

[研究快报]

# 化学气相沉积法制备 ZnO 纳米结构薄膜 及其 SERS 活性研究

阮伟东, 王春旭, 纪楠, 徐蔚青, 赵冰  
(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 长春 130012)

关键词 化学气相沉积; 表面增强拉曼散射; 氧化锌

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)04-0768-03

化学气相沉积(CVD)是合成各种形态 ZnO 的最有效的方法之一<sup>[1]</sup>. 目前认为这种方法主要经历了气固过程或气液固过程, 即蒸发源材料在升温过程中汽化, 蒸汽在特定的温度、压力和原子气氛条件下沉积到基底上, 得到了各种形貌的纳米粒子.

有关 ZnO 纳米材料的光、电和磁等诸多性质研究已经被大量报道, 但是以 ZnO 纳米材料为基底的表面增强拉曼散射(SERS)性质的研究则很少. Wen 等<sup>[2]</sup>研究了 ZnO 的 SERS 性质. SERS 是一种超灵敏检测的方法. 一般用电磁场增强和化学增强两种机理解释增强现象. 电磁场增强的本质是光引发金属纳米粒子的表面等离子共振(SPR)得到局部增强的电磁场. 这种增强仅需要分子物理吸附在金属表面, 因此也称物理增强. 对于金属, SPR 在可见和紫外区. 而对大多数半导体, SPR 在远离 514.5 nm (实验所用的激发线)的红外区, 因此可以排除 SPR 增强的可能. 化学增强起源于化学吸附后的分子与基底间的电荷转移所增加的分子极性. 化学吸附可以用拉曼谱图的峰位和峰强的改变来确证. 从 ZnO 纳米结构薄膜上得到的探针分子的谱图进行观察, 分子信号是以化学吸附的方式增强的.

最近, 我们研究半导体量子点的 SERS 活性, 得到了 CdS, ZnS 和 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子上吸附分子的 SERS 信号<sup>[3~5]</sup>. 提供了半导体作为光、电和生物等功能材料的表面和界面信息, 同时也为 SERS 的研究开拓了新的领域.

## 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 ZnO、活性碳粉均为 A. R. 级, 金溶胶按照经典的 Frens 方法合成<sup>[6]</sup>, 溶胶粒子约为 20 nm. 4-巯基吡啶固体购于美国 Aldrich Chemical Co.. 石英基片经过 Piranha 溶液处理.

扫描电镜在 JSM-6700F 场发射扫描电镜上测定. 拉曼光谱在 Renishaw 1000 model 型共聚焦光谱仪上测定, 采用氩离子激光器 514.5 nm 激发线. 实验使用的 CVD 管式炉由我们小组独自研发搭建而成, 结构见 Scheme 1.

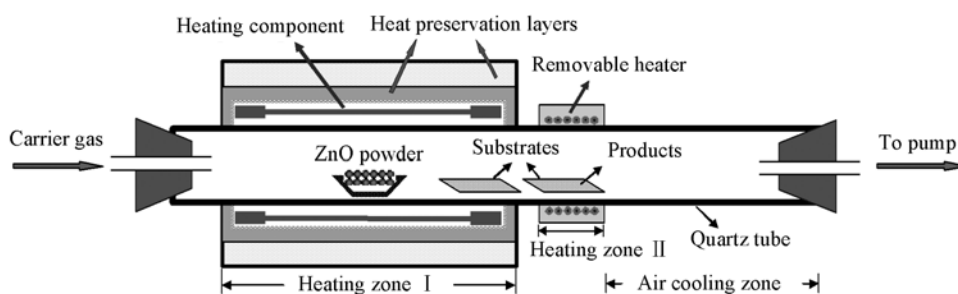
1.2 实验过程 (1) ZnO 纳米结构薄膜的制备: 将等量的 ZnO 固体粉末和活性炭粉末(1~8 g)充分混合、研磨, 置于 CVD 管式炉中央作为挥发源. 在挥发源后(载气的下游)不同温度区间放置表面分散金纳米粒子的石英片作为沉积产物的基片(将 2~3 滴 10<sup>-4</sup> mol/L 的金溶胶滴在 2.5 cm × 2.5 cm 的石英片上自然晾干). 实验时控制管式炉内气压小于 0.02 标准大气压. 载气为氩气(或混入少量氧气), 流速为 400~600 sccm. 将挥发源处加热到 700~850 °C, 观察载气下游的基片上膜的沉积情况, 适当时间停止加热, 保持载气和压力, 降温到室温, 收集产品. (2) 探针分子的吸附: 将得到的沉积片浸泡

收稿日期: 2006-11-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20473029, 20573041)、教育部长江学者和创新团队发展计划(批准号: IRT0422)、教育部优秀人才支持计划和教育部引智计划(批准号: B06009)资助.

