



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103641155 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201310682706. 6

(22) 申请日 2013. 12. 16

(73) 专利权人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路  
301 号

(72) 发明人 李保家 黄立静 任乃飞 周明

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 楼高潮

(51) Int. Cl.

C01G 9/02(2006. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0154385 A1, 2007. 07. 05, 全文.

US 2013/0203178 A1, 2013. 08. 08, 全文.

M. A. Gonda1, et al.. Synthesis of ZnO2 nanoparticles by laser ablation in liquid and their annealing transformation into ZnO nanoparticles. 《Applied Surface Science》. 2009, 第 256 卷第 298-304 页.

Yoshie Ishikawa, et al.. Preparation

of zinc oxide nanarods using pulsed laser ablation in water media at high temperature. 《Journal of Colloid and Interface Science》. 2006, 第 300 卷第 612-615 页.

Zhenguo Ji, et al.. ZnO nanoparticle films prepared by oxidation of metallic zinc in H2O2 solution and subsequent process. 《Materials Science and Engineering B》. 2004, 第 117 卷第 63-66 页.

审查员 申小维

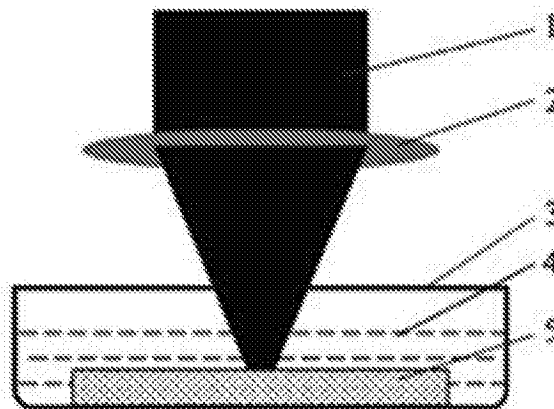
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种氧化锌纳米结构的脉冲激光诱导制备方法

(57) 摘要

本发明涉及微纳米材料制备和激光微纳加工技术领域,特指一种氧化锌纳米结构的脉冲激光诱导制备方法。利用超短脉冲激光对置于双氧水中的锌基材料表面进行辐照而制备出不同形貌氧化锌纳米结构,可适用于锌片或采用不同衬底的锌膜材料。



1. 一种氧化锌纳米结构的脉冲激光诱导制备方法,其特征在于按照以下步骤实施:

1) 对锌片或不同衬底的锌膜材料样品进行前期清洗;

2) 将锌片或锌膜材料样品平放于双氧水的水溶液中,保持样品上表面距离溶液液面 1~5 mm;

3) 使超短脉冲激光器输出的激光束经聚焦镜聚焦后的焦点位于样品上表面下方 0.1~1 mm 处,即样品上表面位于激光焦前 0.1~1 mm 处;

4) 调节激光参数,控制激光的能量密度为  $0.5\sim 8\text{ J/cm}^2$ ;

5) 使激光辐照于样品表面,保持辐照时间为 2~30 s;

6) 取下样品,待其表面干燥后用吹耳球吹去表面的碎屑,然后对其进行后期清洗。

2. 如权利要求 1 所述的一种氧化锌纳米结构的脉冲激光诱导制备方法,其特征在于所述对锌片或锌膜材料样品进行前期清洗的步骤为:先将样品依次放入去离子水、无水乙醇、丙酮、去离子水中超声清洗,时间均为 10 分钟,温度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、功率 40 W;然后用去离子水冲洗样品表面以去除表面杂质和残留清洗液,随后将样品置于氮气流下吹干或者自然干燥。

3. 如权利要求 1 所述的一种氧化锌纳米结构的脉冲激光诱导制备方法,其特征在于:双氧水的水溶液的浓度为  $0.1\sim 5\text{ mol/L}$ ,所采用的双氧水为分析纯、化学纯、电子纯或工业纯商品化试剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,质量浓度为 27.5%~70%;所采用的水为纯净水、去离子水或蒸馏水。

4. 如权利要求 1 所述的一种氧化锌纳米结构的脉冲激光诱导制备方法,其特征在于:所述超短脉冲激光器的脉冲宽度小于 20 ns、波长为 355~1064 nm。

5. 如权利要求 1 所述的一种氧化锌纳米结构的脉冲激光诱导制备方法,其特征在于:步骤 6 所述的清洗为:将辐照后的样品依次放入去离子水、无水乙醇、丙酮、去离子水中超声清洗,时间均为 10 分钟,温度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、功率 40 W;然后用去离子水冲洗样品表面以去除表面杂质和残留清洗液,随后将样品置于氮气流下吹干或者自然干燥。

