



引用格式: 巩合春, 赵洪涛, 任广义, 等. Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料的制备及其光学特性研究[J]. 轻工学报, 2019, 34(2): 50 - 55.

中图分类号: O469 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.007

文章编号: 2096-1553(2019)02-0050-06

Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料的制备及其光学特性研究

Preparation and optical properties of Ce-doped ZnO screwdriver nanomaterial

巩合春¹, 赵洪涛¹, 任广义¹, 代海洋²

GONG Hechun¹, ZHAO Hongtao¹, REN Guangyi¹, DAI Haiyang²

1. 国家电光源产品质量监督检验中心(河南), 河南 濮阳 457000;

2. 郑州轻工业大学 物理与电子工程学院, 河南 郑州 450001

1. National Lighting Product Test Center(He'nan), Puyang 457000, China;

2. College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

Ce 掺杂; ZnO 纳米材料; 光学特性; 纳米器件组装

Key words:

Ce-doped; ZnO nanomaterial; optical property; nanodevice assembly

摘要:采用溶胶-凝胶和化学气相沉积相结合的方法, 制备一种 Ce 掺杂 ZnO 纳米材料, 对其结构、形貌、能带结构和发光特性等进行分析, 结果表明: 该纳米材料形状类似螺丝刀, 由六方微米基底和纳米棒顶两部分组成, 具有很好的单晶结构; 其制备过程符合 VLS 生长机制, 且 Zn 和 Ce 蒸气浓度对各个晶面的生长速度有非常大的影响; 与纯 ZnO 纳米材料相比, 该纳米材料中的 Zn 2p_{3/2} 峰向低能级转移, 而 O1s 峰向高能级转移, Ce 的掺杂影响了 ZnO 的电子结构和带隙结构; 其紫外发射峰强度降低并伴有红移, 且绿光发射强度得到提高. 该方法制备的纳米材料, 在组装纳米器件方面有很好的应用前景.

收稿日期: 2018-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(11405148); 河南省质量技术监督局科技项目(2017ZJ015)

作者简介: 巩合春(1979—), 男, 河南省驻马店市人, 国家电光源产品质量监督检验中心高级工程师, 硕士, 主要研究方向为功能材料的制备及其光电性能.

通信作者: 代海洋(1982—), 男, 河南省睢县人, 郑州轻工业大学副教授, 博士, 主要研究方向为功能陶瓷材料.

Abstract: A Ce-doped ZnO nanomaterial was prepared by a simple method of sol-gel and chemical vapor deposition. The structure, morphology, band structure and luminescence properties of the ZnO nanomaterials were analyzed. The results showed that the nanomaterial was similar to a screwdriver, and consisted of a hexagonal micron substrate and a nanorod top. It had a good single crystal structure; its preparation process conformed to the VLS growth mechanism, and the vapor concentrations of Zn and Ce had a very large influence on the growth rate of each crystal face; Compared with ZnO nanomaterials, the Zn 2p_{3/2} peak in the nanomaterials shifted to a lower energy level, while the O1s peak shifted to a higher energy level. The doping of Ce affected the electronic structure and band gap structure of ZnO; its UV emission peak was reduced and accompanied by red shift, and the intensity of green light emission was improved. The nanomaterial prepared has a good application prospect in assembling nanodevices.

0 前言

纳米材料由于具有独特的物理化学性能,被广泛应用于光电器件、传感器、催化剂和复合材料等方面. II—VI族直接带隙宽禁带半导体氧化物 ZnO 具有较高的化学稳定性,其禁带宽度为 3.37 eV,激子结合能为 0.06 eV,可以用作可见光和紫外光发射材料. 因此,ZnO 纳米材料的制备及其物理化学特性的研究,引起了众多学者的关注. 目前,制备 ZnO 纳米材料的方法有很多,常见的方法有化学气相沉积法、金属有机化学气相沉积法、脉冲激光沉积法、溶胶-凝胶模板法和湿化学法等^[1],包括纳米线、纳米棒、纳米带、纳米管等在内的多种类型的 ZnO 纳米材料已被成功地制备出来^[2-4],并组装成多种纳米器件^[5-7]. 为了进一步改善 ZnO 纳米材料的光电磁性能,扩大其应用范围,许多研究者通过元素掺杂的方法对其进行改性,制备准一维 ZnO 纳米材料,如 Co^[8],Li^[9],Mn^[10],Ni^[11]等.

