

文章编号:1671-6833(2011)02-0097-04

电泳法制备 ZnO 掺杂纳米管阵列及其形貌表征

赵世华¹, 麻焕锋¹, 杨 雷², 王玲玲³, 贾廷见¹, 崔玉亭¹

(1. 商丘师范学院 物理与信息工程系, 河南 商丘 476000; 2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 3. 湖南大学 物理与微电子科学学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要:以阳极氧化铝膜为模板,采用电泳的方法,在溶液中先制备出了锌盐掺杂的前驱体,然后通过退火处理得到了 ZnO:Tb³⁺ 的纳米管阵列.经扫描电镜观察该纳米管直径尺寸和管壁厚度分别为 80 nm 和 15 nm.由 XRD 谱图和高分辨透射电镜分析,Tb³⁺ 离子已经进入到了 ZnO 的晶格中并占据了 Zn 的格位或者位于 ZnO 的间隙位,最后提出了 ZnO:Tb³⁺ 纳米管阵列的;形成机制.

关键词:电泳法;纳米管阵列;ZnO;形成机理

中图分类号: TB321

文献标志码: A

0 引言

ZnO 纳米材料在纳米器件和光学材料等方面,都具备潜在的使用价值,因此近几年来被广泛的研究^[1-5].而稀土发光元素掺入 ZnO 纳米材料将会导致其发光性能的显著变化^[6-7].在众多的稀土元素中,铽(Tb³⁺)是重要的绿光掺杂元素^[8-9].杨雷^[10]用溶胶-凝胶的模板法已经制备出了 ZnO:Tb³⁺ 的纳米线阵列. Teng^[11]用磁共溅射的方法,在 Si 基底上生长出了 ZnO:Tb³⁺ 的薄膜. Li^[12]用电沉积的方法合成出了 ZnO:Tb³⁺ 的纳米棒. Jia^[13]用湿化学的方法制备出了 ZnO:Tb³⁺ 的纳米晶.众所周知,不同结构的纳米材料将会有不同性质的发光.然而据我们所知,目前很少有关于 ZnO:Tb³⁺ 纳米管阵列的报道. ZnO:Tb³⁺ 纳米管阵列在先进的显示设备和光学器件等方面具备很好的应用前景.本实验中,使用阳极氧化铝模板的方法,结合电场辅助的电泳沉积和退火处理过程,制备出了一维的 ZnO:Tb³⁺ 纳米管阵列.氧化铝模板法制备纳米阵列材料及其光学性能的研究已有过报道^[4,14],而该工作仅对制备产物的形貌及形成机制进行表征和讨论,对于纳米阵列材料的合成研究具有一定的意义.

1 实验部分

本实验主要包括两个步骤:一是阳极氧化铝模板的制备,二是电泳法沉积纳米阵列材料.阳极氧化铝模板的制备仍然按照传统的方法进行^[4,14-15]:在 0.3 mol/L 的草酸溶液中,保持沉积槽两端电压恒定在 40 V,对铝片进行一次阳极氧化,氧化时间为 5 h;然后在磷酸和铬酸的混合酸中对一次阳极氧化后的铝片进行腐蚀浸泡,随后进行二次阳极氧化.用氯化铜溶液除去模板背面的纯铝,并用稀磷酸溶液除去背面的氧化铝障碍层,这样便可以得到双通的氧化铝模板.电泳法沉积过程^[4,14]:将硝酸锌溶液配制成 0.1 mol/L 的水溶液,将掺杂不同摩尔比的中性硝酸铽溶液混合至水溶液中,形成 0.1 mol/L 的均匀混合溶液.然后配制 0.1 mol/L 的中性草酸溶液,可用氨水和硝酸对其 pH 值进行调试.将混合溶液和中性的草酸溶液倒入沉积槽的两边,沉积槽上方的石墨棒分别作为正极和负极,维持沉积槽两端的电压恒定在 5 V,电泳沉积 72 h 后,便可得到锌盐掺杂的前驱体.经过 2 h 的 750 ℃退火热处理,便可以得到 ZnO:Tb³⁺ 的纳米管阵列.该实验过程的具体工艺流程如图 1 所示.

收稿日期:2010-10-07;修订日期:2010-12-26

项目资金:教育部新教师基金资助项目(20070532043);博士后科学基金资助项目(20080431020);国家自然科学基金资助项目(11074160)

作者简介:赵世华(1979-),男,河南新乡人,商丘师范学院副教授,博士,主要从事纳米阵列材料的制备及其发光性能的研究.

