

Co 掺杂 ZnO 纳米粉体的结构和光学性能

夏玉静^{1,2}, 管自生¹, 贺涛²

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 210009, 南京; 2. 国家纳米科学中心, 100190, 北京)

摘要: 采用溶胶凝胶法制备了掺杂 Co^{2+} 的 ZnO 纳米粉体, 并利用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜、紫外可见吸收光谱和光致发光光谱等对其结构和光学性质进行了表征. 结果表明: Co 以二价离子 Co^{2+} 的形式掺杂进入 ZnO 晶格, 且所得 Co 掺杂 ZnO 纳米粉体仍为六角纤锌矿型结构; 纳米粉体的光学带隙随掺杂量的增加逐渐变窄, 并且在紫外吸收谱上出现了 3 个明显的特征吸收峰; 由室温光致发光光谱可知, 随着 Co^{2+} 掺杂浓度的增加, ZnO 的荧光强度逐渐变弱.

关键词: 氧化锌; 钴掺杂; 晶格结构; 光学性质

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)07-0065-05

Structure and Optical Properties of Co-Doped ZnO Nanopowder

XIA Yujing^{1,2}, GUAN Zisheng¹, HE Tao²

(1. College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

Abstract: Zinc oxide nanopowder doped with Co^{2+} ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, $0.01 \leq x \leq 0.05$) was prepared with sol-gel method, and the structure and optical properties of resultant $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ were investigated by X-ray diffraction, UV-vis absorption spectra and photoluminescence spectra. The results indicate that ZnO nanocrystal is endowed with a hexagonal wurtzite structure following the replacement of Zn^{2+} by Co^{2+} into the lattice. UV-vis absorption spectra show a red shift of optical band gap (E_g) with increasing doping concentration. Moreover, three characteristic absorption peaks appear around 567, 600 and 656 nm in the absorption spectra. UV band (384 nm), blue-green band (440 nm) and green band (~ 490 nm) are observed in the photoluminescence spectra for all samples. Co^{2+} doping can cause reduction in the intensity of photoluminescence emission due to accumulation of local states at the interface and nonradiative recombination. This quenching effect is enhanced with the increase of Co doping density.

Keywords: zinc oxide; cobalt doping; lattice structure; optical property

ZnO 是一种重要的直接带隙氧化物半导体材料^[1], 具有较高的激子束缚能(60 mV). 由于其具有压电、光电特性和高的电荷迁移率等特点, 在气敏传感器、发光二极管和太阳能电池等领域有着广泛的应用前景. 为了进一步提高其性能并实现实际应用, 近年来, 人们开始广泛研究金属离子掺杂 ZnO 纳米材料(纳米颗粒、纳米棒、纳米带等), 如掺杂 III A 族元素(Al, In 和 Ga)能提高 ZnO 透明导电薄膜的导

电率^[2], 掺杂 Sn 离子能改善 ZnO 薄膜对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 NO_2 等气体的气敏性^[3].

Co 是一种典型的过渡金属元素, 其二价离子的半径与 Zn 离子半径相差不大, 较易掺杂. 自 Ueda 等^[4]第一次在 Co 掺杂 ZnO 薄膜中观察到铁磁性之后, Co 掺杂 ZnO 的结构及其光学和磁学等性质就引起了人们极大的研究兴趣^[5-7]. 目前, 关于 Co 掺杂对 ZnO 光学性质的影响机理、特别是对其发光性

收稿日期: 2010-12-17. 作者简介: 夏玉静(1986—), 女, 硕士生; 管自生(联系人), 男, 教授. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21071081, 51043010); 国家重点基础研究发展规划资助项目(2011CB9332000); 中国科学院“百人计划”资助项目.

网络出版时间: 2011-05-10

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20110510.0856.005.html>

质的影响机理还不清楚. 本文采用溶胶凝胶法制备了 Co 掺杂 ZnO 纳米粉体, 采用 X 射线衍射(XRD)和光致发光(PL)谱等手段详细研究了 Co^{2+} 掺杂对 ZnO 纳米粉体的结构和光学特性的影响及其作用机理, 以期制备性能良好的 ZnO 基新型光电磁功能材料进行探索.

