

Co 掺杂比例对 ZnO 热致变色变发射率性能的影响

徐 晨 方 罡 刘初阳* 徐国跃 朱永梅 张艳婷

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 211106)

摘要: 利用固相烧结法制备了不同 Co^{2+} 掺杂比例的 ZnO, 研究了 Co^{2+} 掺杂比例对 ZnO 微观结构形貌, 从而对变色变发射率性能的影响。结果表明, Co^{2+} 掺杂会取代 ZnO 中部分的 Zn^{2+} , 但不改变 ZnO 的六方纤锌矿结构。掺杂比例达到 7.5% 和 10% 时, 会形成杂相 Co_3O_4 。随着掺杂比例逐渐增加, ZnO 的结晶质量下降、禁带宽度减小、而晶粒形貌尺寸基本不变。 Co^{2+} 掺杂 ZnO 在室温下都呈绿色, 随掺杂比例增加颜色先变深后变浅。当温度从室温升高到 700 $^{\circ}\text{C}$, 所有样品可变为黄褐色同时发射率逐渐提高。并且, 随掺杂比例增加, 颜色变化更为明显, 发射率变化值增大。

关键词: 氧化锌; 固相烧结法; 热致变色; 变发射率

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)09-1625-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.203

Influences of Co^{2+} Doping Ratio on the Thermochromic and Variable Emissivity Properties of ZnO

XU Chen FANG Gang LIU Chu-Yang* XU Guo-Yue ZHU Yong-Mei ZHANG Yan-Ting

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: The ZnO powders doped by different ratios of Co^{2+} ions were synthesized via solid-state reaction. The effects of Co^{2+} doping ratio on microstructure and morphology, and thus on thermochromic and variable emissivity properties of ZnO were studied in detail. The results show that Co^{2+} ions would substitute for part of the Zn^{2+} ions in ZnO, and it does not change wurtzite (hexagonal) zincite crystal structure of the ZnO. While when doping ratio reaches 7.5% and 10%, impurity phase Co_3O_4 would form in the samples. The crystal quality and forbidden bandwidth of ZnO decreases gradually while morphology and grain size of ZnO barely change with doping ratio of Co^{2+} ions increasing. The Co^{2+} doped ZnO powders are green at room temperature, which gets deep initially and then becomes shallow with Co^{2+} content increasing. When the testing temperature improves from room temperature to 700 $^{\circ}\text{C}$, all the samples could turn into tawny color and the emissivity increases simultaneously. And the color change is more obvious and the change value in emissivity increases with enhancement of Co^{2+} doping ratio.

Keywords: zinc oxide; solid-state reaction; thermochromic; variable infrared emissivity

热致变色材料及热致变发射率材料, 在不同场合都具有重要的应用^[1-2]。例如在航空航天领域中, 飞行器的飞行速度比较高, 它的轴承转动速度快, 对于它的轴承和发动机上的叶片的温度无法用一

般的温度计去测量, 但是可以利用热致变色材料在不同的温度具有不同颜色的特点去测量温度^[3]。空间飞行器与外界是通过辐射的形势进行热交换, 当它飞行到地球阴影一侧时, 环境温度较低, 那么就

收稿日期: 2018-04-25。收修改稿日期: 2018-06-12。

南航引进人才启动基金(No.YAH18001)资助项目。

*通信联系人。E-mail: liuchuyang@nuaa.edu.cn

需要低发射率来节能;而飞行到向阳一侧时,温度较高,需要高发射率来增加散热。因此,通过变发射率材料可调节热交换来改变航天器的控温性能。

而在军事隐身领域,针对探测手段的多样化,提出了颜色与发射率同时变化的要求。既需要军事装备表面的颜色可以随着所在的环境不同而发生相应的变化,以满足可见光隐身。还需要装备表面在高温环境下具有高发射率来散热,在低温环境下具有低发射率来储热,从而调节自身的温度、控制红外热辐射变化,进而对热辐射探测器隐身。由此可见,研究热致变色变发射率材料具有十分重要的意义。