由于受尺寸的影响,纳米器件的组装往往比较困难,不易操作. 因此,寻求一种易组装的纳米材料结构变得非常重要. 而目前的大部分研究局限于制备纳米棒、纳米线、纳米带等简单结构,也未见关于 Ce 掺杂 ZnO 纳米材料制备方面的报道. 鉴于此,本文拟采用简单的溶胶-凝胶和化学气相沉积相结合的方法,制备一种

螺丝刀状的 Ce 掺杂 ZnO 纳米材料,并对其光学特性进行研究,以使纳米器件组装更加简单,便于操作.

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:Zn(NO₃)₂·6H₂O,乙二醇,柠檬酸,天津市科密欧化学试剂开发中心提供;Ce(NO₃)₃·6H₂O,天津市巴斯夫化工有限公司产;无水乙醇,安徽安特生物化学有限公司产. 以上试剂均为分析纯;去离子水,国家电光源产品质量监督检验中心制.

主要仪器设备:X'Pert Pro 型全自动 XRD 衍射仪,荷兰 PANalytical 公司产;JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM),JEM-100CX-II 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社产;SPEX F212 荧光光谱仪,美国 SPEX 公司产;AXIS ULTRA 光电子能谱仪,英国 KRATOS ANALYTICAL 公司产;SKGL-1200 管式炉,上海宜丰电炉厂产.

1.2 样品的制备

首先,称量一定量的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 Zn(NO₃)₂·6H₂O 混合物(物质的量比为 $n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1 : 20$)溶解于三次去离子水中,然后加入适量的柠檬酸和乙二醇,在 80 °C 下加热搅拌 1 h,形成透明的溶胶. 升高温度至 150 °C,持续加热

5 h 至形成凝胶. 最后, 将得到的凝胶在 400 °C 下加热 1 h, 得到黑色固体状的前驱体, 将其取出研磨, 得到含有 C-Zn-O-Ce 的复合前驱体粉末.

取适量上述复合前驱体粉末作为蒸发源放入陶瓷舟中, 导入水平管式炉加热区, 同时将清洗干净的单晶硅基片作为衬底放在陶瓷舟下方 2~6 cm 处. 然后将水平管式炉炉温迅速升至 900 °C, 用 N₂ 作为承担运输功能的气体. 整个过程持续 1 h 后停止加热, 待其自行冷却到室温, 取出基片, 在硅片上长出的物质, 即为实验制备的样品.

1.3 测试方法

采用全自动 XRD 衍射仪对样品进行物相分析: 功率 1600 W, 扫描波长 0.154 06 nm, 利用该仪器自带的谢乐公式应用程序 ($K = 0.9$) 计算晶格常数; 用扫描电子显微镜 (SEM) (加速电压 20 kV) 和透射电子显微镜 (TEM) (加速电压 100 kV, 晶格分辨率 0.14 nm) 观察样品的形貌; 用荧光光谱仪对样品的荧光性能进行测试: 激发源氙灯, 激发波长 330 nm; 用光电子能谱仪上分析样品中 Zn 和 O 的价态: 采用 Al 靶单色 X 射线源, 功率 150 W, 通过能量 40 eV, 电荷中和枪打开, 将所得到的 XPS 图谱用 C1s (284.8 eV) 进行谱线能量校正.

