

## Co 掺杂 ZnO 纳米棒的水热法制备及其光致发光性能

王百齐<sup>1,2,\*</sup> 夏春辉<sup>3</sup> 富强<sup>2</sup> 王朋伟<sup>2</sup> 单旭东<sup>2</sup> 俞大鹏<sup>2,\*</sup>

(<sup>1</sup>天津医科大学公共卫生学院, 天津 300070; <sup>2</sup>北京大学物理学院, 介观物理国家重点实验室电子显微实验室, 北京 100871; <sup>3</sup>齐齐哈尔医学院化学教研室, 黑龙江 齐齐哈尔 161042)

**摘要:** 以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料, 通过水热法在较低温度下制备了纯 ZnO 和 Co 掺杂的 ZnO(ZnO:Co)纳米棒. 利用 XRD、EDS、TEM 和 HRTEM 对样品进行了表征, 结合光致发光(PL)谱研究了样品的 PL 性能. 结果表明, 水热法制备纯 ZnO 和 ZnO:Co 纳米棒均具有较好的结晶度.  $\text{Co}^{2+}$  是以替代的形式进入 ZnO 晶格, 掺入量为 2%(原子分数)左右. 纯的 ZnO 纳米棒平均直径约为 20 nm, 平均长度约为 180 nm; 掺杂样品的平均直径值约为 15 nm, 平均长度约为 200 nm 左右; Co 掺杂轻微地影响 ZnO 纳米棒的生长. 另外, Co 掺杂能够调整 ZnO 纳米棒的能带结构、提高表面态含量, 进而使得 ZnO:Co 纳米棒的紫外发光峰位红移, 可见光发光能力增强.

**关键词:** ZnO 纳米棒; Co 掺杂; 水热法制备; 光致发光(PL)

**中图分类号:** O649

## Hydrothermal Preparation and Photoluminescence Property of Co-Doped ZnO Nanorods

WANG Bai-Qi<sup>1,2,\*</sup> XIA Chun-Hui<sup>3</sup> FU Qiang<sup>2</sup> WANG Peng-Wei<sup>2</sup>  
SHAN Xu-Dong<sup>2</sup> YU Da-Peng<sup>2,\*</sup>

(<sup>1</sup>School of Public Health, Tianjin Medical University, Tianjin 300070, P. R. China; <sup>2</sup>Electron Microscopy Laboratory, State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, P. R. China; <sup>3</sup>Chemistry Department, Qiqihaer Medical College, Qiqihaer 161042, Heilongjiang Province, P. R. China)

**Abstract:** Pure and Co-doped ZnO nanorods were synthesized by hydrothermal method at low temperature using  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as raw materials. The as-prepared samples were studied by XRD, EDS, TEM, and HRTEM, the photoluminescence (PL) property of the samples was principally investigated by PL spectroscopy. The results showed that the crystallinities of pure and ZnO:Co nanorods were rather well. Co atoms substituted Zn atoms positions to incorporate into nanocrystal, the dopant content was about 2% (atomic fraction). The average diameter and length of pure ZnO nanorods were about 20 and 180 nm, whereas the corresponding parameters of doped nanorods were respectively about 15 and 200 nm. This indicated that Co doping could influence the growth of ZnO nanorods. In addition, the Co doping could tune the energy level structure and enrich the surface states of ZnO nanorods, which led to emission peak redshift in UV region and luminescence enhancement in visible light region.

**Key Words:** ZnO nanorods; Co doping; Hydrothermal method; Photoluminescence (PL)

ZnO 是一种重要的氧化物半导体, 它具有较宽的带隙( $E_g=3.4$  eV)和较大的激子束缚能(60 meV). 因此, ZnO 在高密度信息存贮以及光转换等领域具有广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 一维 ZnO 纳米材料由于具有

奇异的电学、磁学及光学特性使其成为纳米光电器件等领域的研究热点. 人们希望能够通过简单、经济的方法制备出结晶程度好、尺寸分布均匀、性能可调的一维 ZnO 纳米材料. 过渡金属掺杂能够有效地调

Received: February 25, 2008; Revised: March 28, 2008; Published on Web: May 26, 2008.