氧化锌的储量大、价格低、性能稳定,且环境友好,是直接带隙宽禁带半导体材料,室温下的氧化锌的禁带宽度为 3.37 eV,是最具前景的一种半导体光电、压电、铁电及热电材料^[4-6]。并且,ZnO 半导体也可以在电、光等外来能量的激发下变色。同时,材料发射率跟导电性紧密相关,而半导体的导电性又跟温度有关。所以有必要研究 ZnO 发射率及颜色随温度变化的性能及机理来生产相关的涂料满足航空航天领域对热环境变化适应能力。

过渡金属元素掺杂 ZnO 基体材料可有效改变基质电子结构,从而调节变色变发射率性能^[7-8]。在过渡金属中,由于 Co^{2+} 的半径大小(0.072 nm)和 Zn^{2+} 的半径大小(0.074 nm)最为相近,所以 Co^{2+} 在氧化锌晶格中溶解度较高^[9-10]。同时,Co 元素具有氧化状态多变、磁性大等优点而使其调节 ZnO 电子结构更具多样性^[11]。另外,由于 Co^{2+} 的颜色为绿色,丛林和草地的颜色皆为绿色,且为迷彩色的基本色调,如果能实现绿色与土黄色之间的转变,将对实现军用方面的智能隐身十分有利。因此,本文利用固相烧结法制备了不同 Co^{2+} 掺杂比例的 ZnO,并研究了它们的变色变发射率性能。发现不同 Co^{2+} 掺杂比例的 ZnO 在室温下都呈绿色,随着环境温度升高到 700 °C 都变成黄褐色。同时,随着掺杂量的增加,发射率在 25~700 °C 温度区间的变化值逐渐增大,约为 0.4。可见, Co^{2+} 掺杂的 ZnO 具有优异的热致变色变发射率性能,在可见光红外兼容隐身应用方面极具潜力。

1 实验部分

1.1 实验试剂

本实验所用原料为:氧化锌(分析纯,≥99.0%,

上海探索有限公司),氧化钴(II)(分析纯,≥99.8%,南京化学工业)。试剂均未进一步纯化,直接使用。

1.2 材料制备

分别将氧化钴(II)和氧化锌以物质的量之比为 1%、2.5%、5%、7.5%、10%称取 5 组粉末,每组样品的总质量均为 10 g。将称取后的样品用玛瑙研钵充分研磨使其混合均匀,并在 1 000 °C 下对其进行热处理,升温速率为 4 °C·min⁻¹,保温时间为 20 h。将高温热处理过的粉末用研钵磨细,用 100 目的网筛过筛,筛去过大的颗粒,再收集过筛后的粉末。取相同质量的 5 组过筛后的样品进行相关测试。

1.3 表征测试

粉末样品的化学组成和晶相通过 X 射线衍射仪分析(XRD Rigaku,D/max-RA),工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,辐射源为 Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.154\ 06$ nm),扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim80^\circ$;用拉曼光谱仪测量填料样品的拉曼光谱(Jobin-Yvon T64000),测量的波长范围为 100~700 cm⁻¹;样品的微观形貌通过扫描电子显微镜表征(SEM,FEI SIRION-100),其工作电压为 5 kV,工作电流是 10 μA;样品在可见光波段的吸收光谱通过紫外-近红外分光光度计证明(UV-3600,SHIMADZU),测量的波长范围为 200~800 nm;样品的发射率测试用的 IR-2 型双波段发射率测试仪(IR-2 dual-band emissometer,Shanghai Institute of Technical Physics,CAS,China);样品的温度通过 BC-1 控温设备(Shanghai Institute of Technological Physics,China),测量温度为 20~700 °C。