联系人简介: 赵冰(1964年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事纳米材料和分子光谱学研究.

E-mail: zhaob@mail.jlu.edu.cn

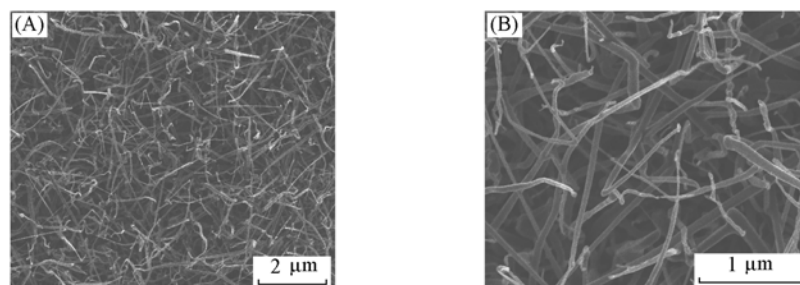


**Scheme 1** Schematic diagram of the experimental apparatus for the growth of oxides nanostructures by the solid-vapour phase process

在  $10^{-3}$  mol/L 的 4-巯基吡啶水溶液中 10 min, 取出, 水洗后晾干, 用于 SERS 测量.

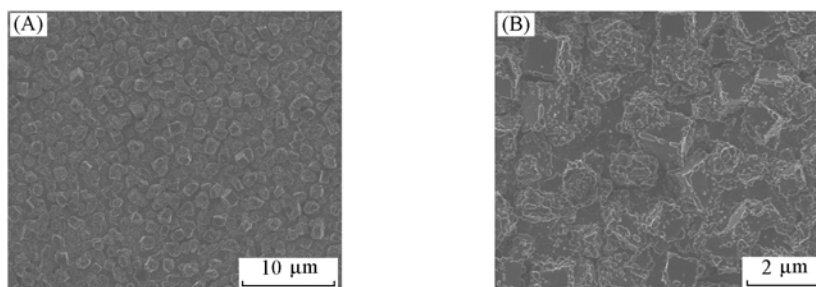
## 2 结果与讨论

2.1 沉积膜的电镜分析 图 1 为所合成的 ZnO 纳米线薄膜的 SEM 照片. 由图 1 可见, 纳米线根部较粗, 向上渐细至针尖状, 平均截面直径为 100 nm, 长十几微米.



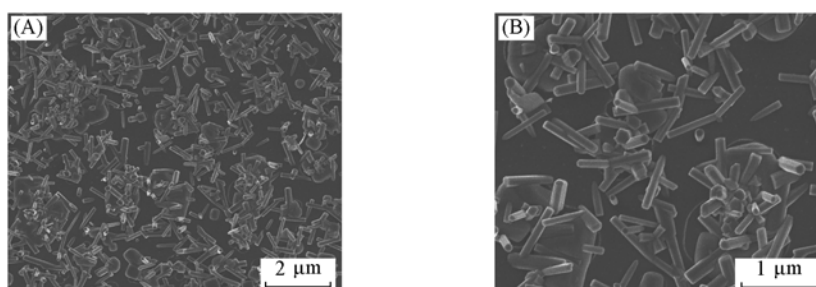
**Fig. 1** SEM images of large-scale morphology of zinc oxide nanowires(A) and high magnification view(B)

图 2 给出了表面粗糙 ZnO 纳米立方体的 SEM 照片. 由图 2 可以看出, 这种膜结晶不充分, 存在大量的缺陷态. 形成这种结构的主要原因是气相沉积体系温度梯度大, 原子气氛可能经历了骤冷过程, 凝华速度快, 结晶不充分.



**Fig. 2** SEM images of large-scale morphology of surface-rough zinc oxide nanocubes(A) and high magnification view(B)

在较少量的挥发源存在和较高的温度区间内, 由于原子气氛稀薄, 并且在凝结和气化过程中同时存在, 缓慢动力学过程可以保证充分的结晶, 得到形貌良好、*c* 轴择优生长的 ZnO 纳米柱. 图 3 给出了

