

CeO_x 与 ZnO 纳米复合粉体的制备及其发光性能

郭书霞, 张兴堂, 赵慧玲, 李蕴才, 黄亚彬, 杜祖亮*

河南大学特种功能材料重点实验室, 河南 开封 475001

摘要 通过溶胶-凝胶法制备 CeO_x/ZnO 纳米复合粉体, 并对其结构和光致发光特性进行了研究。发现 500 °C 烧结出的复合粉体在 502 nm 处的绿光发射同纯 ZnO 的相比有显著的增强; 600 °C 烧结的样品在 603 nm 出现新的发光峰。通过 XRD 和 XPS 分析认为荧光增强的主要原因同粉体中铈主要以 Ce³⁺ 形式存在有关, 新的发光峰可能来源于 ZnO/CeO₂ 界面处形成的新的能级跃迁。

主题词 ZnO; 复合粉体; 发光

中图分类号: O612 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)06-0840-04

引言

场发射显示 FED 兼顾了真空热阴极显示 CRT 和液晶显示 LED 的优点受到人们的重视而成为新一代性能优良的平板显示器件, 其应用前景十分广阔。FED 对发光材料有特殊要求: 在低加速电压下有良好的发光特性, 能达到高亮度、高效率; 发光材料的电导率要高; 抗电子轰击能力强。

ZnO 由于低的电压阈值和较高的电导率成为场发射显示中最有希望的候选材料。ZnO 在光致发光 PL 和阴极射线发光 CL 中是最有效的荧光粉, 它在可见区的发光是位于 502 nm 的绿光。通过掺杂或复合修正其荧光发射, 可较大幅度地提高其发光效率, 并最终使其达到标准的红绿蓝(RGB)三基色发光, 成为目前研究的一个热点^[1-8]。

稀土氧化物良好的结构助剂和电子助剂。Ce³⁺ 既是一种重要的激活剂, 又是一种很好的敏化剂, 一直为人们所重视, 被广泛应用于各种发光材料中^[9, 10]。CeO_x 也属于半导体材料, CeO₂ 的带隙约为 5.5 eV^[11], Ce₂O₃ 的带隙为 2.4 eV^[12]。我们的工作尝试用 Ce 掺杂改变 ZnO 的发光性能, 结果发现当 Ce 主要处于+3 价, 含有少量+4 价时, ZnO 在 502 nm 的发射得到显著增强, Ce 处于+4 价时, 复合粉体的 XRD 谱图中显示面心立方结构 CeO₂ 的(200)面的衍射峰并且出现位于 603 nm 新的发光峰。

1 实验部分

1.1 样品制备

乙二醇-甲醚(天津科密欧科技有限公司), 乙醇胺(洛阳

市化学试剂厂), 二水醋酸锌(天津天河化学试剂厂)均为分析纯, 四水硫酸铈(北京化工厂)纯度大于 80%。

乙二醇-甲醚和乙醇胺混合均匀并水浴加热到 60 °C, 在激烈搅拌下加入二水醋酸锌, 连续搅拌 2 h 得溶胶 A, 在相同条件下用二水醋酸锌和四水硫酸铈取代二水醋酸锌, 搅拌 2 h 后再超声处理 1 h, 室温静置 8 h, 取上面清液得溶胶 B, 真空处理两溶胶分别得凝胶 A, B。在空气气氛下凝胶 A 在 500 °C 烧结 4 h 得 ZnO 粉体, 编号为 a, 凝胶 B 在空气气氛下分别在 400, 500, 600 °C 烧结 4 h 得铈离子掺杂的复合粉体, 编号为 b, c, d。

1.2 物性测试

采用荷兰飞利浦公司生产的 X'Pert Pro 型全自动 XRD 衍射仪进行物相分析检测, 功率为 40 kV · 40 mA。扫描波长为 0.154 06 nm, 利用该仪器自带谢乐公式应用程序(K=0.9)计算晶粒大小; 光致发光谱 PL 在美国 SPEX 公司生产的 SPEX F212 荧光光谱仪上完成。用 TEM(JEM-2010)对所制备样品的形貌进行表征。