2 结果与讨论

2.1 Co^{2+} 掺杂比例对 ZnO 微观结构的影响

图 1 为不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 后的 XRD 图。由图可以看出,不同比例掺杂的样品均出现了六方纤锌矿 ZnO 的特征衍射峰,并且有很好的 c 轴择优取向,由此可见钴离子掺杂并没有改变 ZnO 的纤锌矿结构。当掺杂比例不大于 5% 时,未观察到六方纤锌矿 ZnO 相以外的衍射峰,说明 Co^{2+} 离子很可能由于与 Zn^{2+} 离子相近的半径与价态而大部分进入 ZnO 晶格,并取代其中的 Zn^{2+} 离子^[9-10]。而当掺杂比例达到 7.5% 和 10% 时,如图 2(a,b) 所示,样品除了出现 ZnO 六方纤锌矿晶体结构的特征峰外还出现了微弱的 Co_3O_4 的衍射峰。可见当掺杂超过一定的比例后,会有一定量的钴离子不能进入 ZnO 中,而剩余的氧化钴(II)分解产生了 Co_3O_4 。另外,ZnO 的特征衍

射峰的强度随着掺杂比例的增加而逐渐降低,可能是由于 Co^{2+} 离子取代 Zn^{2+} 离子造成 ZnO 的晶格畸变,破坏了 ZnO 晶格的完整性,从而使 ZnO 的结晶度降低。

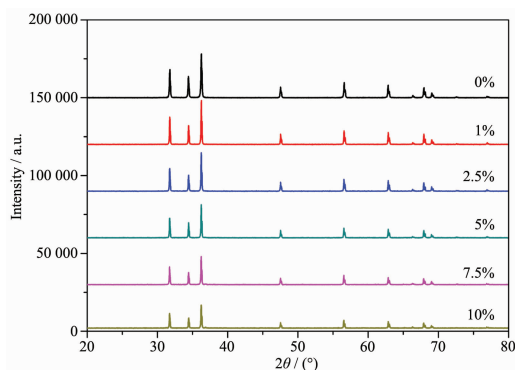


图 1 不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the ZnO powders doped by different ratios of Co^{2+} ions

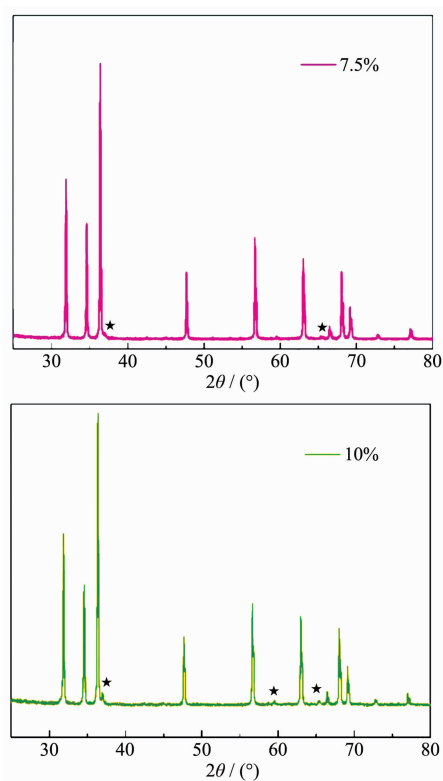


图 2 Co^{2+} 掺杂比例为 7.5% 和 10% 的样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the ZnO powders doped by 7.5% and 10% of Co^{2+} ions

图 3 为不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品的拉曼光谱图。对于空间群为 $P6_3mc$ 的纤锌矿 ZnO 来说有 4 个活性光声子($A_1+E_1+2E_2$)模和 1 个非活性光声子模(B_1)。 A_1 指的是横向声子模(TO), E_1 指的是纵向声子

模 (LO)。位于 333 cm^{-1} 的光谱峰是 ZnO 的多声子模, 位于 378 cm^{-1} 的光谱峰对应的是横向光学模 (TO)。位于 437 cm^{-1} 处的尖锐峰对应于非极性光学声子 E_2 模^[12]。而对于 Co^{2+} 掺杂样品, 光谱峰位没有明显的变化, 进一步说明了 Co^{2+} 掺杂并未改变 ZnO 的纤锌矿结构。实际上, 位于 437 cm^{-1} 处的光谱峰对样品的晶体质量和应力敏感^[13], 它的强度会随着晶体质量的下降而降低。由于 Co^{2+} 取代 Zn^{2+} 会造成 ZnO 的晶格畸变, 破坏晶格完整度, 从而使得 437 cm^{-1} 处的光谱峰的强度会随着 Co^{2+} 掺杂量的增加而逐渐减弱(图 3)。另外, 578 cm^{-1} 处的峰是由于氧空位和 Zn 间隙等缺陷所致, 在 545 cm^{-1} 出现 1 个额外的光谱峰, 是 Co 原子掺杂替代 Zn 原子导致的^[12]。

