

溶胶-凝胶法制备掺钒 ZnO 纳米粉

樊青青^{1,2}, 李东宁^{1,2}, 李俊红¹

(1. 中国科学院声学研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了掺钒(V) (V的原子数分数为2.5%)的ZnO纳米粉体。研究了不同热处理工艺对样品晶体结构和微观形貌的影响。采用X线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等对纳米粉体进行了分析。结果表明,热处理温度过低或时间过短都严重影响掺钒ZnO纳米粉的晶体结构,且随着热处理时间的增加,晶粒尺寸变大。XRD显示所有样品的晶体结构均为六方纤锌矿结构及(101)择优。由扫描电镜得到样品的晶粒尺寸为65~138 nm。各个工艺的样品中,掺杂均匀,V含量与设计值基本一致,且样品中仅含Zn、V、O 3种元素。

关键词:溶胶-凝胶法; 纳米粉体; 掺钒 ZnO; 热处理工艺

中图分类号: TN384; TM22

文献标识码: A

DOI: 10.11977/j.issn.1004-2474.2019.01.015

Synthesis of Vanadium Doped ZnO Nanopowder by Sol-Gel Method

FAN Qingqing^{1,2}, LI Dongning^{1,2}, LI Junhong¹

(1. Institute of Acoustic, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The vanadium-doped ZnO nanopowder (the atomic fraction of V is 2.5%) has been prepared by the Sol-Gel method. The effects of different heat treatment processes on the crystal structure and morphology of the samples were investigated. The nanopowder was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the crystal structure of vanadium-doped ZnO nanopowder is seriously affected if the temperature of the heat treatment is too low or the treatment time is too short. In addition, the grain size increases with the increase of heat treatment. The XRD shows that all the samples have hexagonal wurtzite structure and all of which are (101)-preferred orientation. The grain sizes of the sample are in the range of 65~138 nm by SEM. In the samples of each process, the doping is uniform, the V content is basically the same as the design value, and the samples contain only three elements of Zn, V and O.

Key words: Sol-Gel; nanopowder; vanadium-doped ZnO; heat treatment process

0 引言

ZnO是一种具有优良的压电性能的半导体材料。近年来,随着微机电系统(MEMS)技术的发展,ZnO压电膜在相关MEMS器件中得到广泛应用^[1-3]。为了提高MEMS器件的性能,研究人员对ZnO压电膜制备方法进行了优化,以期提高其压电性能。掺杂是提高其压电性能的重要途径之一,掺钒(V)ZnO薄膜的压电系数比未掺杂的高1个数量级,在V的原子数分数为2.5%时,其压电系数 d_{33} 达到110 pC/N^[4]。掺钒ZnO膜可通过掺钒ZnO纳米粉体与掺钒ZnO胶体混合,经过旋转涂覆得到,

性能良好的掺钒ZnO膜的制备要求掺钒ZnO纳米粉体的结晶性好,且尺寸尽量小(最好100 nm以下)^[5]。目前对于掺钒ZnO纳米粉体的研究主要集中在其光学应用,其压电性能方面的研究较少^[6-10]。

金属掺杂的ZnO纳米粉体的制备方法有机械球磨法^[11]、共沉淀法^[12]、火焰喷雾热解法^[13]和溶胶-凝胶(Sol-Gel)法^[14]等。与其他制备方法相比,Sol-Gel法制备纳米粉体具有掺杂均匀,掺杂成分控制准确,可重复性好及可以在低温条件下成膜等优点,因此,本文采用Sol-Gel法来制备用于压电膜制备的掺钒ZnO纳米粉体。

收稿日期:2018-04-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11474304,11874388)

作者简介:樊青青(1994-),女,重庆人,硕士生,主要从事声学MEMS器件研究。通信作者:李俊红,研究员,硕士生导师,主要从事声学MEMS的研究。E-mail:ljh@mail.ioa.ac.cn。

1 实验

1.1 掺钒 ZnO 纳米粉体的制备

掺钒 ZnO 纳米粉体的制备工艺流程如图 1 所示。采用 Sol-Gel 法, 将二水合醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 与聚乙烯醇混合, 溶于去离子水中, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 磁力搅拌回流 $1\sim3\text{ h}$, 此时溶液澄清透明、无沉淀。冷却至室温后, 得到 ZnO 胶体。称取一定量一水合柠檬酸溶于少量去离子水中(不影响后续胶体的总容量), 再称取一定量偏钒酸铵 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 溶于该溶液中, 此时溶液呈现浅黄色。将该溶液加入到 ZnO 胶体中, 同时对胶体进行搅拌, 直到充分混合, 得到掺钒 ZnO 胶体, 其中 V 原子数分数为 2.5% 。陈化 24 h 以上, 对掺钒 ZnO 胶体进行搅拌加热, 使溶剂充分挥发得到掺钒 ZnO 干凝胶。将干凝胶放置于马弗炉中, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 加热, 取出充分研磨后进行热处理得到样品。表 1 为各个样品所对应的热处理工艺。