用 XPS 分析样品 Ce 的价态。实验在英国 KRATOS ANALYTICAL 公司生产的型号为 AXIS ULTRA 光电子能谱仪上进行。采用 Al 靶单色 X 射线源, 功率为 15 kV × 10 mA, 通过能量为 40 eV, 电荷中和枪打开。每个 XPS 图谱采用 C1s(284.8 eV)^[13] 进行谱线能量校正。

2 结果

2.1 样品的 XRD 谱图

对各样品进行了 X 射线衍射分析, 图 1 是其衍射图。根据 X 射线衍射图可以判断纯 ZnO 粉体 a 为六方晶系。复合

收稿日期: 2004-03-26, 修订日期: 2004-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(90306010, 20371015)和“973”前期专项(2002CCC02700)资助课题

作者简介: 郭书霞, 女, 1966 年生, 河南大学特种功能材料重点实验室研究生 * 通讯联系人

粉体 *b*, *c* 的 XRD 图谱中只有纤锌矿结构的 ZnO 的衍射峰, 复合粉体 *d* 除 ZnO 的衍射峰外, 在 33.1° 处出现一杂质峰, 它与面心立方结构 CeO_2 的 (200) 面的衍射峰重合。利用 XRD 衍射仪自带谢乐公式应用程序 ($K=0.9$) 计算样品 *a*, *b*, *c*, *d* 中 ZnO 粒径的大小分别为: 49.7, 29.1, 37.9, 28.2 nm, 同 TEM 的结果基本一致, 颗粒为不规则形状。

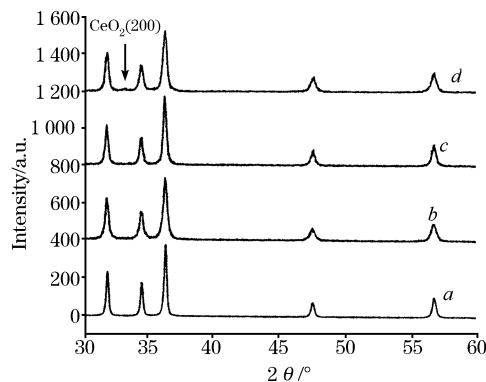


Fig. 1 XRD patterns of samples *a*, *b*, *c*, *d*

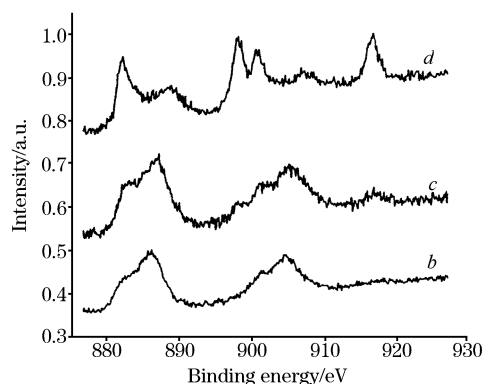


Fig. 2 Ce3d XPS spectra from samples *b*, *c*, *d*

2.2 XPS 谱图

利用光电子能谱仪分析样品 *b*, *c*, *d* 表面组成。图 2 是样品中 Ce3d XPS 的精细结构。样品 *b* 中 Ce3d 的 XPS 谱具有四峰结构。结合能为 882.7, 886.2, 901.4, 904.6 eV 四峰分别对应于 Ce^{3+} 的 $3d^9 4f^1$, $3d^9 4f^2$ 终态及相应的自旋-轨道劈裂。916 eV 峰被认为是 Ce^{4+} 存在的标记, 随着温度升高同 Ce^{4+} 有关的峰逐渐显露出来, 样品 *c* 中 916 eV 峰的出现表明部分 Ce^{3+} 已被氧化成 Ce^{4+} 。温度继续升高 Ce^{3+} 大部分被氧化成 Ce^{4+} , 样品 *d* 的谱图同 CeO_2 的谱图相比峰形完全一样峰位基本一致。对样品中 Ce3d 的 XPS 谱图分析结果表明, 样品 *b* 中 Ce 以 Ce^{3+} 的形式存在, 样品 *c* 中 Ce 主要以 Ce^{3+} 的形式存在并伴有一定的 Ce^{4+} , 样品 *d* 中几乎都是 Ce^{4+} 。