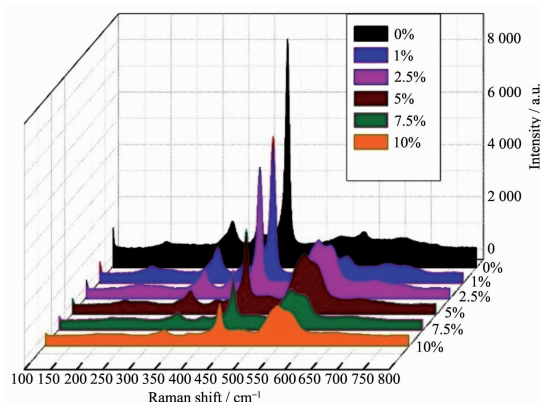
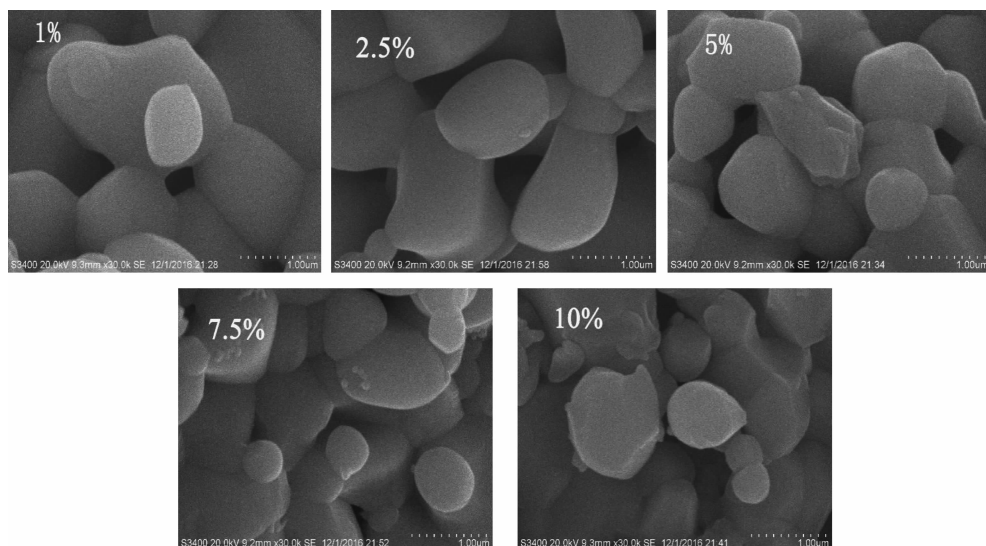
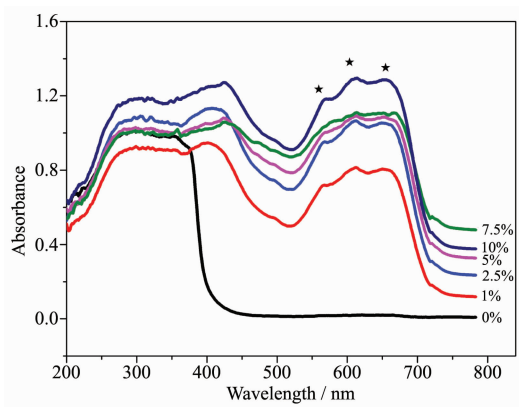


图 3 不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品的拉曼图谱

Fig.3 Raman spectra of the ZnO powders doped by different ratios of Co^{2+} ions

图 4 为不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 在相同放大倍率下的扫描电镜图。可以看出所有样品的形貌基本相同, 都为熔结在一起的块状。晶粒尺寸大小也几乎没有变化, 均为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。由此可见, Co^{2+} 掺杂比例对 ZnO 样品的形貌尺寸基本没有影响。