用 X-射线衍射仪 XRD (SIEMENS D-5000X) 对材料的晶相结构进行表征, 用扫描电子显微镜 (SEM Hitachi S-4800) 和高分辨透射电子显微镜 (TEM JEM-3010) 对材料的形貌和微观结构进行表征。

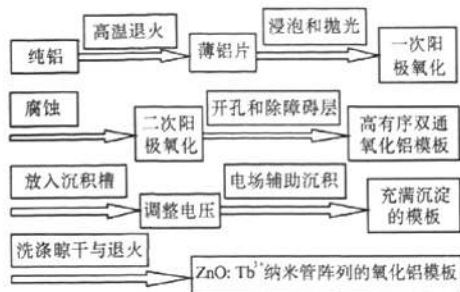


图1 制备 ZnO:Tb³⁺ 纳米管阵列的步骤

Fig.1 The approaches of preparing ZnO:Tb³⁺ nanotube arrays

2 ZnO:Tb³⁺ 纳米管阵列的表征

2.1 结构的表征

图2是所制备的样品在750℃温度下,经2h退火后的XRD图。根据标准衍射谱卡片(JCPDS 36-1451),可将图2中的衍射峰标定为ZnO的

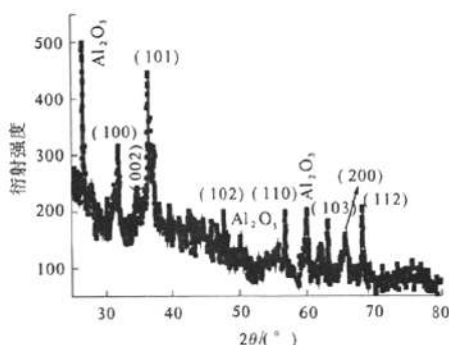


图2 ZnO:Tb³⁺ 纳米管阵列经750℃退火处理2h后的XRD图

Fig.2 The XRD spectrum of the as-prepared ZnO:Tb³⁺ nanotubes

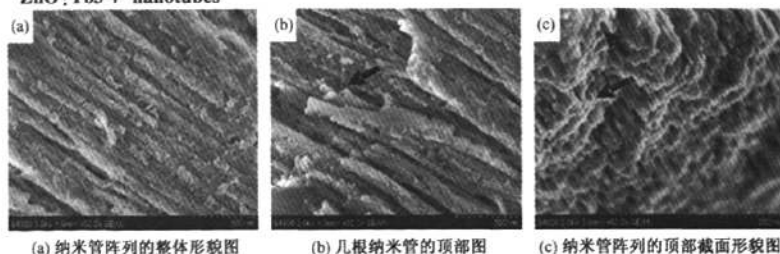


图3 所制备的 ZnO:Tb³⁺ 纳米管阵列的 SEM 形貌图

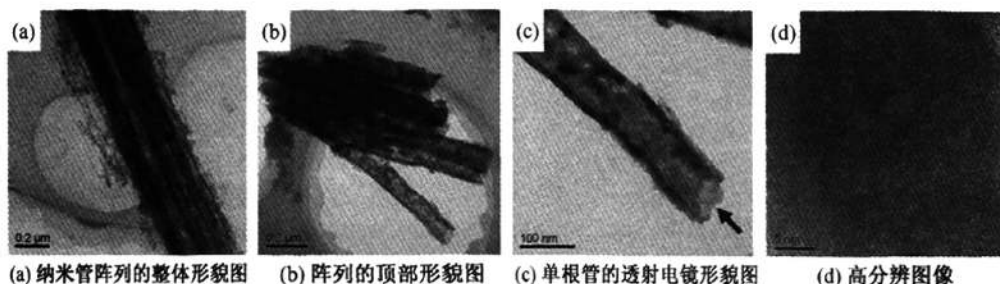
Fig.3 SEM of the as-prepared ZnO:Tb³⁺ nanotube arrays

以下衍射晶面,分别为(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)和(004)等,完全符合六角纤锌矿结构的ZnO结构。图2中还出现了有关氧化铝的衍射峰,因为ZnO:Tb³⁺纳米管的生长方式是内嵌入氧化铝模板孔道中的,故在检测中出现了氧化铝的衍射峰。图2中没有发现跟Tb有关的衍射峰,这就说明Tb³⁺离子可能已经掺入到ZnO的晶格中去了,占据Zn格位或ZnO晶格中的间隙位。