\*Corresponding authors. Email: wbpaper@126.com, yudp@pku.edu.cn; Tel: +8610-62759474.

国家自然科学基金(90606023)、973 项目(2002CB613505, MOST)、黑龙江省自然科学基金(D2007-113)和黑龙江省教育厅(1055G066)项目资助

节一维 ZnO 纳米材料的电子能态结构, 改变表面状态, 进而起到调控其性能的作用<sup>[5-8]</sup>.

Co 是一种典型过渡金属元素, 具有非常丰富的电子壳层结构. 目前, 国内外对于 ZnO:Co 的研究主要集中在薄膜材料的磁学方面, 而对于 Co 掺杂低维 ZnO 纳米材料光学性能研究则刚刚起步<sup>[9,10]</sup>. 水热法具有反应条件温和、产品纯度高、实验过程可控等优点被广泛用于一维纳米材料的制备<sup>[11-14]</sup>. 近来, 对于水热法制备过渡金属掺杂一维 ZnO 纳米材料逐渐引起科研人员的注意<sup>[15]</sup>. 本文在较温和的条件下, 通过水热法制备出了 ZnO:Co 纳米棒, 深入探讨了 Co 掺杂对于一维 ZnO 纳米材料结晶、形貌以及光学性能等的影响, 得到了有意义的结果.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及样品的制备过程

实验中所用到的试剂均为分析纯, 未经进一步提纯. 实验用水为二次去离子水. 样品制备是结合文献<sup>[16]</sup>的水热过程, 将  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 乙醇溶液缓慢滴加到含有  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  乙醇溶液中. 将混合溶液转移至高压反应釜中, 在  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  下反应 12 h, 将反应产物经二次去离子水、乙醇等洗涤后, 在  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥, 即可获得纯 ZnO 纳米棒. 为了得到 ZnO:Co 纳米棒, 将一定量的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入到  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  乙醇溶液中分散均匀, 其余制备过程与纯 ZnO 纳米棒制备过程相同.

### 1.2 样品的表征

利用日本 Rigaku 的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪对样品的晶型结构进行分析 ( $\text{Cu } K_\alpha = 0.15418 \text{ nm}$ , 石墨单色器); 采用 PHILIPS 的 FECNAI F30 型 TEM 和 HRTEM 对样品的形貌及微观结构进行观察, 工作电压  $300 \text{ kV}$ ; Co 元素掺杂量检测是在 FECNAI F30 型 EDS 谱仪上进行的; 光致发光谱在 Renishaw 的 inVia 光谱仪上采集得到, 以 He-Cd 激光器  $325 \text{ nm}$  紫外光作为激发源.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为纯 ZnO 及 ZnO:Co 纳米棒的 XRD 图. 由图可见, 纯的及掺杂样品均与标准卡片 (PDF Card No. 36-1451) 符合很好, 属于六方纤锌矿结构, 空间群  $P6_3mc(186)$ , 晶胞参数为  $a=0.3249 \text{ nm}$ ,  $c=0.5206 \text{ nm}$ . 对照标准图可以看出, 纯 ZnO 及掺杂样品的 (100)、

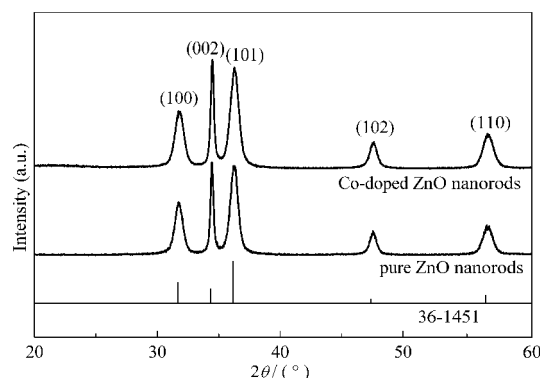


图 1 纯 ZnO 及 ZnO:Co 纳米棒的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of pure ZnO and Co-doped ZnO nanorods