## 一种氧化锌纳米结构的脉冲激光诱导制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及微纳米材料制备和激光微纳加工技术领域,特指一种利用超短脉冲激光对置于双氧水中的锌基材料表面进行辐照而制备出不同形貌氧化锌纳米结构的方法,可适用于锌片或采用不同衬底的锌膜材料。

### 背景技术

[0002] 作为宽带隙半导体材料(常温下带隙为 3.37 eV),氧化锌以其独特的光学、电学、磁学、力学和催化等性能在太阳能电池、短波激光器、发光二极管、紫外线屏蔽器、气敏传感器、光催化剂等方面具有广阔的应用前景;众所周知,氧化锌的性能取决于其结构形貌和尺寸大小,而其形貌和尺寸又可通过具体的制备工艺进行调控,因此寻求氧化锌纳米结构的可控性制备工艺显得尤为重要。

[0003] 目前,氧化锌纳米结构的常用制备方法主要有化学气相沉积法、水热法、连续原子层吸附反应法、溶胶-凝胶法、电沉积法、热蒸发法、喷涂热解法等,但由于这些方法的制备过程繁复、所需的制备时间太长(几小时至几十小时)、有的还需要有毒有害的有机添加剂,往往会带来操作过程复杂、制备效率低下、易污染环境等一系列问题,此外,采用这些方法制备氧化锌纳米结构时可控性也不易保证,且所得产物的形貌和尺寸不均;在先技术中,采用激光诱导法制备氧化锌纳米结构的方法主要有两种:一种是激光诱导分解法,即采用激光辐照滴于衬底上的含锌有机化合物溶液,激光作为能量源使得溶液中含锌有机化合物分解而形成不同的氧化锌纳米结构,如 Fauteux 等分别将水合乙酰丙酮锌与去离子水和变性乙醇混合,或二水合醋酸锌与甲醇、去离子水和单乙醇胺混合配制成溶液,将其分别滴于不锈钢或石英衬底上,经过 CO<sub>2</sub>激光器输出的 10.6 μm 波长激光辐照后,得到了氧化锌纳米棒、纳米线、纳米颗粒、纳米针、纳米钉等结构(参见文献:[1] C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, and D. Therriault. *Inorganic Chemistry* 46 (2007) 11036~11047; [2] C. Fauteux, M. A. E. Khakani, J. Pegna, and D. Therriault. *Applied Physics A* 94 (2009) 819~829),但这种方法由于需要甲醇、单乙醇胺等有机溶剂及含锌有机化合物,不仅成本相对较高,而且对环境和人身有害,且溶液的定量化配比也较难控制;另一种是激光诱导自组织法,即通过激光辐照置于样品台上的抛光氧化锌晶体试样而诱导出氧化锌自组织纳米结构,如 Guo (郭晓东)等采用聚焦的 800 nm 飞秒脉冲激光辐照氧化锌试样表面,获得了尺寸为 150~160 nm 的氧化锌纳米颗粒和周期为 150~180 nm 的氧化锌纳米波纹(或光栅)结构(参见文献:[1] X. D. Guo, R. X. Li, Y. Hang, Z. Z. Xu, B. K. Yu, H. L. Ma, B. Lu, and X. W. Sun. *Materials Letters* 62 (2008) 1769~1771; [2] M. J. Zhong, G. L. Guo, J. Y. Yang, N. H. Ma, G. Ye, X. D. Guo, R. X. Li, and H. L. Ma. *Chinese Physics B* 17 (2008) 1223~1226),但这种方法可得到的氧化锌纳米结构形貌单一,尺寸受激光波长的制约,而且需要滤光片、四分之一波片、格兰偏振镜等特殊光学元件,光路调节复杂且成本相对较高。

## 发明内容

[0004] 本发明的目的是克服在先技术上的不足,提供一种在双氧水中利用超短脉冲激光诱导制备氧化锌纳米结构的方法,无需特殊的有机溶剂、有机化合物和光学元件即可实现不同形貌氧化锌纳米结构的制备。

[0005] 本发明提出的激光诱导制备方法的技术方案如下:

[0006] 一种氧化锌纳米结构的脉冲激光诱导制备方法,其特征在于按照以下步骤实施:

[0007] 1) 选用超短脉冲激光器,要求其脉冲宽度小于 20 ns、波长为 355~1064 nm。

[0008] 2) 对锌片或锌膜材料样品进行前期清洗,清洗的方法为:先将样品依次放入去离子水、无水乙醇、丙酮、去离子水中超声清洗,时间均为 10 分钟(温度 25 °C、功率 40 W),然后用去离子水冲洗样品表面以去除表面杂质和残留清洗液,随后将样品置于氮气流下吹干或者自然干燥。

[0009] 3) 将锌片或锌膜材料样品平放于 0.1~5 mol/L 的双氧水的水溶液中,保持样品上表面距离溶液液面 1~5 mm;其中,所采用的双氧水为分析纯、化学纯、电子纯或工业纯商品化试剂  $H_2O_2$ ,质量浓度为 27.5%~70%,所采用的水为纯净水、去离子水或蒸馏水。

[0010] 4) 使上述超短脉冲激光器输出的激光束经聚焦镜聚焦后的焦点位于样品上表面下方 0.1~1 mm 处(即样品上表面位于激光焦前 0.1~1 mm 处)。

[0011] 5) 调节激光参数,控制激光的能量密度为 0.5~8 J/cm<sup>2</sup>。

[0012] 6) 使激光辐照于样品表面,保持辐照时间为 2~30 s。

[0013] 7) 取下样品,待其表面干燥后用吹耳球吹去表面的碎屑,然后对其进行后期清洗,清洗的方法与步骤 2 中前期清洗的方法一样。

[0014] 本发明提出的制备方法的优点为:

[0015] 1) 制备工艺简洁、效率高。

[0016] 2) 不需要任何有机溶剂和有机化合物,无污染和人身安全隐患。

[0017] 3) 不采用特殊光学元件,激光束直接经聚焦镜聚焦后辐照于样品表面,光路调节简便。

[0018] 4) 所制得的氧化锌纳米结构形貌多样,尺寸不受激光波长的制约,且可控性较好。

## 附图说明

[0019] 图 1 利用超短脉冲激光辐照锌基材料样品表面的示意图;

[0020] 1 激光束,2 聚焦镜,3 玻璃容器,4 双氧水的水溶液,5 锌基材料样品。

[0021] 图 2 实施例 1 中制备得到的氧化锌纳米片状结构低倍率 (a) 和高倍率 (b) 下的 SEM 图。

[0022] 图 3 实施例 2 中制备得到的氧化锌纳米花状结构低倍率 (a) 和高倍率 (b) 下的 SEM 图。

[0023] 图 4 实施例 3 中制备得到的氧化锌纳米棒状结构的 SEM 图。

[0024] 图 5 实施例 4 中制备得到的氧化锌纳米絮状结构的 SEM 图。

[0025] 图 6 实施例 5 中制备得到的氧化锌纳米颗粒状结构的 SEM 图。

## 具体实施方式

[0026] 图 1 为本发明中利用超短脉冲激光辐照锌基材料样品表面的示意图,激光束 1 经过聚焦镜 2 聚焦后直接辐照于锌基材料样品 5 表面,锌基材料样品 5 平放在盛有双氧水的水溶液 4 的玻璃容器 3 底部,保持激光束 1 的焦点位于锌基材料样品 5 的上表面以下,通过控制激光能量密度和辐照时间完成氧化锌纳米结构的制备。

[0027] 实施例 1:采用脉宽为 5~8 ns、波长为 355 nm、平均功率为 1.6 W、重复频率为 10 Hz 的纳秒脉冲激光辐照锌片样品表面来制备氧化锌纳米结构;将经过前期清洗的锌片样品平放于 5 mol/L 的双氧水溶液中,保持样品上表面距离溶液液面 1 mm;打开激光器,使激光束经聚焦镜聚焦后的焦点位于样品上表面以下 0.1 mm,将激光的能量密度控制在 0.5 J/cm<sup>2</sup>后使其直接辐照于锌片样品表面,并保持辐照时间 30 s;取下样品,吹去其表面碎屑后对其进行后期清洗;图 2 显示得到的为氧化锌纳米片状结构,特征尺寸(纳米片宽度)为 100~300 nm。

[0028] 实施例 2:采用脉宽为 1~2 ns、波长为 532 nm、平均功率为 0.9 W、重复频率为 1 kHz 的纳秒脉冲激光辐照锌片样品表面来制备氧化锌纳米结构;将经过前期清洗的锌片样品平放于 3 mol/L 的双氧水溶液中,保持样品上表面距离溶液液面 2 mm;打开激光器,使激光束经聚焦镜聚焦后的焦点位于样品上表面以下 0.1 mm,将激光的能量密度控制在 1 J/cm<sup>2</sup>后使其直接辐照于锌片样品表面,并保持辐照时间 20 s;取下样品,吹去其表面碎屑后对其进行后期清洗;图 3 显示得到的为由氧化锌纳米针组成的花状结构,特征尺寸(纳米针直径)为 80~300 nm。