1 实验

1.1 样品制备

以二水合醋酸锌($\text{C}_4\text{H}_6\text{ZnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为锌源, 乙醇胺($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$)为稳定剂, 无水乙醇为溶剂, 四水合醋酸钴($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)为掺杂剂, 制备了一系列掺杂浓度不同的样品($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$). Zn 离子的浓度固定为 0.5 mol/L, 锌离子和乙醇胺的摩尔比为 1 : 1.

典型制备步骤: 称取一定量的醋酸锌溶于 20 mL 乙醇中, 根据掺杂比例称取掺杂剂溶于 20 mL 乙醇中; 在剧烈搅拌下将掺杂剂溶液缓慢滴加进醋酸锌溶液中, 并在室温下持续搅拌 3 h, 得到透明均质的溶胶; 陈化 48 h 后, 用旋转蒸发器蒸发出溶剂得到凝胶, 再将所得凝胶置于坩埚中于 600 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 1.5 h, 取出研磨, 得到纳米粉体.

1.2 分析测试

X 射线衍射谱测试采用德国 Bruker 公司的 D8 FocusX 射线衍射仪 ($\text{Cu}/\text{K}\alpha$, $\lambda = 1.540\ 6 \times 10^{-10}$ m), 扫描范围为 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$; 扫描电子显微镜(SEM)测试采用 Hitachi S4800 型冷场发射扫描电子显微镜; X 射线光电子能谱(XPS)测试采用 Thermo Scientific 公司的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪, 激发源为单色器 ($\text{Al}/\text{K}\alpha$) X 射线, 功率为 150 W, 测试时的真空度约为 6.5×10^{-8} Pa, 结合能用烷基碳或污染碳的 $\text{C}1\text{s}$ 峰 (284.8 eV) 校正; 样品的吸收光谱用 Perkin Elmer 公司的 Lambda 750 型紫外可见分光光度计测试; PL 谱用 LS 45/55 型荧光/磷光/发光分光光度计进行测试, 脉冲氙灯照射.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 给出了纯 ZnO 及 Co^{2+} 掺杂 ZnO 纳米粉体的 XRD 图谱. 在所有样品中均观察到了强而锐的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110) 和 (103) 峰, 这表明掺杂后 ZnO 仍为六角纤锌矿型结构, 且结晶良好. 另外, 在图谱上没有发现杂相峰. 表 1 给出了由

XRD 数据推导出的各样品的晶胞参数和晶粒尺寸, 发现随着 Co^{2+} 掺杂浓度的增加, c 轴和晶粒尺寸均逐渐减小.

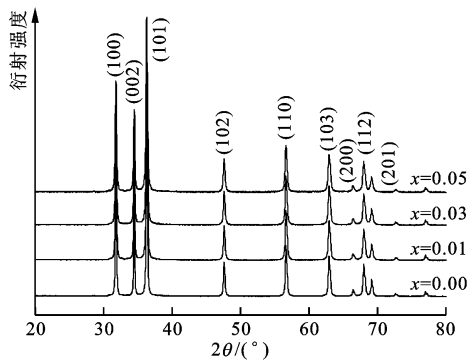


图 1 不同 Co^{2+} 掺杂浓度的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 样品的 XRD 图谱

掺杂效果一般取决于 2 个因素: 电负性和离子半径. 与 Zn^{2+} (1.65, 74 pm) 相比, Co^{2+} (1.88, 72 pm) 的电负性略高, 而离子半径略小, 因此, Co^{2+} 能比较容易地实现替位(取代)式掺杂, 掺杂后 c 轴的值将减小, 且掺杂量越多减小也越多, 这与实验结果相一致(见表 1). 另外, 为了降低体系的内能, Co^{2+} 在掺杂后将发生自发偏聚, 使掺杂离子在晶界处的浓度高于在体相, 形成了晶界扩散势垒, 从而抑制了晶粒长大, 且掺杂量越多晶粒尺寸越小, 这也与实验结果一致(见表 1). 以上结果表明, Co^{2+} 已成功地掺杂进入了 ZnO 晶格.