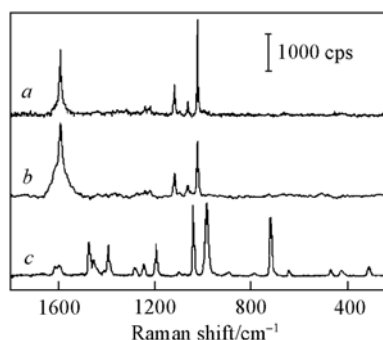


**Fig. 3** SEM images of large-scale morphology of zinc oxide nanorods(A) and high magnification view(B)

这种条件下得到的纳米柱膜的 SEM 照片。

**2.2 ZnO 纳米结构薄膜的 SERS 活性** SERS 是一种具有广泛应用前景的分析检测手段, SERS 活性基底制备和开发是 SERS 研究的重要领域之一<sup>[7,8]</sup>。

图 4 是以所制备的 ZnO 纳米结构薄膜为基底, 用 4-巯基吡啶作为探针分子得到的 SERS 谱图(图 4 谱线 *a* 和 *b*) 和 4-巯基吡啶固体粉末的拉曼光谱(图 4 谱线 *c*)。谱图的指认可以参考文献[4]。吸附后探针分子的  $1106\text{ cm}^{-1}$  峰比其固体粉末的拉曼谱峰显著地增强。它对应于 C—S 键伸缩振动耦合的环呼吸模式(X-sensitive), 说明了 4-巯基吡啶是以 S 原子吸附的。因此, 化学增强机理应该是这种增强的合理解释。应该指出, 实验中虽然使用了金溶胶滴膜来催化 ZnO 的沉积, 但是这种滴膜在我们的实验条件下不能得到探针分子的 SERS 信号。另外, ZnO 沉积膜厚度是几十微米, 金溶胶不能露在表面, 所以它对 ZnO 纳米结构薄膜的 SERS 活性研究的影响可以忽略。图 4 谱线 *a* 是在表面粗糙的 ZnO 纳米立方体上得到的 SERS 信号, 它在  $1022\text{ cm}^{-1}$  处的信号强度要比在 ZnO 纳米线上得到的信号强度(图 4 谱线 *b*) 高一倍。但是  $1592\text{ cm}^{-1}$  附近的峰强几乎一致。在图 3 所示的结构中没有得到 SERS 信号。这种由不同结构导致的不同的增强能力的原因还不清楚, 这里仅给出了实验结果。初步推断可能是由于不同的纳米结构中存在不同的缺陷态, 化学吸附情况和电荷转移能力不同所致。



**Fig. 4** SERS spectra of 4-mercaptopyridine adsorbed on ZnO nanocrystal aggregates (*a*), ZnO nanowires (*b*) and normal Raman spectra of bulk 4-Mpy powder (*c*)

此外, ZnO 沉积膜厚度是几十微米, 金溶胶不能露在表面, 所以它对 ZnO 纳米结构薄膜的 SERS 活性研究的影响可以忽略。图 4 谱线 *a* 是在表面粗糙的 ZnO 纳米立方体上得到的 SERS 信号, 它在  $1022\text{ cm}^{-1}$  处的信号强度要比在 ZnO 纳米线上得到的信号强度(图 4 谱线 *b*) 高一倍。但是  $1592\text{ cm}^{-1}$  附近的峰强几乎一致。在图 3 所示的结构中没有得到 SERS 信号。这种由不同结构导致的不同的增强能力的原因还不清楚, 这里仅给出了实验结果。初步推断可能是由于不同的纳米结构中存在不同的缺陷态, 化学吸附情况和电荷转移能力不同所致。

### 参 考 文 献

- [1] Wang Z. L., J. Phys. Condens. Matter[J], 2004, **16**: 829—858
- [2] Wen H., He T. J., Xu C., *et al.*. Molecular Physics[J], 1996, **88**: 281—290
- [3] Wang Y. F., Sun Z. H., Hu H. L., *et al.*. J. Raman Spectrosc. [J], 2007, **38**(1): 34—38
- [4] Wang Y. F., Sun Z. H., Wang Y. X., *et al.*. Spectrochimica Acta, Part A[J], 2006, doi:10.1016/j.saa.2006.06.008
- [5] Wang Yun-xin, Wang Yan-fei, Gao Ye, *et al.*. Chem. Res. Chinese Universities[J], 2006, **22**(3): 388—389
- [6] Frens G., Nature[J], 1973, **241**: 20—22
- [7] GU Ren-Ao(顾仁敖), SHEN Xiao-Ying(沈晓英), LIU Guo-Kun(刘国坤), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(8): 1537—1540
- [8] CUI Yan(崔颜), GU Ren-Ao(顾仁敖). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(11): 2090—2092

## Preparation of Zinc Oxide Nanostructure Thin Films *via* Chemical Vapour Deposition and Its SERS Activity Research

RUAN Wei-Dong, WANG Chun-Xu, JI Nan, XU Wei-Qing, ZHAO Bing\*

(Key Lab for Supramolecular Structure and Materials of Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** Zinc oxide nanostructure thin films were prepared on quartz slides *via* chemical vapour deposition (CVD). Various nanostructures such as nanorod, nanowires and surface-rough nanocubes, could be obtained under carefully tuning experimental conditions. The surface-enhanced Raman scattering (SERS) character of these films was investigated by using 4-mercaptopyridine (4-MPY) as the probing molecule.

**Keywords** Chemical vapour deposition; Surface-enhanced Raman scattering; Zinc oxide

(Ed.: S, I)