2 结果与讨论

2.1 样品结构与形貌分析

图 1 为纯 ZnO 样品和 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料样品的 XRD 谱图(插入图为(002)峰的放大图). 由图 1 可以看出, 两个样品的出峰位置基本一致, 但纯 ZnO 的各个峰强度要比 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料样品的强度高, 表明后者比较纯净, 没有其他的杂质伴随生成, 但是其晶体结构中存在较多缺陷. 由(002)峰的放大图可以看出, Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米

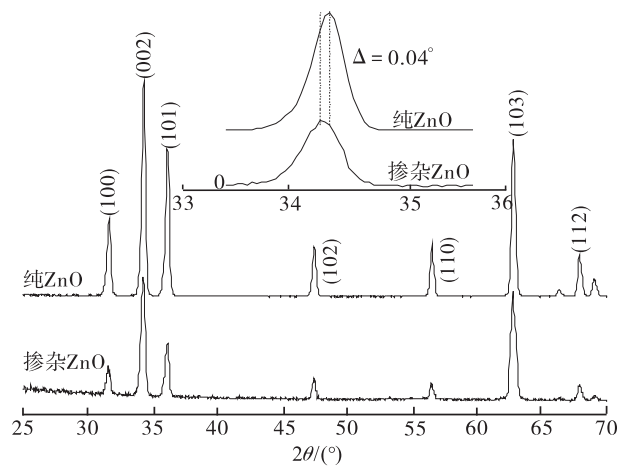


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the samples

材料样品的峰位置向低角度移动了 0.04°, 这表明该样品的晶面间距发生了变化, 这是由于 Ce³⁺ 取代了 Zn²⁺ 晶格的位置, 而 Ce³⁺ 半径又大于 Zn²⁺ 半径, 这与之前的研究报道^[12] 是一致的.

图 2 为 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料样品的形貌结构图, 其中图 a)~c) 为样品不同放大倍数的 SEM 图像, d) 为样品的 EDS 谱图, e) 为样品顶部纳米棒的 HRTEM 图, f) 为与 e) 图对应的选区电子衍射图. 由图 2 a)~c) 可以看出, 硅基底上长满了致密的样品, 样品的形状非常类似螺丝刀, 底部六方棱柱像螺丝刀的手柄, 手柄部分的长度大约为 5 μm, 棱柱边长大约为 1.5 μm, 顶部纳米棒像螺丝刀的刀口, 长度约 2 μm, 直径约 200 nm. 样品的外观和尺寸高度一致, 表面光滑, 连接处没有锥形过渡, 形成一种从纳米到微米的直接转换结构. 由图 2d) 可以看出, 样品主要由 Zn 和 O 两种元素构成, 含有非常少的 Ce 元素, 说明 Ce 元素已经成功掺杂进 ZnO 中, 这与 XRD 的结果是一致的. 由图 2e) 可以看出, 纳米结构结晶良好, 沿着 [001] 方向生长, 结合图 2f), 证明该纳米材料具有很好的单晶结构.