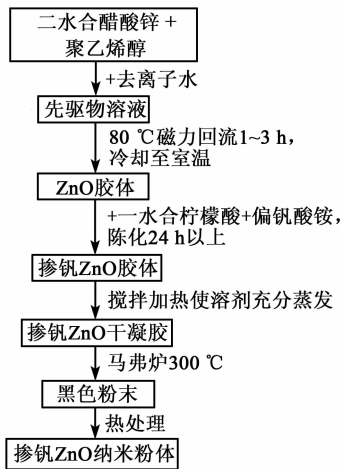


图 1 掺钒 ZnO 纳米粉体制备流程图

表 1 各个样品所对应的热处理工艺

样品	1#	2#	3#	4#
热处理工艺	500 °C 3 h	500 °C 3 h	500 °C 1 h	500 °C 1 h
工艺	600 °C 1 h	600 °C 3 h	600 °C 1 h	600 °C 3 h

样品	5#	6#	7#
热处理工艺	600 °C 1 h	600 °C 2 h	600 °C 3 h

1.2 仪器和测试方法

采用 X 线衍射(XRD)测试样品的晶体结构, 采用扫描电子显微镜(SEM)对样品的表面形貌、晶粒尺寸等进行分析, 通过能谱仪(EDS)测试来验证纳米粉体中 V 等元素的含量。

2 实验结果与讨论

2.1 热处理工艺分析

掺钒 ZnO 纳米粉体制备的热变化过程可分为 3 步:

- 1) 前驱体表面物理吸附水的挥发。
- 2) 体系中有有机物的燃烧。
- 3) 六方纤锌矿结构的掺钒 ZnO 晶体的生长。

所有样品在用 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后, 颜色均为黑色, 且样品 5# 直接用 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 后, 颜色仍为黑色, 说明过低的温度或过短的时间都无法充分去除样品中的有机物。而当样品(除了样品 5#)经过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的热处理后, 样品粉末的颜色均变成了灰白色, 说明此时样品中的有机物得到了充分的去除, 且 ZnO 晶体得到了很好的生长。可见, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 1 h 的退火工艺对于制备掺钒 ZnO 纳米粉来说, 时间不够。而其他采用较长退火时间的工艺均能使有机物充分地燃烧, 并且使 ZnO 的晶体得到很好地生长。

2.2 掺钒 ZnO 粉体晶体结构分析

样品 1#~7# 的 XRD 图谱如图 2 所示, 分别观察到具有六方纤锌矿结构的 ZnO 晶体的 (100) , (002) , (101) , (102) , (110) , (103) , (200) , (112) , (201) 等晶面, 此外, 还观察到第二相 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 。表明 V 全都掺进了 ZnO 晶格里, 并且 ZnO 的晶格结构变化不大。但因为掺入的 V 离子半径与 ZnO 晶体中的 Zn 离子半径不同, 因此, 使样品晶胞的大小、形状及原子位置都发生了微小变化, 表现在衍射图中衍射峰的位置有所变化。由图 2 可知, 所有样品粉体均为 (101) 择优, 各个样品的 (002) 择优度相差不大。

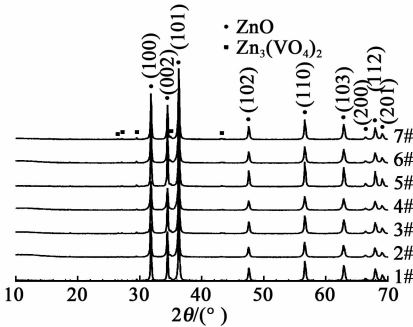


图 2 掺钒氧化锌粉体的 XRD 谱

2.3 掺钒 ZnO 粉体粒度及形貌

样品 1#~7# 的 SEM 图如图 3 所示。由图可知, 各个工艺的粉体都有不同程度的团聚现象。由 SEM 图得到样品的晶粒尺寸为 $65\sim138\text{ nm}$, 如表 2 所示。结合表 1 中的热处理工艺可知, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处

理时间相同时,600 ℃ 下热处理时间越长,颗粒尺寸越大。对比样品 1#、3#、5# 及对样品 2#、4#、7# 可知,在 600 ℃ 热处理时间相同的情况下,500 ℃ 下热处理时间增加时,颗粒尺寸变化不大,但有逐渐增大的趋势。总之,500 ℃ 热处理对晶粒大小的影响不大。由表 2 可知,600 ℃ 对晶体的生长比 500 ℃ 影响大,且热处理时间越长,颗粒尺寸越大。