2.3 光致发光谱 (PL)

图 3 是样品在 240 nm 光激发下的 PL 谱。4 个样品的荧光峰位都在 403 nm 附近, 荧光强度几乎一样, 说明这一荧光峰与 ZnO 固有的能带结构有关。

图 4 是样品在 310 nm 光激发下的 PL 谱, 插图是纯 ZnO(*a*) 显示的 PL 谱。图中只有纯 ZnO(*a*) 显示两个荧光峰: 378 nm 的

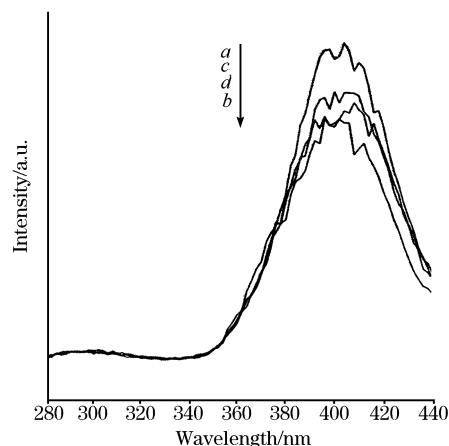


Fig. 3 PL spectra of the samples excited by 240 nm

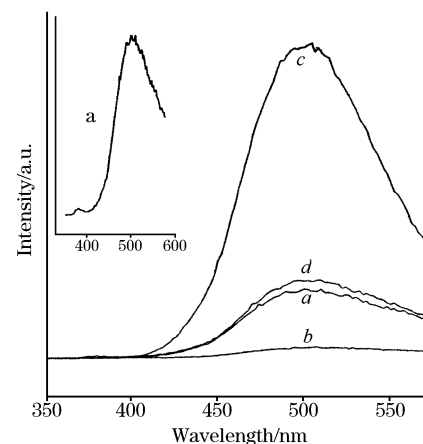


Fig. 4 PL spectra of the samples excited by 310 nm

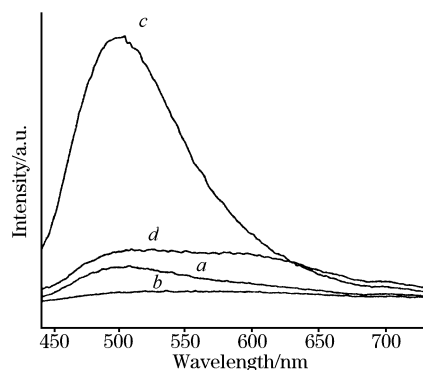


Fig. 5 PL spectra of the samples excited by 390 nm

紫外峰和 502 nm 处的绿光发射峰。378 nm 的紫外峰一般认为是激子直接复合产生的, 502 nm 处的可见发射峰是光生电子、空穴对通过复合中心复合产生的。378 nm 的紫外峰的强弱同晶体的结晶程度和 Zn, O 的化学计量比有关。复合粉体的 PL 谱中紫外峰的消逝表示晶体的无序度增加。310 nm 光激发时复合粉体与纯 ZnO 的可见荧光峰位样同, 样品 *c* 的荧光明显增强, 样品 *b* 的荧光猝灭, 而样品 *d* 的荧光强度同纯氧化锌的接近。随着激发波长的增加样品 *a*, *b*, *c* 的峰形

不变, 样品 *d* 的峰形发生了变化。390 nm 激发(见图 5)和 400 nm 激发(见图 6)时, 样品中均出现 603 nm 的荧光发射峰。603 nm 这一新荧光发射峰的出现表明样品 *d* 中存在新的发光机制。