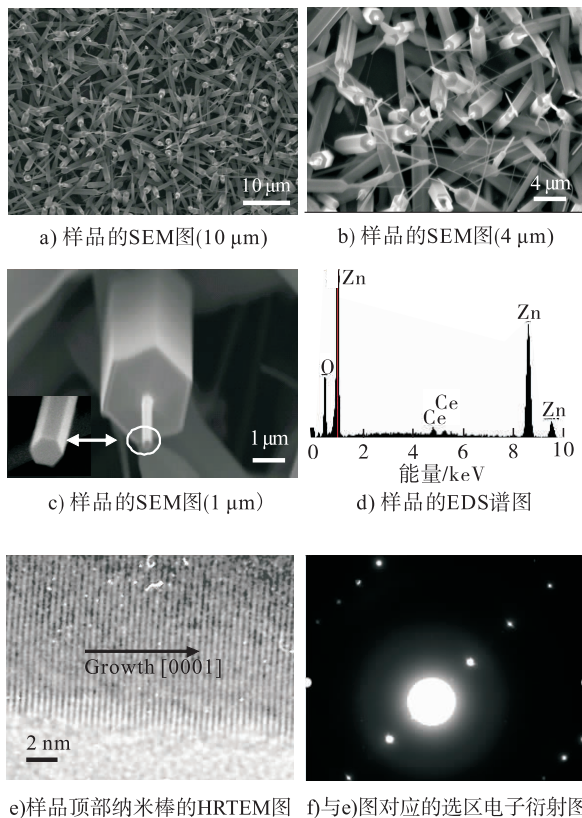


图 2 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料样品的形貌结构图

Fig. 2 Morphology and structure diagram of Ce-doped ZnO screwdriver-like nanomaterial samples

2.2 生长机理分析

结合图 2,笔者模拟了 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料的生长机理,如图 3 所示. 图 4 为纯 ZnO 样品的 TEM 图. 由图 4 可以看出,掺杂 Ce 前,样品基底表面被大量的纳米颗粒和不规则的纳米棒覆盖,没有螺丝刀状纳米结构生成,掺杂 Ce 后,样品由 6 个等同的 $\{10\bar{1}0\}$ 面围成,沿着 $[0001]$ 方向生长. 通过分析可知,样品的生长过程大致如下:陶瓷舟内含有 C-Zn-O-Ce 的复合前驱体,在高温条件下,被 C 还原为金属单质 Zn 和 Ce,高温使 Zn 和 Ce 金属变为蒸气(见图 3a),在 N_2 输运气体的作用下,蒸气被运输到陶瓷舟下方的硅基底上(见图 3b)),由于硅基底在低温区,金属蒸气遇冷形成的小液

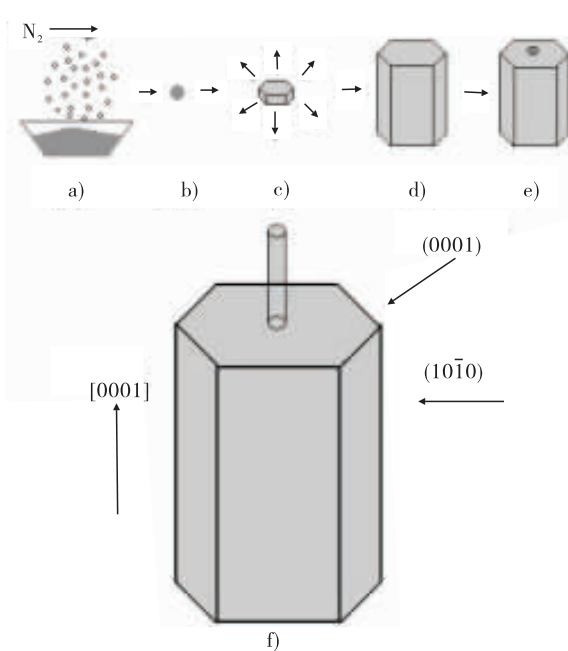


图 3 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料生长的模拟图像

Fig. 3 Simulation image of growth of Ce-doped ZnO screwdriver-like nanomaterial

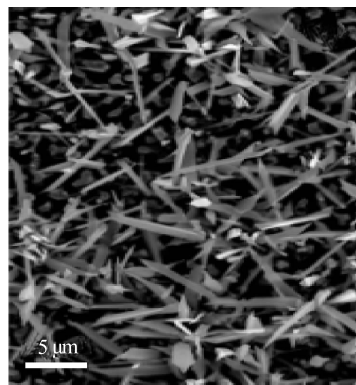


图 4 纯 ZnO 纳米材料的 TEM 图

Fig. 4 TEM image of the pure ZnO nanomaterial

滴会沉积在硅基底上,金属小液滴与 O_2 反应生成 ZnO(见图 3c));由于反应初始阶段 Zn 和 Ce 浓度比较大,沿 $[0001]$ 方向和垂直 6 个 $\{10\bar{1}0\}$ 等效面方向的生长都非常快,迅速生成底部六方手柄(见图 3d));随着反应的进行,石英管内的前驱体逐渐减少,Zn 和 Ce 蒸气浓度逐渐降低,当降低到某一极限值时,垂直 6 个

{1010}等效面的方向停止生长(见图 3e)),但是沿着[0001]方向继续生长,最终长出螺丝刀状的结构(见图 3f)).由此可知,该样品的制备过程符合 VLS 生长机制,并且 Zn 和 Ce 蒸气浓度对各个晶面的生长速度有非常大的影响.