(002)和(101)晶面衍射峰的强度顺序发生了改变. (002)衍射峰由第三强峰转变为最强峰, 表明 ZnO 纳米材料沿  $c$  轴具有明显择优生长趋势. 对照纯 ZnO 与 Co 掺杂样品的衍射图可见, ZnO:Co 纳米棒的衍射峰略微宽化, 这意味着 Co 掺杂能够轻微地影响 ZnO 结晶; 同时, 掺杂样品的衍射峰向高角度方向移动了  $0.05^\circ$ . 众所周知,  $\text{Co}^{2+}$  的半径 ( $0.058 \text{ nm}$ ) 略小于  $\text{Zn}^{2+}$  的半径 ( $0.060 \text{ nm}$ )<sup>[17,18]</sup>. 因此, 当  $\text{Co}^{2+}$  替代 ZnO 晶格中  $\text{Zn}^{2+}$  的位置, 晶面间距减小, 则衍射角向高角度方向移动. 也就是说, Co 是以替代的形式进入到 ZnO 晶格中. 另外, 在纯的及掺杂样品中均未发现 Co 的物相及杂质物相, 这表明制备的样品纯度很高.

### 2.2 EDS 检测

利用 EDS 对 Co 元素含量进行分析, 图 2 为 ZnO:Co 纳米棒的 EDS 谱. 图中在  $0.25 \text{ keV}$  位置处出现了 C 的特征峰, 在  $8.05 \text{ keV}$  处出现了 Cu 的特征峰, 它们主要来源于测试过程中的 Cu 网及其表面 C 膜; 同时, 在  $0.5 \text{ keV}$  处出现了 O 的特征峰. 在

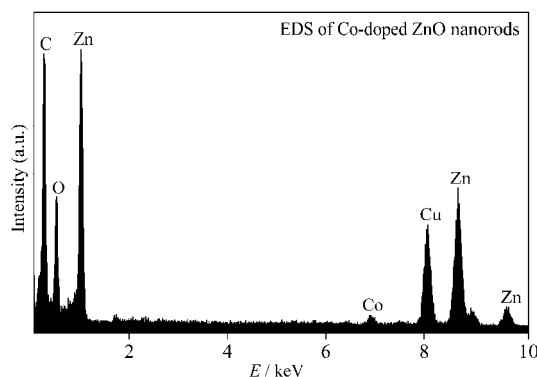


图 2 ZnO:Co 纳米棒的 EDS 谱

Fig.2 EDS of Co-doped ZnO nanorods

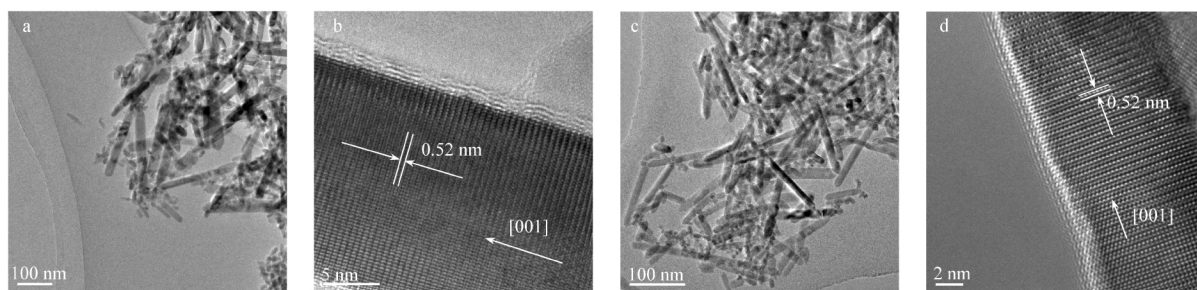


图3 纯 ZnO 和 ZnO:Co 纳米棒的 TEM 及 HRTEM 照片  
Fig.3 TEM and HRTEM images of pure and Co-doped ZnO nanorods  
(a), (b) pure ZnO nanorods; (c), (d) Co-doped ZnO nanorods

1.00、8.63、9.60 keV 处出现的 EDS 峰为 Zn 元素的特征峰<sup>[19]</sup>. 值得注意的是, 大约在 6.91 keV 处出现了 Co 的特征峰<sup>[20]</sup>, 通过专业软件拟合计算可得其含量约为 2%(原子分数).