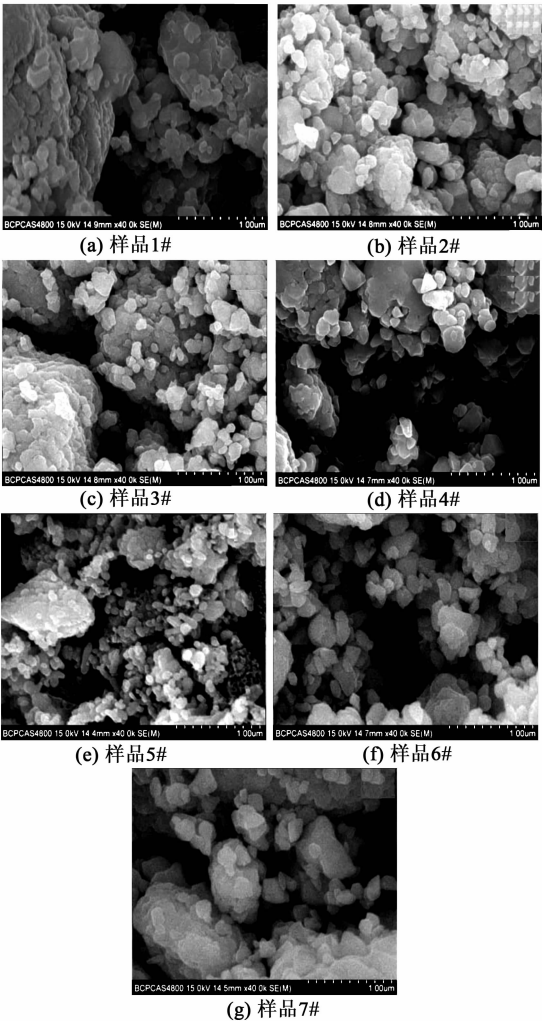


图 3 掺钒氧化锌粉体的 SEM 图

表 2 样品 1#~7# 晶粒尺寸(D)的大小

样品	1#	2#	3#	4#
D/nm	80	138	76	119
样品	5#	6#	7#	
D/nm	65	95	113	

2.4 化学组成成分分析

样品的能谱图如图 4 所示。由图可知,样品中除了 Zn、V、O 3 种元素并无其他杂质元素,根据能谱图, $x(V) \approx 3.5\%$,这是由于粉体中 V 含量较少,从而使测量值与设计值有一定的误差。

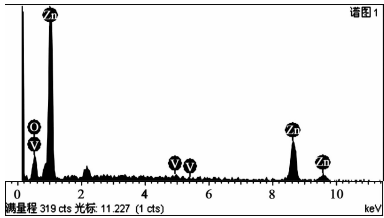


图 4 掺钒 ZnO 粉体的能谱图

3 结束语

采用溶胶-凝胶法制备的 V 原子数分数为 2.5% 的掺钒 ZnO 纳米粉体,热处理温度过低或时间过短都不能使有机物去除干净,并最终影响晶体的生长;500 ℃ 热处理对晶粒大小影响小,600 ℃ 热处理对晶粒的影响较大,且热处理的时间越长,颗粒的尺寸越大。经 XRD 分析表明,V 全都掺进了 ZnO 晶格里,有少量的第二相 $Zn_3(VO_4)_2$,所有粉体均为(101) 择优。SEM 图表明,制备的纳米粉体都有不同程度的团聚,由扫描电镜得到样品的晶粒尺寸为 65~138 nm。由粉体的能谱图可看出,样品中除 Zn、V、O 3 种元素外,无其他杂质的存在,且掺杂均匀,满足了掺钒 ZnO 压电膜制备对粉体的要求。

参考文献:

[1] LI J,WANG C,REN W,et al. ZnO thin film piezoelectric micromachined microphone with symmetric composite vibrating diaphragm[J]. Smart Materials & Structures,2017,26(5):055033.

[2] 李俊红,魏建辉,马军,等. ZnO 薄膜硅微压电矢量水听器[J]. 声学学报,2016, 41 (3):273-280.

LI Junhong,WEI Jianhui,MA Jun,et al. ZnO thin film piezoelectric micromachined vector hydrophone[J]. Acta Acustica, 2016,41(3):273-280.

[3] QIU Y,GIGLIOTTI J V,WALLACE M,et al. Piezoelectric micromachined ultrasound transducer(PMUT) arrays for integrated sensing, actuation and imaging[J]. Sensors,2015,15(4):8020-8041.

[4] YANG Y C,SONG C,WANG X H,et al. Giant piezoelectric d_{33} coefficient in ferroelectric vanadium doped ZnO films[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92 (1):10715.

[5] 李俊红,樊青青,李东宁,等. 一种掺钒 ZnO 厚膜及其制备方法:CN201711494906. 3[P]. 2017-12-31.

[6] MIR L E,GHOUL J E,ALAVA S,et al. Synthesis and luminescence properties of vanadium-doped nanosized zinc oxide aerogel[J]. Physica B Condensed Matter, 2008,403(10/11):1770-1774.