图 5 为不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品的吸收光谱图。如图所示, 掺杂后的样品在 565 、 610 、 660 nm 波长处出现 3 个明显的吸收峰(五角星处), 对应于 Co^{2+} 在 ZnO 四面体结构中 $d-d$ 跃迁, 分别是 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$ (A 、 E 、 T 代表自由离子谱项在立方场中的配位场能级; G 、 F 、 P 代表光谱项能级; 上标表示自旋, 其中 4 为四重态, 2 为二重态; 下标代表对称形式, 其中 1 表示镜面对称, 2 表示镜面反对称)^[14]。3 个吸收峰的出现也进一步证明 Co^{2+} 替代了 Zn^{2+} 的位置^[15]。随着 Co^{2+} 掺杂量逐渐增加到 7.5% 时, 进入 ZnO 晶格的 Co^{2+} 离子逐渐增加, 导致吸收峰的强度逐渐增加。另外, 当掺杂量由 5%

图 4 不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品的扫描电镜图Fig.4 SEM images of the ZnO powders doped by different ratios of Co^{2+} ions图 5 不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品在室温下的紫外可见吸收光谱Fig.5 UV-Vis absorption spectra of the ZnO powders doped by different ratios of Co^{2+} ions at room temperature

增加到 7.5% 时, 吸收强度增加明显。实际上, 根据 Beer-Lambert 定量, 吸收强度与吸收物质的含量成正比:

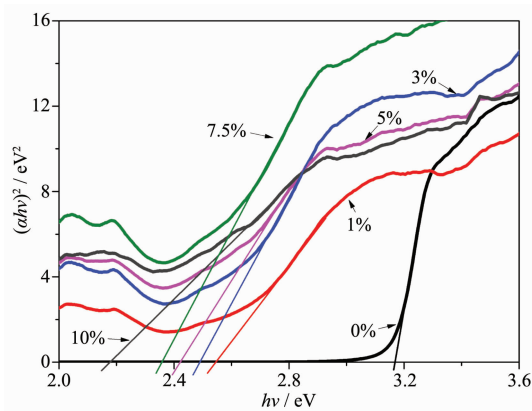
$$A = cl\alpha \quad (1)$$

式中, A 是吸光度, c 是吸收物质的浓度, l 是光传输的距离, α 是摩尔消光系数。当掺杂含量从 5% 增加到 7.5% 时, 晶粒间的空隙明显减少 (图 4), 说明氧化锌的晶相含量明显增加, 可能是导致掺杂量为 7.5% 的样品吸收强度明显增加的原因。而当掺杂量继续增加到 10% 时, 吸收峰强度降低, 可能是因为进入 ZnO 晶格的固溶量有限, 掺杂量超过极限值会造成氧化钴(II)团簇, 形成 Co_3O_4 等杂相析出^[16], 从而导致

Co^{2+} 吸收峰强度降低。另外, 掺杂后的样品的吸收边缘发生了红移。电子直接跃迁吸收边缘关系式即迈克方程为^[17]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式中, α 为吸收率, h 为普朗克常数, ν 入射光子的频率, A 为常数, E_g 为禁带宽度。以 $h\nu$ 为横坐标, $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标作图, 截距即为 E_g (图 6)。由图可见, 随着 Co^{2+} 掺杂量的增加, 样品的禁带宽度越来越小。值得注意的是, 掺杂量为 10% 的样品禁带宽度减小尤其明显, 可能是因为固溶不完全导致剩余的氧化钴(II)在高温下生成具有更窄禁带宽度的 Co_3O_4 (室温下禁带宽度为 1.5 eV)^[18]。

图 6 不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品在室温下的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系图Fig.6 Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs photon energy ($h\nu$) of the ZnO powders doped by different ratios of Co^{2+} ions at room temperature

2.2 Co^{2+} 掺杂比例对 ZnO 变色变发射率性能的影响

图 7 为不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品在室温下的颜色。由图可见,所有的样品都为绿色。并且,随着 Co^{2+} 掺杂比例增加到 7.5%, 样品的绿色变深,由淡绿变为中绿色。而当掺杂比例继续增加到 10% 时,绿色又略有变浅。因为样品颜色的深浅与可见光吸收峰的强度密切相关,吸收峰的强度越大,样品颜色越深。 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品的可见光吸收峰强