为了精确分析 Co 的掺杂情况, 利用 EDS 对多根掺杂 ZnO 纳米棒进行分析, 发现每根 Co 含量变化不大. 这说明  $\text{Co}^{2+}$  在 ZnO 纳米晶中均匀地替代  $\text{Zn}^{2+}$  的位置. 这与前面的 XRD 表征分析结果是相符合的.

### 2.3 TEM 与 HRTEM

图 3 为纯 ZnO 及 ZnO:Co 纳米棒的 TEM 及 HRTEM 照片. 由图可见, 纯的和掺杂样品均呈棒状. 纯的 ZnO 纳米棒直径平均约为 20 nm 左右, 平均长度约在 180 nm 左右. 掺杂样品平均直径约在 15 nm, 平均长度为 200 nm 左右. 通过 TEM 检测可以看出, Co 掺杂能够轻微地影响 ZnO 的生长, 这与前面表征所得到的结论相符合.

由 HRTEM 照片 3(b,d)可以看出, 掺杂前后样品的晶面间距均为 0.52 nm, 对应[001]晶面间距. 同时也进一步证实样品均沿 *c* 轴生长. 这与 XRD 表征分析结果是一致的. 由前面的分析可知, 由于  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  半径相差不大, 当  $\text{Co}^{2+}$  以替代的形式占据了 ZnO 纳米晶中  $\text{Zn}^{2+}$  的位置, HRTEM 中不会出现明显变化.

### 2.4 PL 检测

图4为纯ZnO和ZnO:Co纳米棒的PL谱图. 由图可见, 纯的及掺杂的ZnO纳米棒均有两个较明显的发光区域. 一是带边激子复合引起的紫外发光峰<sup>[21-23]</sup>; 另一个是与缺陷和氧空位有关的可见光发光带<sup>[24-26]</sup>. 通过对比可以看出, 纯 ZnO 纳米棒的紫外发光峰位于  $\lambda$  为 380 nm 左右, 而 Co 掺杂样品的峰位移至 388 nm 左右. 这表明 Co 掺杂能够有效地调整 ZnO

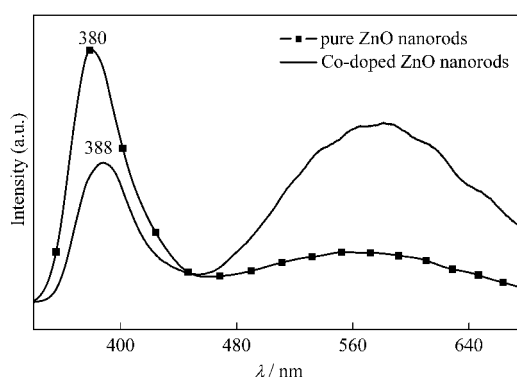


图4 纯 ZnO 及 ZnO:Co 纳米棒的 PL 光谱  
Fig.4 PL spectra of pure and Co-doped ZnO nanorods

纳米晶的能带结构, 减小其禁带宽度, 从而使得它在紫外区的发光行为有所变化. 此外, 掺杂以后样品可见光发光强度显著增强, 意味着掺杂样品具有较丰富的表面态, 也就是说 Co 掺杂能够明显地提高 ZnO 纳米棒表面缺陷及氧空位的含量, 从而提高其在可见光区的发光能力. 这与前面的表征所得到的结果也是相符合的.

## 3 结论

采用水热法在较低温度下制备了纯 ZnO 和 ZnO:Co 纳米棒. 掺杂前后的样品均具有较好的结晶度, 且沿 *c* 轴生长. Co 离子是以替代的形式进入 ZnO 晶格, 掺入量约为 2%(原子分数). 纯 ZnO 纳米棒平均直径约为 20 nm, 平均长度约为 180 nm; 掺杂样品的平均直径约为 15 nm, 平均长度约为 200 nm 左右, Co 掺杂轻微地改变 ZnO 纳米棒的生长. 另外, Co 掺杂能够调整 ZnO 纳米棒的能态结构, 丰富其表面态, 进而赋予 ZnO:Co 纳米棒以新奇的发光特性. 本研究为 Co 掺杂低维 ZnO 纳米材料在纳