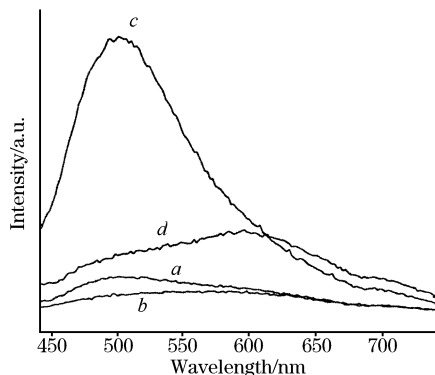


Fig. 6 PL spectra of the samples excited by 400 nm

3 讨论

样品 *a*, *b* 的烧结温度相同, 样品 *a* 中 ZnO 的粒径大于样品 *b* 中 ZnO 的粒径说明铈离子的存在抑制了 ZnO 的生长。随烧结温度的升高, ZnO 的粒径增大, 但在 500 °C 时, Ce 还主要处于 +3 价, 与 400 °C 时相比, 缺氧相的 Ce_2O_3 对 ZnO 颗粒尺寸的影响没有本质的差别; 当继续提高烧结温度到 600 °C 时, Ce 从 +3 价氧化成 +4 价, 无定型的 Ce_2O_3 转变为结晶度较好的 CeO_2 , 同时出现 ZnO 和 CeO_2 相分离, 从而导致 ZnO 的粒径反而变小。XRD 的结果说明了这一点。考虑利用 XRD 确定纳米粒子晶粒尺寸大小时的误差, 这些结果是可以理解的。另一方面, 将制备时的 Ce/Zn 比值同 XPS 的测量结果相比, 发现后者远大于前者, 也说明复合粉体中 Ce 元素主要位于 ZnO 颗粒的表面。

样品 *b*, *c* 的 XRD 图谱除 ZnO 纤锌矿结构标准峰外, 没有观察到别的峰。样品 *c* 中 Ce 处于 +3 价, 还有少量的处于 +4 价, 表明 Ce 元素可能主要以非晶态的 Ce_2O_3 形式存在于 ZnO 颗粒的表面。 Ce_2O_3 是 CeO_2 的缺氧相, 在 ZnO 颗粒的表面 Ce_2O_3 的存在使 ZnO 颗粒的表面具有大量的氧空位。4 个样品在 403 nm 的荧光峰形与强度几乎不变, 这一荧光峰同 ZnO 自由激子的自发辐射和电子-空穴等离子体发射有关^[14], 这表明复合粉体中 ZnO 的能带结构没有变化。然而

对于源于氧空位相的 502 nm 处的光发射^[2-4], 样品 *c* 表现出了明显的荧光增强(如图 4, 图 5)。这显然与此时存在大量氧空位直接相关联。样品 *b* 中 Ce 处于 +3 价, 但荧光却没有明显的增强。我们比较样品 *b*, *c* 的 XPS 宽谱(图略)时发现样品 *b* 的 Ce1s 同 Zn2p 的强度比远大于样品 *c*, 说明样品 *b* 表面有较多的有机物, 这些有机成分吸附在纳米颗粒的表面上, 从而钝化了由 +3 价 Ce 引起的荧光增强作用。

样品 *d* 的 XRD 图谱中 33.1° 的弱峰同 CeO_2 的 (200) 面的衍射峰重合, 样品 *c* 的 XPS 说明 Ce 处于 +4 价。表明经 600 °C 处理, 非晶态的 Ce_2O_3 相完全消失而转变成 CeO_2 相。这样, Ce 离子由于配位完全而不能产生大量的氧空位, 对 ZnO 502 nm 的荧光增强作用不大。至于 603 nm 新的光发射显然应与 CeO_2 /ZnO 的复合有关。我们注意到随激发光波长向长波移动, 603 nm 的荧光发射强度明显增加, 而峰位置不变。 CeO_2 发光特性的研究^[11]中没有关于 603 nm 峰的报道, 所以此峰不可能是 CeO_2 的光发射。在文献[15, 16]中有关于 ZnO 发射黄橙光的报道, 并认为这类发光中心是氧填隙、氧过量, 但是此峰的出现同激发波长有关, 所以也不能将此峰简单的归属于 ZnO 的橙光发射。但两者复合后, 在其界面处可形成特殊的离子相互取代的结构, 导致新的能级和跃迁选择定则的出现, 从而出现新的光发射带。这在复合纳米半导体材料中是比较常见的。