2.3 能带结构与发光特性分析

图 5 为样品的 XPS 谱.由图 5 可以看出,与纯 ZnO 纳米材料相比,Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料中的 Zn 2p_{3/2}峰向低能级转移,而 O1s 峰向高能级转移,这些转移可能是由 Ce 和 Zn 的泡利电负性不同而引起的(Ce 电负性 1.12 和 Zn 电负性 1.65),Ce 能从 Zn 中得到电子,所以 Zn 的电子屏蔽效应会降低.这也证明了 Ce 在 ZnO 纳米结构中是以掺杂态存在的,这与 XRD,EDS,SAED 和 HRTEM 的结果是一致的,也暗示着 Ce 掺杂影响了 ZnO 的电子结构和带

隙结构,与早先的报道一致^[12].

图 6 为样品的原子荧光光谱图.由图 6 可以看出,光谱图由两部分组成,一部分在紫外区,另一部分在可见区.相比于纯 ZnO 纳米材料,Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料的紫外发射峰强度降低并伴有红移.紫外发光来源于激子的复合辐射,对应于 ZnO 的近带边发光;而绿光发射可能是由一些晶格结构缺陷引起的辐射重组,如 O 空位、Zn 空位、O 间隙、Zn 间隙、反位缺陷等.在本实验中,由于采用 N₂ 作为输运气体,反应腔内的 O₂ 比较少,所以存在比较多的 O 缺陷,并且随着反应温度的升高,反应腔内的 O₂ 浓度会更低,因此制备的 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料的绿光发射应该是由 O 缺陷引起的.另外,绿光增强还有可能由于 Ce 掺杂进 ZnO 引起新的缺陷,如 Ce 空位.

4 结论

本文通过简单的溶胶-凝胶和化学气相沉积相结合的方法,成功地制备了 Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料,结构和形貌表征确认了这种新颖的纳米结构由六方微米基底和纳米棒顶两部分组成,具有很好的单晶结构.通过模拟该样品的生长机理,推断出其制备过程符合 VLS 生长机制,且 Zn 和 Ce 蒸气浓度对各个晶面的生