米光电器件等方面应用提供了有力的实验基础。

## References

- 1 Wang, Z. L.; Song, J. *Science*, **2006**, **312**: 242
- 2 Pauzauskie, P. J.; Radenovic, A.; Trepagnier, E.; Shroff, H.; Yang, P.; Liphardt, J. *Nat. Mater.*, **2006**, **5**: 97
- 3 Tsukazaki, A.; Ohtomo, A.; Kita, T.; Ohno, Y.; Kawasaki, M. *Science*, **2007**, **315**: 1388
- 4 Tian, Z. R.; Voigt, J. A.; Liu, J.; Mckenzie, B.; Mcdermott, M. J.; Rodriguez, M. A.; Konishi, H.; Xu, H. *Nat. Mater.*, **2003**, **2**: 821
- 5 Chen, H. S.; Qi, J. J.; Huang, Y. H.; Liao, Q. L.; Zhang, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 55 [陈红升, 齐俊杰, 黄运华, 廖庆亮, 张跃. 物理化学学报, **2007**, **23**: 55]
- 6 Deka, S.; Joy, P. A. *Solid State Commun.*, **2007**, **142**: 190
- 7 Pan, G. H.; Zhang, Q. F.; Zhang, J. Y.; Wu, J. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 1431 [潘光虎, 张琦锋, 张俊艳, 吴锦雷. 物理化学学报, **2006**, **22**: 1431]
- 8 He, J. H.; Lao, C. S.; Chen, L. J.; Davidovic, D.; Wang, Z. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 16376
- 9 Liu, X.; Shi, E.; Chen, Z.; Zhang, H.; Song, L.; Wang, H.; Yao, S. *J. Cryst. Growth*, **2006**, **296**: 135
- 10 Tak, Y.; Yong, K. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 74
- 11 Wang, B. Q.; Wang, P. W.; Zhang, X. J.; Zhang, X. Z.; Fu, H. G.; Jing, L. Q.; Yu, D. P. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2007**, **23**: 1365 [王百齐, 王朋伟, 张学进, 章新政, 付宏刚, 井立强, 俞大鹏. 无机化学学报, **2007**, **23**: 1365]
- 12 Guo, M.; Diao, P.; Cai, S. *J. Solid State Chem.*, **2005**, **178**: 1864
- 13 Wang, D.; Song, C. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 12697
- 14 Kar, S.; Dev, A.; Chaudhuri, S. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 17848
- 15 Glaspell, G.; Dutta, P.; Manivannan, A. *J. Clust. Sci.*, **2005**, **16**: 523
- 16 Chu, D.; Zeng, Y.; Jiang, D. *Solid State Commun.*, **2007**, **143**: 308
- 17 Liu, Y.; Fang, Q.; Wu, M.; Li, Y.; Lv, Q.; Zhou, J.; Wang, B. *J. Phys. D*, **2007**, **40**: 4592
- 18 Samanta, K.; Bhattacharya, P.; Katiyar, R. S. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**: 101903
- 19 Geng, C.; Jiang, Y.; Yao, Y.; Meng, X.; Zapfen, J. A.; Lee, C. S.; Lifshitz, Y.; Lee, S. T. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, **14**: 589
- 20 Cui, J.; Zeng, Q.; Gibson, U. J. *J. Appl. Phys.*, **2006**, **99**: 08M113
- 21 Meng, X.; Zhao, D.; Shen, D.; Zhang, J.; Li, B.; Wang, X.; Fan, X. *J. Lumin.*, **2007**, **122-123**: 766
- 22 Wu, L.; Wu, Y.; Pan, X.; Kong, F. *Opt. Mater.*, **2006**, **28**: 418
- 23 Le, H. Q.; Chua, S. J.; Koh, Y. W.; Loh, K. P.; Fitzgerald, E. A. *J. Cryst. Growth*, **2006**, **293**: 36
- 24 Sun, Y.; Ndifor-Angwafor, G.; Riley, D. J.; Ashfold, M. N. R. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **431**: 352
- 25 Chen, Y. W.; Liu, Y. C.; Lu, S. X.; Xu, C. S.; Shao, C. L.; Wang, C.; Zhang, J. Y.; Lu, Y. M.; Shen, D. Z.; Fan, X. W. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **123**: 134701
- 26 Yan, C.; Xue, D. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 25850