度随掺杂比例增加到 7.5% 而增加,然后随着掺杂比例继续增加到 10% 而减小(图 5)。因此,受吸收峰强度的控制,样品在室温的颜色最终随着 Co^{2+} 掺杂比例的增加先逐渐变深再变浅。

图 8 和 9 分别是 Co^{2+} 掺杂比例为 1% 和 7.5% 的样品颜色随测试温度的变化图。由图可见,随着测试温度的升高,样品颜色从室温下的淡绿/中绿色逐渐转变为 700 $^{\circ}\text{C}$ 下的黄褐色。并且,随着掺杂量的增加,颜色变化更明显。实际上,随着温度的升高,

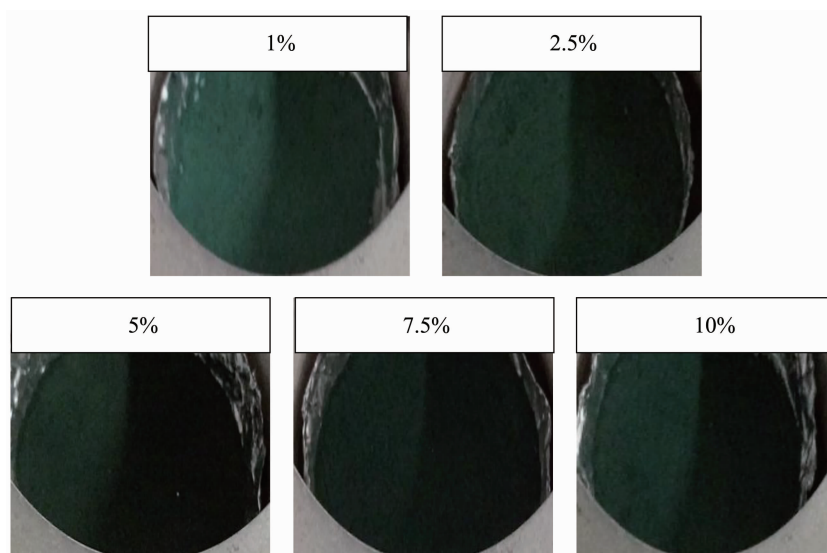


图 7 不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品在室温下的颜色

Fig.7 Colors of the ZnO powders doped by different ratios of Co^{2+} ions at room temperature

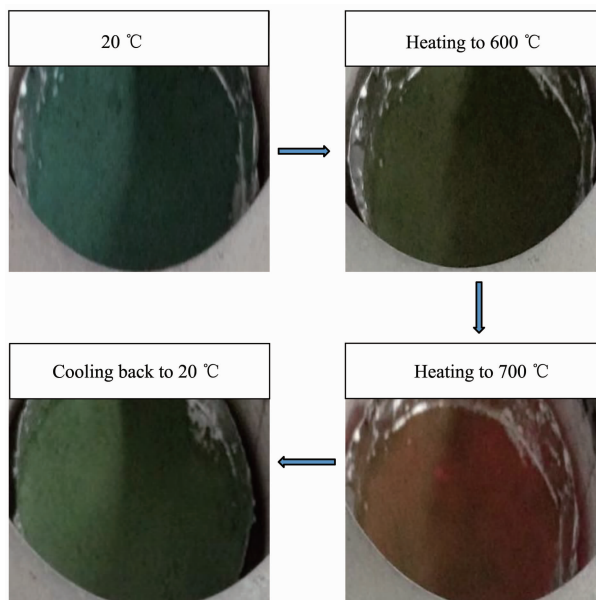


图 8 Co^{2+} 掺杂比例为 1% 的样品随测试温度从室温升高到 700 $^{\circ}\text{C}$ 的颜色变化

Fig.8 Color variation of the ZnO powders doped by 1% of Co^{2+} ions with testing temperature increasing from room temperature to 700 $^{\circ}\text{C}$

