

铈掺杂氧化锌的制备及发光性能研究

贾林艳 滕云洋 任晓哲 韩俊凤 邵长斌 姜 力

(牡丹江师范学院化学化工学院,牡丹江 157011)

摘 要 以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料通过沉淀法制备了一系列 Ce 掺杂氧化锌 (ZnO) 材料,研究了 Ce 掺杂量、煅烧温度和煅烧时间对 ZnO 发光性能的影响。并用 X 射线衍射仪和荧光分光光度计对 ZnO 材料进行表征。结果表明: ZnO 与 Ce 掺杂 ZnO 的结晶度均较高,Ce 的掺杂没有改变 ZnO 的晶体结构。在煅烧温度为 500°C ,煅烧时间为 2h,Ce 掺杂量(摩尔分数)为 2% 时 ZnO 的发光性能最佳。Ce 掺杂 ZnO 材料被波长为 350nm 的光有效激发,在波长为 510nm 附近的绿光处出现最强发射峰。

关键词 氧化锌,稀土掺杂,发光性能,沉淀法

Preparation and luminescent property of Ce doped ZnO

Jia Linyan Teng Yunyang Ren Xiaozhe Han Junfeng Shao Changbin Jiang Li

(College of Chemistry, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157011)

Abstract A series of Ce doped zinc oxide (ZnO) materials were prepared by precipitation method using $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as raw materials. The effects of doping amount of Ce, calcining temperature and calcining time on the luminescence properties of ZnO were studied. The ZnO was characterized by X-ray diffraction (XRD) and luminescence spectra. The results showed that the crystallinity of the ZnO and Ce doped ZnO were all high, and the Ce doping did not change the structure of the ZnO . The optimum process parameters as the calcination temperature at 500°C , the 2 hours calcination time and 2mol% Ce^{3+} doping concentrations can respectively increase the photoluminescence of these ZnO phosphors. The Ce doped ZnO material can be effectively excited by UV radiation at 350nm. The strongest green emission peak appeared at 510nm.

Key words ZnO , rare earth doping, luminescent property, precipitation method

氧化锌(ZnO)作为一种发光材料已被应用于光发射器、光探测器等领域,使 ZnO 在光学方面的研究具有实用价值^[1-2]。通过表面修饰引入合适的电子-空穴捕捉剂或引入氧空位等表面缺陷以阻止电子-空穴对的复合,可有效提高 ZnO 的发光性能^[2]。许多研究结果表明,离子掺杂是显著提高 ZnO 发光性能的主要方法之一^[3-5]。稀土元素 Ce 特殊的电子结构决定了 Ce 具有特殊的发光特性,铈离子 4f 电子在不同能级间跃迁致使铈离子发光,Ce 的掺杂为 ZnO 发光材料提供了更多的可能性^[5-7]。本实验采用沉淀法制备 Ce 掺杂 ZnO 材料,研究煅烧温度、掺杂量和煅烧时间对于 Ce 掺杂 ZnO 材料发光性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、

无水乙醇,均为分析纯;实验室用水为去离子水。

电子分析天平(TB-2014 型),上海越平科学仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(HN202-1 型),山东菏泽益发仪器有限公司;马弗炉(HLX14A 型),河北恒立窑炉公司;X 射线衍射仪(XRD, D/MAX-2200/PC 型),日本理学公司;荧光分光光度计(F-7000 型),日本日立公司。

1.2 样品的制备

按化学计量比准确称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 分别溶解,在搅拌的条件下将 NaOH 溶液滴加到 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中,继续搅拌 30min 后进行抽滤,并用蒸馏水和乙醇洗涤沉淀 2—3 次,将沉淀放入 90°C 干燥箱烘干,再转移坩埚在马弗炉中按不同温度(450°C 、 500°C 、 550°C 、 600°C 、 650°C)煅烧不同时间(1h、2h、3h、4h、5h),自然冷却至室温,

作者简介:牡丹江师范学院科研项目(YB2018002);牡丹江师范学院博士科研启动项目(MNUB201409)

联系人:贾林艳(1971-),女,博士,教授,主要研究方向为无机功能材料。

充分研磨,得到不同 Ce 掺杂量的 ZnO 样品,记做 $x\% \text{Ce-ZnO-T-h}$,其中 x 为掺杂质量, T 为煅烧温度, h 为煅烧时间。

1.3 样品的表征

采用 XRD 对样品进行物相分析,扫描范围为 10° 至 80° ,测定电压为 30kV,管电流为 15mA,入射光为 $\text{Cu K}\alpha(\lambda = 0.154\text{nm})$;采用荧光分光光度计在 350nm 波长下监测 ZnO 和 Ce 掺杂 ZnO 的发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