2.2 ZnO:Tb³⁺ 纳米管阵列形貌的表征

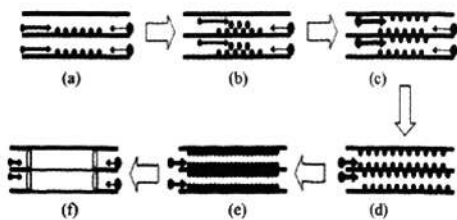
图3是所制备的ZnO:Tb³⁺纳米管阵列的SEM形貌图。由图3(a)可知纳米管呈彼此平行的排列,其直径尺寸在80~100nm之间。图中还可以看到一根断开的纳米管,可能是在超声过程中震裂的。图3(b)中显示的是几根纳米管的顶部图,如图中箭头所示,该产物是纳米管。图3(c)是该产物的顶部截面形貌图,如图中箭头所示,该产物是由纳米管紧密叠放排列而形成的,并且还可以看出纳米管的直径尺寸在80nm左右,而管壁厚度在15nm左右。

图4是制备的ZnO:Tb³⁺纳米管阵列的TEM形貌图。由图4(a)可知,所制备的纳米管呈彼此平行的排列,其长度可以达到几个微米。图4(b)显示阵列的顶部形貌图,由图可知纳米管彼此分离,这可能是由于酒精超声震荡而导致的,且该纳米管直径大概在100nm左右。图4(c)是单根管的形貌图,如图中的箭头所示,可以很清晰地看到纳米管口的形貌,管壁边缘呈暗黑色,而中空部分呈灰色,这是因为较厚的管壁与中空部分具有不同的衬度差异而导致的。还可以看出,纳米管的直径尺寸大约是80nm,管壁厚度大约为15nm,这与图3中所观察的尺寸和壁厚相吻合。图4(d)显示的是该纳米管的高分辨图像,由晶面间距 d 值可以判断出,该结构为六角纤锌矿的ZnO。晶格条纹趋于一致,为掺杂的Eu³⁺离子进入到ZnO的晶格内部提供了一定的证据。

图4 所制备的 ZnO:Tb^{3+} 纳米管阵列的 TEM 形貌图Fig. 4 TEM of the as-prepared ZnO:Tb^{3+} nanotube arrays

2.3 ZnO:Tb^{3+} 纳米管阵列的形成机理分析

根据实验结果和文献[16],我们提出了 ZnO:Tb^{3+} 纳米管阵列的可能的形成机理,如图5所示.由于电场辅助沉积槽的两端加上了5V的电压,故混合溶液中的阳离子(Zn^{2+} 和 Tb^{3+})通过氧化铝的孔道往右边运动,而草酸溶液中的阴离子($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)通过氧化铝的孔道往左边运动,两种离子在氧化铝的孔道内部相遇,形成沉淀,因为重力的作用,故沉积在管壁上,该过程如图5(a)所示.在氧化铝孔道内,随着离子的不断相遇,沉淀也不断地增多,如图5(b)所示.沉淀物受到定向移动的两种离子的冲击作用,被挤向了孔道的两侧,即管壁上,如图5(c)所示.随着离子的不断相遇,沉积在两侧管壁上的沉淀物越来越多,氧化铝孔道为定向移动的两种离子所提供的通道也越来越窄,如图5(d)所示.由于大量的沉淀不断地产生,沉淀小颗粒与小颗粒之间的空隙也被逐渐地填满,于是就形成了颗粒之间的紧密的排列,如图5(e)所示.电场辅助沉积时间的不同,将直接影响纳米产物的管壁厚度,因为随着时间的延长,为离子提供定向移动的通道就越来越窄.由于沉积的作用,最后将形成管状的平行排布,如图5(f)所示,这就与图3中的扫描电镜图片和图4中的透射电镜图片完全相吻合.

图5 ZnO:Tb^{3+} 纳米管阵列的形成机理示意图.Fig. 5 The schematic drawing for the formation of ZnO:Tb^{3+} nanotube arrays

3 结论

通过电泳的方法,用阳极氧化铝模板合成了 ZnO:Tb^{3+} 纳米管阵列.通过扫描电镜观察,所制备出的 ZnO:Tb^{3+} 纳米管直径和管壁厚度分别在80 nm和15 nm左右.通过透射电镜的高分辨观察,晶格条纹趋于一致,为掺杂的 Eu^{3+} 离子进入到 ZnO 的晶格内部提供了一定的证据.最后提出了该纳米管形成的机理,指出纳米管的形成与电泳沉积的时间有关.