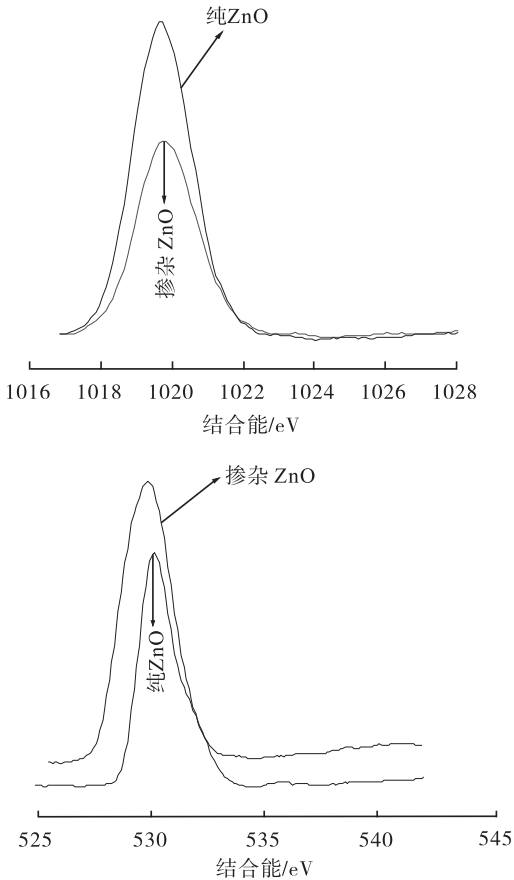


图 5 样品的 XPS 谱

Fig.5 XPS spectrum of the samples

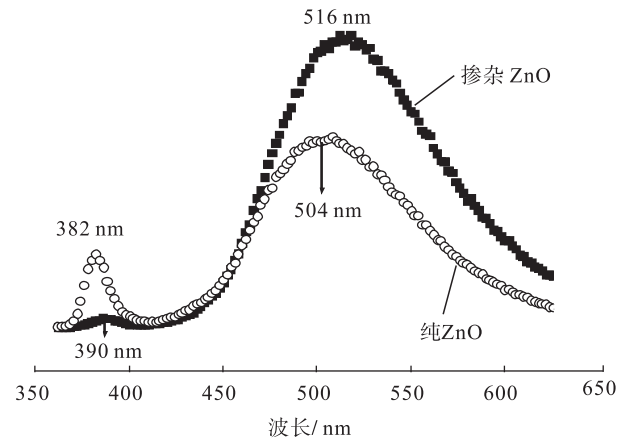


图 6 样品的原子荧光光谱图

Fig.6 RTPL spectra of the samples

长速度有非常大的影响. 对其能带结构和发光特性进行分析, 结果表明: 与纯 ZnO 纳米材料相比, Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料中的 Zn $2p_{3/2}$ 峰向低能级转移, 而 O1s 峰向高能级转移, Ce 的掺杂影响了 ZnO 的电子结构和带隙结构; Ce 掺杂 ZnO 螺丝刀状纳米材料的紫外发射峰强度降低并伴有红移, 且绿光发射强度得到提高. 所制备的样品有大的微米结构, 便于电子器件的组装, 因此在组装纳米器件方面有很好的应用前景.

参考文献:

- [1] BARTH S, HERNANDEZ-RAMIREZ F, HOLMES J D, et al. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors [J]. *Progress in Materials Science*, 2010, 55(6):563.
- [2] TIAN Z R, VOIGT J A, LIU J, et al. Complex and oriented ZnO nanostructures [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(12):821.
- [3] LI L, ZHAI T Y, BANDO Y, et al. Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells [J]. *Nano Energy*, 2012, 1(1):91.
- [4] ZHOU Y, LI M Y, WANG Y T, et al. Synthesis of sea urchin-like ZnO by a simple soft template method and its photoelectric properties [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 27:1050.
- [5] XU S, WANG Z L. One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties [J]. *Nano Research*, 2011, 4(11):1013.
- [6] WANG Z L, SONG J H. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays [J]. *Science*, 2006, 312(5771):242.
- [7] HU Y F, CHANG Y L, FEI P, et al. Designing the electric transport characteristics of ZnO micro/nanowire devices by coupling piezoelectric and photoexcitation effects [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2):1234.
- [8] ZHANG F, CUI H, ZHANG W. Identifying properties of Co-doped ZnO nanowires from first-principles calculations [J]. *Vacuum*, 2015, 119:131.
- [9] SA AEDI A, YOUSEFI R, JAMALI-SHEINI F, et al. Optical properties of group-I-doped ZnO nanowires [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(3):4327.
- [10] ZHONG M, LI Y, HU Y, et al. Enhancement of zinc vacancies in room-temperature ferromagnetic Cr-Mn codoped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method under high pulsed magnetic field [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 647:823.
- [11] ZHANG B, ZHANG X T, GONG H C, et al. Ni-doped zinc oxide nanocombs and phonon spectra properties [J]. *Physics Letters A*, 2008, 372(13):2300.
- [12] GONG H C, ZHONG J F, ZHOU S M, et al. Ce-induced single-crystalline hierarchical zinc oxide nanobrushes [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2008, 44(2):183.