[0029] 实施例 3:采用脉宽为 130fs、波长为 800nm、平均功率为 2.5W、重复频率为 1kHz 的飞秒脉冲激光辐照锌膜材料样品表面来制备氧化锌纳米结构;将经过前期清洗的锌膜材料样品平放于 1 mol/L 的双氧水溶液中,保持样品上表面距离溶液液面 2mm;打开激光器,使激光束经聚焦镜聚焦后的焦点位于样品上表面以下 0.5 mm,将激光的能量密度控制在 2 J/cm<sup>2</sup>后使其直接辐照于锌膜材料样品表面,并保持辐照时间 10 s。取下样品,吹去其表面碎屑后对其进行后期清洗;图 4 显示得到的为氧化锌纳米棒状结构,特征尺寸(纳米棒直径)为 500nm~1 μm。

[0030] 实施例 4:采用脉宽为 5~8 ns、波长为 532nm、平均功率为 1.6W、重复频率为 10 Hz 的纳秒脉冲激光辐照锌片样品表面来制备氧化锌纳米结构;将经过前期清洗的锌片样品平放于 0.5 mol/L 的双氧水溶液中,保持样品上表面距离溶液液面 3 mm;打开激光器,使激光束经聚焦镜聚焦后的焦点位于样品上表面以下 0.5 mm,将激光的能量密度控制在 4 J/cm<sup>2</sup>后使其直接辐照于锌片样品表面,并保持辐照时间 5 s;取下样品,吹去其表面碎屑后对其进行后期清洗;图 5 显示得到的为氧化锌纳米絮状结构,特征尺寸为 30~60nm。

[0031] 实施例 5:采用脉宽为 5~8 ns、波长为 1064 nm、平均功率为 1.6 W、重复频率为 10 Hz 的纳秒脉冲激光辐照锌片样品表面来制备氧化锌纳米结构;将经过前期清洗的锌片样品平放于 0.1 mol/L 的双氧水溶液中,保持样品上表面距离溶液液面 5 mm;打开激光器,使激光束经聚焦镜聚焦后的焦点位于样品上表面以下 1 mm,将激光的能量密度控制在 8 J/cm<sup>2</sup>后使其直接辐照于锌片样品表面,并保持辐照时间 2 s;取下样品,吹去其表面碎屑后对其进行后期清洗;图 6 显示得到的为氧化锌纳米颗粒状结构,特征尺寸(纳米颗粒直径)为 150~550 nm。

[0032] 本发明所给出的上述实施例只对技术方案进行具体说明,而不进行限制;在本领

域的技术人员阅读了上述内容后,对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的;因此,本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。