4 结论

我们利用溶胶-凝胶的方法制备了 ZnO/CeO_x 的复合纳米微粒。在 500 °C 处理时, 复合粉体中 Ce 元素以非晶态的 Ce_2O_3 形式存在于 ZnO 颗粒的表面, 造成 ZnO 颗粒表面的氧空位浓度增大, 从而使复合粉体在 502 nm 的绿光发射显著增强。而 400 °C 处理的复合粉体, 虽然 Ce 元素也以非晶态的 Ce_2O_3 形式存在于 ZnO 颗粒的表面, 但此时表面仍有大量有机物存在, 对复合粉体的荧光增强作用不大。经 600 °C 处理, 非晶态的 Ce_2O_3 相完全消失而转变成 CeO_2 相, Ce 离子由于配位完全而不能产生大量的氧空位, 对 ZnO 502 nm 的荧光增强作用消失, 同时出现与 CeO_2 /ZnO 的复合相关联的位于 603 nm 的新的光发射。

利用溶胶-凝胶法制备复合纳米材料的工作还可参阅文献[17]。

参 考 文 献

- [1] Zhang S B, We S H. Alex Zunger. Phys. Rev. B, 2001, 63: 075205.
- [2] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Voigt J A. J. Appl. Phys. , 1996, 79: 7983.
- [3] Studenikin S A, Michael Cocivera. J. Appl. Phys. , 2002, 91: 5060.
- [4] Kohan A F, Ceder G, Morgan D. Phys. Rev. B, 2000, 61: 15019.
- [5] LÁ Shu-chen, SONG Guo-li, XIAO Zhi-yan, et al(吕书臣, 宋国立, 肖芝燕, 等). Chin. J. Lumin. (发光学报), 2002, 23(3): 306.
- [6] Bixia Lin, Zhuxi Fu. Appl. Phys. Lett. , 2001, 79: 943.
- [7] Garces N Y, Wang L, Bai L, Giles N C, Hallibuton L E. Appl. Phys. Lett. , 2002, 81: 622.
- [8] Vladimir Z Mordkovich, Hideki Hayashi, et al. Adv. Funct. Mater. , 2003, 13: 519.
- [9] LIN Hai, LIU Xing-ren(林海, 刘行仁). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 1997, 15: 309.
- [10] XU Xiao-liang, XU Jun, XU Chuan-ming, et al(许晓亮, 徐 军, 徐传明, 等). Chinese J. of Lumin. (发光学报), 2000, 23(3): 306.
- [11] CAI Chun-lin, YANG Shao-yan, et al(柴春林, 杨少延, 等). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2003, 48: 780.
- [12] Yong Xu, Martin Scoonen A A. American Mineralogist, 2000, 85: 543.
- [13] Salvi A M, Decker F, Varsano F, Speranza G. Surf. Interface Anal. , 2001, 31: 255.
- [14] XU Xiao-liang, XU Jun, XU Chuan-ming, et al(许小亮, 徐 军, 徐传明, 等). Chinese J. of Lumin. (发光学报), 2003, 24: 171.
- [15] Zheng M J, Zhang L D, Li G H, Shen W Z. Chemical Physics Letter, 2002, 363: 123.
- [16] Wu X L, Siu G G, Fu C L, Ong H C. Appl. Phys. Lett. , 2001, 78: 2285(C).
- [17] ZHOU Li-qun, LIU Shi-zhong, SUN Ju-tang(周立群, 柳士忠, 孙聚堂). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1217.

Preparation and Luminescence of CeO_x/ZnO Nanocomposite Powders

GUO Shu-xia, ZHANG Xing-tang, ZHAO Hui-ling, LI Yun-cai, HUANG Ya-bin, DU Zu-liang*

Key Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China

Abstract CeO_x/ZnO nanocomposite powders were prepared by sol-gel process. The powder samples were examined by XRD, TEM, XPS and photoluminescence (PL). PL enhancement of nanocomposite powder at 502 nm compared to pure ZnO was observed when Ce³⁺ were present in samples. New peak at 603 nm was observed when Ce⁴⁺ were present. PL enhancement of nanocomposite powder was correlated with more oxygen vacancies which were caused by Ce³⁺. The new peak at 603 nm is attributed to new energy transition in the interface of CeO₂/ZnO.

Keywords ZnO; Nanocomposite; Luminescence

(Received Mar. 26, 2004; accepted June 28, 2004)

* Corresponding author