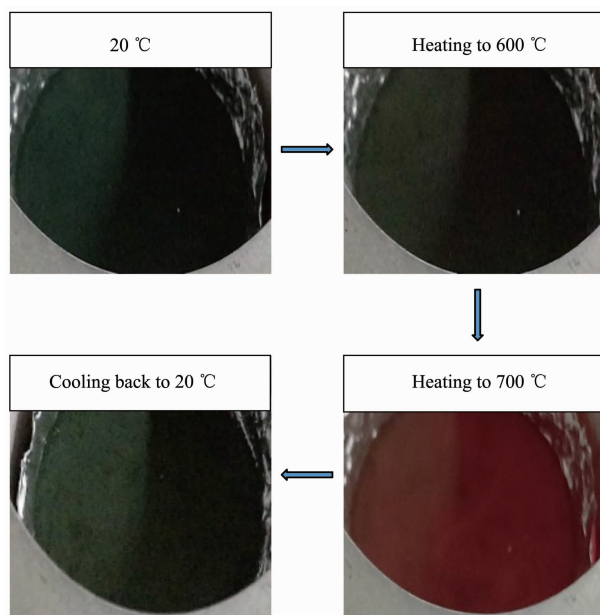


图 9 Co^{2+} 掺杂比例为 7.5% 的样品随测试温度从室温升高到 700 °C 的颜色变化

Fig.9 Color variation of the ZnO powders doped by 7.5% of Co^{2+} ions with testing temperature increasing from room temperature to 700 °C

光子能量 $h\nu$ 达到禁带宽度 E_g 的时候, 会发生能级跃迁并产生新的光吸收^[19], 从而导致样品颜色的变化。而且随着 Co^{2+} 掺杂比例的增加 ZnO 禁带宽度逐渐变窄, 导致光吸收增加, 造成在高温下颜色的变化更明显(图 6)。

图 10 为不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品的发射率变化曲线, 测试的温度范围为室温 20~700 °C, 测试间隔为 50 °C。当测试温度为室温 20 °C 时, 样品的发

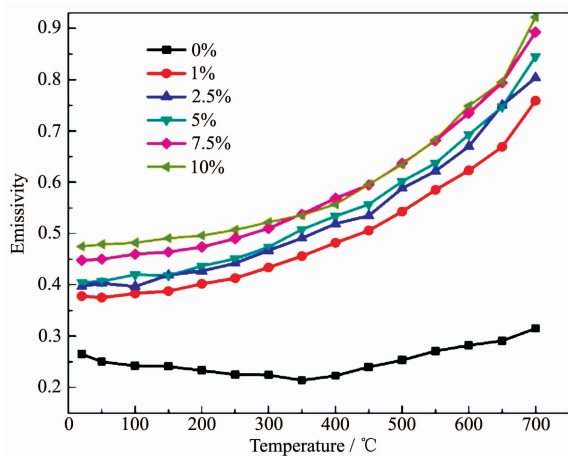


图 10 不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 样品随测试温度从室温升高到 700 °C 的发射率变化

Fig.10 Infrared emissivity of the ZnO powders doped by different ratio of Co^{2+} ions with testing temperature increasing from room temperature to 700 °C

射率随掺杂比例的升高, 发射率总体上是逐渐升高的。结合 XRD 及 Raman 分析可知样品的结晶质量随掺杂比例的增加逐渐变差, 而结晶质量变差会导致样品的导电性能下降从而提高发射率。随着测试温度的提高, 所有样品的发射率都随测试温度的增加而逐渐升高。因为随着测试温度的升高, 原子和分子的旋转和振动会增强, 从而增强晶格振动吸收, 并导致更高的红外辐射吸收^[20]。当测试温度从 20~700 °C 时, 纯 ZnO 发射率的变化值为 0.05。而 Co^{2+} 掺杂浓度分别为 1%、2.5%、5%、7.5%、10% 的样品发射率的变化值分别为 0.381、0.425、0.440、0.445、0.447。可见, 发射率的变化值随掺杂浓度的增加而呈现增加的趋势。可能是因为掺杂浓度越高, 晶格振动越强, 从而造成发射率升高的速度增加。