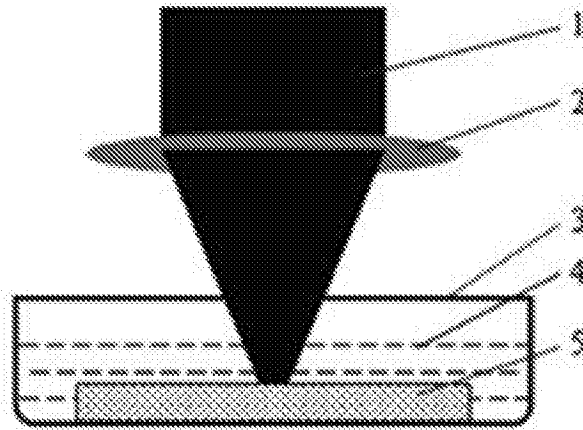


图 1

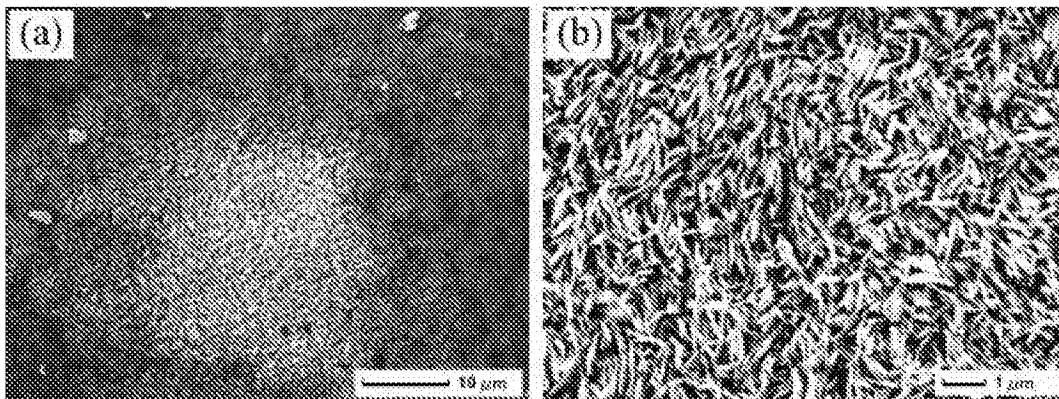


图 2

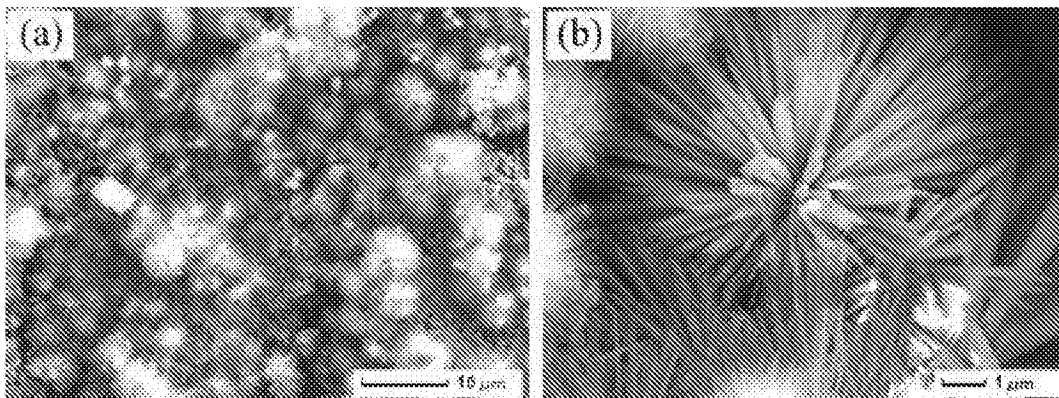


图 3

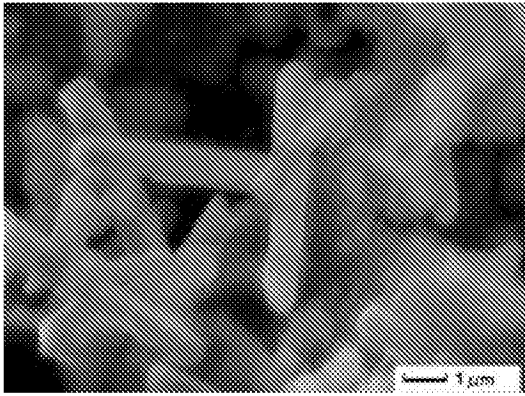


图 4

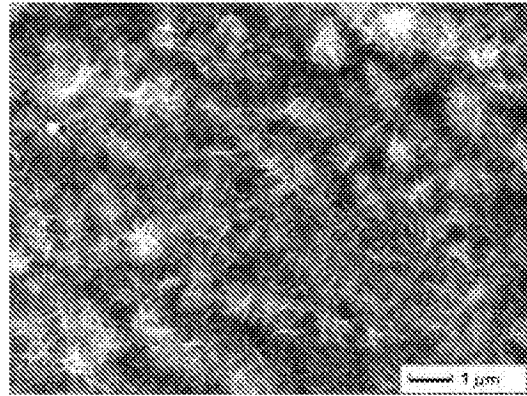


图 5

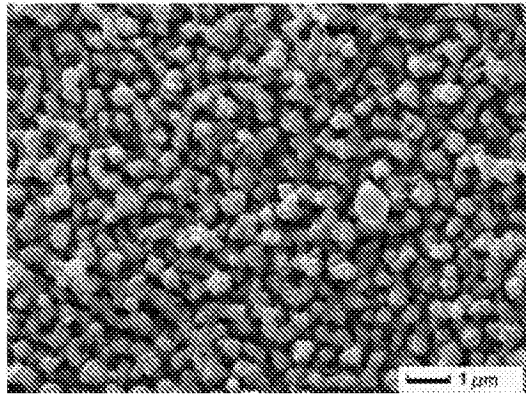


图 6