

3 结 论

本文报道了利用非高温粉末蒸发法——低温高分子模板法制备 ZnO 纳米带。该法得到的纳米带是具有六方纤锌矿结构的 ZnO 晶体。分析了热处理过程中的样品形貌的变化,同时比较了不同热处理方法的差别。发现 120 °C 热处理过程成为了能否形成无序的非晶态 ZnO 的一个重要影响因素;足够的晶体生长时间也是合成纳米带的关键,没有提供足够的晶体长大时间,则只能得到片状的 ZnO。最后,简单探讨了 ZnO 纳米带形成的过程和机理。

参考文献:

- [1] Soki T, Hatanaka Y, Look D C. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**,**76**: 3257~3260
- [2] Liu Y, Gorla C R, Liang S, et al. *J. Electronic Materials*, **2000**,**29**:60~64
- [3] Hideaki Nakahata, Kenjiro Higaki, Akihiro Hachigo, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**,**33**:324~327
- [4] Wang X, Li Q W, Liu Z B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**(24):4941~4943
- [5] Ahn S E, Lee J. S, Kim H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84** (24):5022~5024
- [6] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**79** (7):943~945
- [7] Lm S, Jin B J, Yi S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**,**87**(9): 4558~4561
- [8] Chang K W, Wu J J. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(32):7796~7799
- [9] Peng X S, Meng G W, Wang X F, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**(1):4490~4493
- [10] Dai Z R, Pan Z W, Wang Z L. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106** (5):902~904
- [11] Wu J J, Liu S C. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(37):9546~9551
- [12] Lee C J, Lee T J. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**81**(19):3468~3650
- [13] Holland B J, Hay J N. *Polymer*, **2002**,**43**(8):2207~2211
- [14] Chattopadhyay S, Madras G. *Polym. Degrad. Stab.*, **2001**,**73** (1):83~86