3 结 论

通过固相反应的方法合成了不同比例 Co^{2+} 掺杂 ZnO 的绿色粉体, 并研究了 Co^{2+} 掺杂对样品的微观结构形貌、颜色和红外发射率的影响。得到以下重要结论: Co^{2+} 掺杂不改变 ZnO 的六方纤锌矿结构。由于 Co^{2+} 离子与 Zn^{2+} 离子相近的半径与价态, 适量的 Co^{2+} 掺杂时, Co^{2+} 会取代 ZnO 中的 Zn^{2+} 。而掺杂比例大于 5% 时, 过剩的氧化钴(II)掺杂会分解产生 Co_3O_4 。 Co^{2+} 掺杂浓度对样品的微观形貌尺寸基本没

有影响,但是结晶质量会随着掺杂浓度的增加而变差,禁带宽度逐渐变小。 Co^{2+} 的 $d-d$ 跃迁导致的可见光吸收峰使样品呈现绿色。掺杂浓度越高,吸收峰强度越大,样品颜色越深。随着测试温度的升高, Co^{2+} 掺杂 ZnO 粉末都可以由绿色变为黄褐色。并且,由于禁带宽度随掺杂浓度逐渐变小,颜色变化更加明显。同时,由于晶格振动的增强,红外发射率的变化值也随着 Co^{2+} 掺杂浓度的增加而增大。

参考文献:

- [1] GONG Yong-Kuan(宫永宽), CHEN Shuan-Hu(陈拴虎). *Journal of Northwest University: Natural Science Edition* (西北大学学报:自然科学版), **1995**,**25**(5):537-541
- [2] LI Qiang(李强), KUANG Liu(匡柳), XUAN Yi-Min(宣益民). *Journal of Engineering Thermophysics* (工程热物理学报), **2009**,**30**(6):1005-1008
- [3] Anna L, Anke R, Dong J A, et al. *Langmuir*, **1997**,**13**(24): 6524-6532
- [4] SHI Xiao-Guang(石晓光), WANG Ji(王蓟), YE Wen(叶文). *Infrared Phys.*(红外物理). Beijing: Weapon Industry Press, **2006**:33-35
- [5] Fonoberov V A, Alim K A, Balandin A A. *Phys. Rev. B*, **2006**, **73**(16):1-9
- [6] Zayer N K, Greef R, Rogers K, et al. *Thin Solid Films*, **1999**, **352**(1/2):179-184
- [7] Sharma P, Gupta A, Rao K V, et al. *Nat. Mater.*, **2003**,**2**(10): 673-677
- [8] XIA Zhi-Mei(夏志美), LIU Zhu-Lin(刘竹林). *Materials Review*(材料导报), **2014**,**28**(21):47-52
- [9] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. *Science*, **2000**,**287** (5455):1019-1022
- [10] Birajdar S D, Bhagwat V R, Shinde A B, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process*, **2016**,**41**:441-449
- [11] Srinatha N, Nair K G M, Angadi B. *Physica B*, **2015**,**474**(1): 97-104
- [12] Vagadia M, Ravalia A, Khachar U, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2011**,**46**(11):1933-1937
- [13] Bouloudenine M, Viart N, Colis S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**87**(5):052501
- [14] Zhu Y M, Xu G Y, Guo T C, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**, **720**:105-115
- [15] Dong Z W, Zhang C F, Deng H, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**,**99**(1):160-163
- [16] Fang M, Liu Z W. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2016**,**57**: 233-238
- [17] Weakliem H A. *J. Chem. Phys.*, **1962**,**36**(8):2117-2140
- [18] Lee H J, Jeong S Y, Cho C R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81**(21):4020-4022
- [19] Ahmed F, Arshi N, Anwar M S, et al. *J. Korean Phys. Soc.*, **2013**,**62**(10):1479-1484
- [20] Kanjwal M A, Sheikh F A, Barakat N A M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**,**257**(18):7975-7981
- [21] Wang J P, Wang Z Y, Huang B B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**(8):4024-4030
- [22] Yu H J, Xu G Y, Shen X M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, **255**(12):6077-6081