ZnO-500-2 和 2% Ce-ZnO-500-2 的 XRD 谱图见图 1。由图可见,两者的衍射峰都很尖锐,并且半峰宽较窄,这表明样品的结晶度很高^[5]。产物所有的衍射峰与 ZnO 晶体标准卡片(JCPDS36-1451)完全相同,ZnO 晶体属于立方晶系结构, $P6_3mc$ 空间群。ZnO-500-2 和 2% Ce-ZnO-500-2 的出峰位置完全一致,并且没有生成其他杂相衍射峰,说明 Ce 的掺杂没有改变 ZnO 的结构^[6-7]。由图还可以看出,ZnO-500-2 的峰值要高于 2% Ce-ZnO-500-2,证明 ZnO-500-2 的结晶度要高于 2% Ce-ZnO-500-2,这是因为 Ce 掺杂 ZnO 材料中有更多的缺陷导致的^[8]。

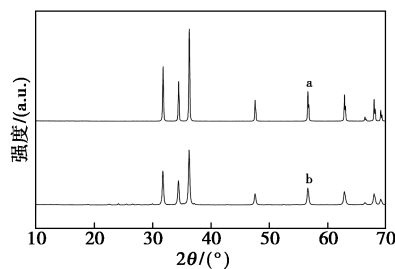


图 1 ZnO-500-2(a)和 2% Ce-ZnO-500-2(b)的 XRD 谱图

2.2 发射光谱分析

图 2 为 ZnO-500-2 和 2% Ce-ZnO-500-2 在激发波长为 350nm 时的发射光谱图。由图可见,波长为 390nm 附近的峰为 ZnO 的本征峰,这是由价带顶的空穴与导带底的电子形成的电子-空穴对复合发光产生的^[9-10]。对比可以观察到 Ce 掺杂以后该发光峰的峰位发生了微弱的红移,这是因为 Ce 掺入引起了 ZnO 能带结构、禁带宽度的变化^[11]。并且在波长为 450~600nm 范围内的发光强度明显增强,在 510nm 附近的绿光处出现最大峰值,这很可能是由于 Ce 的掺杂引起一些新的缺陷,同时使其

能带结构发生变化所产生的^[12]。

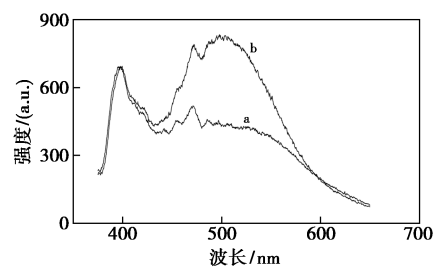


图 2 ZnO-500-2(a)和 2% Ce-ZnO-500-2(b)的发射光谱图(激发波长 350nm)

2.3 Ce 掺杂量对 Ce 掺杂 ZnO 材料发光强度的影响

Ce 掺杂量对 Ce 掺杂 ZnO 材料发光强度的影响见图 3,监测波长为 350nm。由图可以看出,当 Ce 掺杂量小于 2%(摩尔分数,下同)时,随着 Ce 掺杂量的增加 ZnO 的发光强度增强,一般认为 ZnO 可见光区发光带是与氧空位和锌空位等缺陷有关的发光^[13],Ce 掺杂量的增多使缺陷浓度增加,导致发光强度增强。掺杂量达到 2% 时,发光强度最大。掺杂量达到 2% 以后,随着 Ce 掺杂量的增多,发光强度降低,这是由于浓度猝灭^[14],Ce 掺杂量过多导致其之间的相互作用增强,增大了无辐射跃迁几率,从而发光强度降低。所以,在制备的 Ce 掺杂 ZnO 材料中,Ce 的最佳掺杂量为 2%。

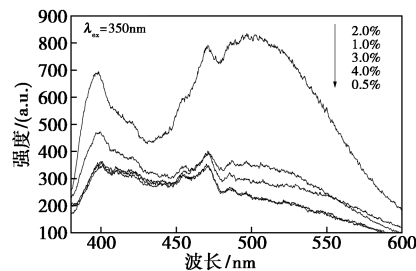


图 3 Ce 掺杂量对 Ce 掺杂 ZnO 材料发光强度的影响 (监测波长 350nm)

2.4 煅烧温度对 Ce 掺杂 ZnO 材料发光强度的影响

煅烧温度对 Ce 掺杂 ZnO 材料发光强度的影响见图 4,监测波长为 350nm。从图可以看出,Ce 掺杂 ZnO 材料的发光强度随温度的升高而增强,当温度达到 500℃ 时,发光强度达到最大值。主要原因是随着煅烧温度的升高,反应体系中 O_2 浓度会逐渐变低, O_2 的减少使氧缺陷增多,Ce 掺杂 ZnO 材料发光强度随着氧缺陷的增多而增强^[14-15]。当温度继续升高时,ZnO 的发光强度反而减弱,这种情况属于温度猝灭^[15],猝灭的原因很有可能是温度升