表 1 不同 Co^{2+} 掺杂浓度样品的晶胞参数和晶粒尺寸

样品	晶胞参数/ 10^{-10} m		晶粒尺寸 /nm
	$a=b$	c	
$x=0.00$	3.249 78	5.204 15	69.3
$x=0.01$	3.249 66	5.203 95	53.3
$x=0.03$	3.250 24	5.203 87	52.5
$x=0.05$	3.248 97	5.201 85	47.5

2.2 XPS 分析

对 $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}$ 粉体进行了 XPS 表征(见图 2), 以验证 Co 离子在 ZnO 中是以何种价态存在的. 从 $\text{Co}2\text{p}$ 的 XPS 谱图上能够看到, $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 的峰值为 780.8 eV, $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ 的峰值为 796.2 eV, 这表示 Co 离子是以 Co^{2+} 的形式与 O 结合的, 而不是以 Co^+ 或 Co^{3+} 的形式^[8].

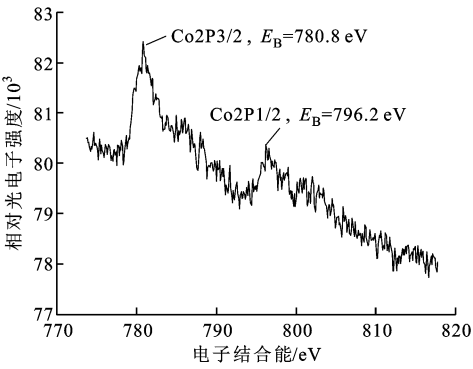


图 2 Zn_{0.97}Co_{0.03}O 粉体的 Co2p 的 XPS 谱图

2.3 SEM 分析

Co²⁺ 掺杂摩尔分数为 3% 的 ZnO 粉体 (Zn_{0.97}Co_{0.03}O) 的 SEM 照片如图 3 所示,从中可以看到:产物的颗粒尺寸比较均匀,有团聚现象,粒径比 XRD 的计算值大(约为 50 nm),说明所得粉体为多晶结构.

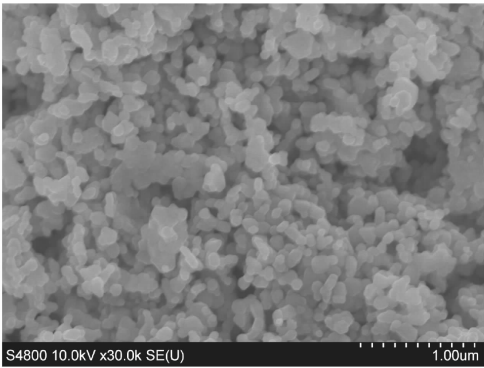


图 3 Zn_{0.97}Co_{0.03}O 粉体的 SEM 照片

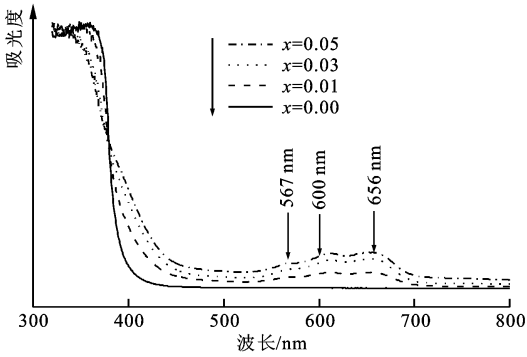
2.4 UV-vis 吸收光谱分析

UV-vis 吸收光谱是用积分球测得漫反射率后,根据 Kubelka-Munk 函数转换得到的.图 4a 是不同掺杂浓度的 Zn_{1-x}Co_xO 纳米粉体的吸收谱图.对于直接跃迁,光子能量 $h\nu$ 与吸收系数 α 之间的关系可以表示为^[9]

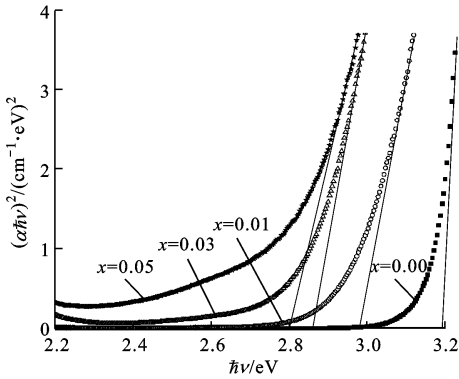
$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu \tag{1}$$