参考文献:

- [1] BAI Xue-dong, WANG Ee-ge, GAO Pu-xian, et al. Measuring the work function at a nanobelt tip and at a nanoparticle surface[J]. Nano Lett, 2003, 3 (8): 1147-1150.
- [2] GANESAN P G, MCGUIRE K, KIM H, et al. ZnO nanowires by pulsed laser vaporization: synthesis and properties[J]. Nanosci Nanotechnol, 2005, 5 (7): 1125-1129.
- [3] YANG Lei, TANG Yuan-hong, HU Ai-ping, et al. Raman scattering and luminescence study on arrays of ZnO doped with Tb^{3+} [J]. Physica B, 2008, 403(13-16): 2230-2234.
- [4] ZHAO Shi-hua, WANG Ling-ling, YANG Lei, et al. Synthesis and luminescence properties of ZnO:Tb^{3+} nanotube arrays via electrodeposited method [J]. Physica B, 2010, 405(15): 3200-3204.
- [5] 王玲玲,赵世华,刘晃清,等.沉淀法制备 ZnO:Eu^{3+} 纳米晶及其发光性能的研究[J]. 湖南大学学报:自然科学版,2008, 35 (7): 51-54.
- [6] SANON G, RUP R, MANSINGH A. Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO_2) films[J]. Phys Rev B, 1991, 44 (11): 5672-5680.
- [7] SEMELIUS B E, BERGGREN K F, JIN Z C, et al.

- Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37(17): 10244 – 10248.
- [8] LIN Jing, HUANG Yang, ZHANG Jun, et al. Characterization and photoluminescence properties of Tb-doped SiO₂ nanowires as a novel green-emitting phosphor[J]. *Chem Mater*, 2007, 19(10): 2585 – 2588.
- [9] LIU Fu-sheng, LIU Quan-lin, LIANG Jing-kun, et al. Crystal structure and photoluminescence of Tb³⁺ doped Y₃GaO₆[J]. *J Alloy Compd*, 2006, 425(1 – 2): 278 – 283.
- [10] YANG Lei, LI Yan, XIAO Yan-he, et al. Synthesis of Tb³⁺-doped ZnO nanowire arrays through a facile sol-gel template approach[J]. *Chem Lett*, 2005, 34(6): 828 – 829.
- [11] TENG Xie-min, FAN Hong-tao, PAN Shu-sheng, et al. Influence of annealing on the structural and optical properties of ZnO:Tb thin films[J]. *J Appl Phys*, 2006, 100(5): 053507.
- [12] LI Gao Ren, LU Xi Hong, SU Cheng Yong, et al. Facile synthesis of hierarchical ZnO:Tb³⁺ nanorod bundles and their optical and magnetic properties[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(8): 2927 – 2933.
- [13] JIA Tie-kun, WANG Wei-min, LONG F, et al. Synthesis, Characterization and luminescence properties of Y-doped and Tb-doped ZnO nanocrystals[J]. *Mater Sci Eng B*, 2009, 162: 179 – 184.
- [14] ZHAO Shi-hua, WANG Ling-ling, YANG Lei, et al. Synthesis and ultraviolet luminescence properties of half-wall Al₂O₃ nanotube arrays[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2009, 42(22): 225106.
- [15] 翟翔, 赵世华, 朱彦华, 等. Al₂O₃ 微米树的制备及其发光性能研究[J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2010, 37(3): 62 – 65.
- [16] YANG Lei, TANG Yuan-hong, YANG Zao, et al. Synthesis of Eu₂O₃ nanowire arrays through a facile sol-gel template approach[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2008, 45: 23 – 26.

Preparation of Dopant ZnO Nanotube Arrays by Electrophoresis Method and its Morphology Characterization

ZHAO Shi-hua¹, MA Huan-feng¹, YANG Lei², WANG Ling-ling³, JIA Ting-jian¹, CUI Yu-ting¹

(1. Department of Physics and Information Engineering, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, China; 2. Institute of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 3. Institute of Physics and Microelectronics Science, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The precursors of zincates were prepared in solution using anodic alumina membranes (AAMs) via electrophoresis method, and the ZnO:Tb³⁺ nanotube arrays were obtained after the subsequent heat treatment. SEM images show that the diameter and thickness of the ZnO:Tb³⁺ nanotubes are about 80 and 15 nm, respectively. The XRD patterns and HRTEM image indicate that Tb³⁺ ions may occupy Zn sites or interstitial in the ZnO crystal lattice. Moreover, the formation mechanisms of the ZnO:Tb³⁺ nanotube arrays is proposed.

Key words: electrophoresis method; nanotube array; ZnO; formation mechanism