高,晶格振动加剧,使发光中心的晶格弛豫增强,发光强度降低。所以,Ce 掺杂 ZnO 材料最佳的煅烧温度为 500℃。

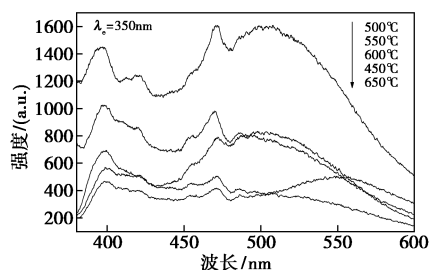


图 4 煅烧温度对 Ce 掺杂 ZnO 材料发光强度的影响
(监测波长 350nm)

2.5 煅烧时间对 Ce 掺杂 ZnO 材料发光强度的影响

煅烧时间对 Ce 掺杂 ZnO 材料发光强度的影响见图 5,监测波长为 350nm。由图可以看出,Ce 掺杂 ZnO 材料的发光强度随时间的增加先增强后下降,在煅烧时间达到 2h 时,发光强度达到最大值。这种现象一般被认为是随着煅烧时间的增加,晶格中的氧或锌原子离开了原来的位置,产生了更多的氧或锌空位缺陷,发光强度增加。随着时间继续增加发光强度反而下降,这是因为一定煅烧时间范围内的热处理可以提高样品的结晶度,对光生电子与光生空穴的复合产生影响,发光强度减弱^[9]。在研究过程中发现,煅烧时间越长制得的产品硬度越大,不易研磨,并且颜色略微偏黄。所以,Ce 掺杂 ZnO 材料最佳的煅烧时间为 2h。

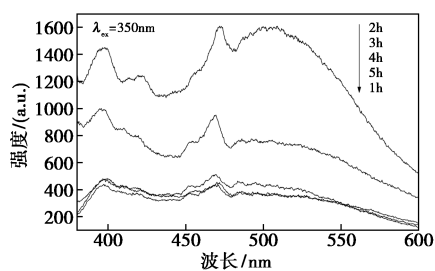


图 5 煅烧时间对 Ce 掺杂 ZnO 材料发光强度的影响
(监测波长 350nm)

3 结论

本研究通过沉淀法制备稀土元素 Ce 掺杂 ZnO 材料,采用 XRD 分析表明 ZnO 和 Ce 掺杂 ZnO 的结晶度良好,Ce 的掺入并没有改变 ZnO 的结构。荧光分光光度计检测结果表明,ZnO 和 Ce 掺杂

ZnO 可被 350nm 的光有效激发,在 450~600nm 的波长范围内,Ce 的掺杂使 ZnO 的发光强度增强,并在 510nm 附近出现最大峰值。制备 Ce 掺杂 ZnO 的最佳条件是 Ce 的掺杂量为 2%、煅烧温度为 500℃、煅烧时间为 2h,此时 Ce 掺杂 ZnO 材料的发光性能最好。

参考文献

- [1] Spirkoska D, Arbiol J, Gustafsson A, et al. Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures [J]. *Physical Review B*, 2009, 80: 245-325.
- [2] 赵真. 稀土掺杂氧化锌粉末的制备及光学/光催化性能的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [3] 李酃, 刘金城, 连晓雪等. 铈掺杂氧化锌微球的形貌、光致发光和气敏性能 [J]. *中国有色金属学会会刊: 英文版*, 2015, 25 (11): 3657-3663.
- [4] 黄方映. 稀土掺杂氧化锌发白光材料的制备和光学性质研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2011.
- [5] 赵海刚. 氧化锌粉体的制备及其光学性能研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2013.
- [6] Wen X G, Fang Y P, Pang Q, et al. ZnO nanobelt arrays grown directly from and on zinc substrates: synthesis, characterization, and applications [J]. *Phys Chem B*, 2005, 109: 15303-15308.
- [7] 王百齐, 夏春辉, 富强, 等. Co 掺杂 ZnO 纳米棒的水热法制备及其光致发光性能 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24 (7): 1165-1168.
- [8] Shen G, Cho J, Yoo J, et al. Synthesis and optical properties of S-doped ZnO nanostructures: nanonails and nanowires [J]. *Phys Chem B*, 2005, 109: 5491-5496.
- [9] 余长林, 杨凯, 余济美, 等. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27 (2): 505-512.
- [10] 李侠, 薛涛, 何力, 等. 稀土铈掺杂纳米氧化锌抗菌聚乙烯的性能研究 [J]. *塑料工业*, 2006, 34 (8): 62-63.
- [11] Park K C, Ma D Y, Kim K H. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 305: 201.
- [12] 杨永强, 杜高辉, 丁伟等. ZnO 纳米片/微棒复合体的制备、结构及光学性能 [J]. *无机化学学报*, 2010, 26 (2): 300-304.
- [13] 孟闯. 稀土掺杂氧化锌荧光粉的合成及其上转换发光性质的研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2008.
- [14] Blasse G, Grabmair B C. *Luminescent materials* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2009, 173-174.
- [15] 杨英, 陈永杰, 肖永林, 等. $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6: \text{Eu}^{3+}$, Li+ 荧光粉的制备与发光性能研究 [J]. *发光学报*, 2014, 35 (3): 317-321.

收稿日期: 2018-10-18