式中: h 表示普朗克常量; ν 表示光子频率; E_g 表示光学带隙.由 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图(见图 4b),可推出样品的带隙分别为 3.18($x=0$),2.95($x=0.01$),2.85($x=0.03$)和 2.80 eV($x=0.05$),即光学带隙随着掺杂浓度的增加发生了明显红移.另外,与未掺杂样品相比,掺杂 Co 离子后的吸收谱在 567、600 和 656 nm 处有特征吸收峰.根据晶体场理论,3 个特征吸收峰是由于 Co²⁺ 的简并 d 轨道发生劈裂产生的 d-d

跃迁导致的,分别对应于⁴A₂(F)→²E(G)、⁴A₂(F)→⁴T₁(P)和⁴A₂(F)→²A₁(G)^[10].掺杂后光学带隙发生明显红移,通常是由于过渡金属离子 Co²⁺ 具有未满的 d 轨道,在取代式掺杂之后,d 轨道中的电子与 ZnO 导带和价带中的电子发生 s-d 和 p-d 相互作用而产生的,也有可能是 Co²⁺ 作为施主离子,在高掺杂浓度时禁带中的施主能级形成了扩展的 Urbach 带尾,从而使光学带隙变窄.另外,晶粒尺寸的减小会使带隙蓝移,但在晶粒尺寸为几十纳米时蓝移幅度很小,会被较强的红移效应补偿,总体表现为光学带隙红移.



(a) UV-vis 吸收光谱



(b) 光学带隙的确定

图 4 不同 Co²⁺ 掺杂浓度 Zn_{1-x}Co_xO 样品的 UV-vis 吸收光谱和光学带隙的确定

2.5 PL 谱分析

图 5 是掺杂不同浓度 Co²⁺ 的 Zn_{1-x}Co_xO 粉体的荧光光谱,激发波长为 325 nm.图中主要有 6 个发光峰,即 385 nm 处(3.21 eV)、420 nm 处(2.95 eV)、443 nm 处(2.81 eV)、485 nm 处(2.55 eV)、497 nm 处(2.49 eV)和 526 nm 处(2.38 eV)的发光峰.385 nm 处的紫外发光峰源于 ZnO 带边自由激子复合发光;420 nm 处的紫光发光峰和 440 nm 处

的弱蓝光发光峰与锌填隙和氧空位等本征缺陷及由表面缺陷态形成的势阱有关,可能分别对应锌填隙到价带(~ 2.91 eV)和单电离锌填隙到价带(~ 2.87 eV)之间的跃迁;关于 490 nm 附近的绿光发光带的形成一直存在着争议,我们认为其与距导带底约 0.8 eV 的 Zn 空位缺陷有关,可能对应于从导带或浅施主能级到该 Zn 空位受主能级之间的跃迁^[11],也有学者认为是由占据单电离氧空位的电子与光生空穴之间的复合发射而引起的^[12];526 nm 处的绿光发光峰对应导带到反位氧之间的跃迁^[13].

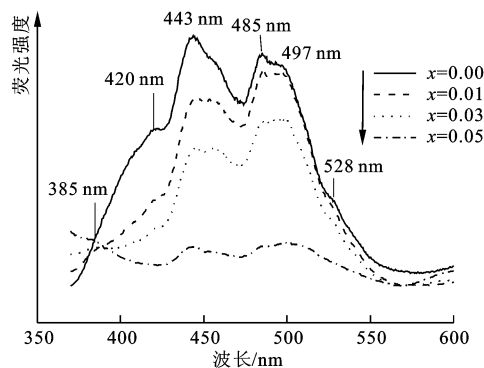


图5 不同 Co^{2+} 掺杂浓度 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 样品的荧光光谱

由图5可知,随着 Co^{2+} 掺杂浓度的增加,荧光强度是逐渐淬灭的。 Co^{2+} 在 ZnO 中形成了靠近费米能级的深能级缺陷,从而能够通过能隙中的分立能级产生发射多个声子的跃迁,进而发生非辐射复合。另外, Co^{2+} 在晶界处富集、形成定域态,能起到外部淬灭的作用。从前面的讨论可知,随着 Co^{2+} 掺杂浓度的增加,晶粒逐渐变小,界面增多,因而非辐射复合过程和界面处的定域态都会增加,导致荧光发射强度随着 Co^{2+} 掺杂浓度的增加而逐渐减弱。

3 结 论

(1) 本文采用溶胶-凝胶法成功制备了具有六角纤锌矿结构的 Co^{2+} 掺杂 ZnO 纳米粉体, Co^{2+} 掺杂明显抑制了晶粒生长。

(2) Co^{2+} 掺杂使 ZnO 的光学带隙发生了明显红移,并可将其光谱响应范围拓宽至可见光区。

(3) ZnO 的荧光发射能被 Co^{2+} 淬灭,且随着掺杂浓度的增加,非辐射复合过程和界面处的定域态也随之增加,从而使荧光发射强度逐渐变弱。

参考文献:

[1] ÖZGÜR Ü, ALIVOV Y, LIU Chang, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J].

Journal of Applied Physics, 2005, 98(4): 041301 [2010-10-10]. http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v98/i4/p041301_s1.

[2] ARREDONDO L, MALDONADO A, ASOMOZ AR, et al. Indium-doped ZnO thin films deposited by the sol-gel technique [J]. Thin Solid Films, 2005, 490(2): 132-136.

[3] SHISHIYANU S, LUPAN O. Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO_2 gas sensor [J]. Sensors and Actuators: B, 2005, 107(1): 379-386.

[4] UEDA K, TABATA H, KAWAI T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(7): 988-990.

[5] 曹萍,李炳辉,张吉英,等. 用电化学沉积方法制备钴掺杂的氧化锌薄膜及其光学性质 [J]. 发光学报, 2006, 27(6): 950-952.

CAO Ping, LI Binghui, ZHANG Jiying, et al. Fabrication and optical properties of Co doped ZnO thin films grown by electrodeposition [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2006, 27(6): 950-952.

[6] 欧阳林莉,肖奇,王志坚,等. 钴掺杂氧化锌纳米材料的制备、表征及可见光光催化性能研究 [J]. 湖南有色金属, 2010, 26(4): 34-37.

OUYANG Linli, XIAO Qi, WANG Zhijian, et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of Co doped ZnO nanomaterials under visible light irradiation [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2010, 26(4): 34-37.

[7] BARICK K, ASLAM M, BAHADUR D, et al. Controlled fabrication of oriented co-doped ZnO clustered nanoassemblies [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349(1): 19-26.

[8] 李惠,汪雯,江国顺. PLD 法制备钴掺杂的氧化锌薄膜及其生长形貌和光学性能 [J]. 光谱实验室, 2008, 25(4): 742-747.

LI Hui, WANG Wen, JIANG Guoshun, et al. Growth and optical properties of Co-doped ZnO thin films prepared by PLD [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2008, 25(4): 742-747.

[9] SHINDE V, GUJARA T, LOKHANDE C, et al. Mn doped and undoped ZnO films; a comparative structural, optical and electrical properties study [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 96(2/3): 326-330.

[10] MAENSIRI S, SREESONGMUANG J, THOMAS C, et al. Magnetic behavior of nanocrystalline powders of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors synthesized by polymerizable precursor method [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 301

(2): 422-432.

[11] DJURIŠIĆ A B, LEUNG Y H. Optical properties of ZnO nanostructures [J]. Small, 2006, 2(8/9): 944-961.

[12] AHMAD M, ZHAO Jiong, IQBA J, et al. Conductivity enhancement by slight indium doping in ZnO nanowires for optoelectronic applications [J]. Journal of Physics: D Applied Physics, 2009, 42(16): 165406 [2010-10-10]. <http://iopscience.iop.org/0022-3727/42/16/165406>.

[13] DJURIŠIĆ A B, NG A, CHEN Xiyang. ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications [J]. Progress in Quantum Electronics, 2010, 34(4): 191-259.

(编辑 葛赵青)