文章编号:1674-2869(2024)06-0631-06

二维钴氧化物纳米片的气相合成和拉曼光谱研究

肖 越,安 楠,王丽雯,黄文娟,陈相柏*
武汉工程大学光电信息与能源工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:为探索反铁磁材料,以六水合氯化钴($CoCl_2·6H_2O$)为前驱体,采用化学气相沉积(CVD)法在蓝宝石(Al_2O_3)和云母衬底上生长出二维钴氧化物纳米片。通过改变生长过程中的氧气流量实现四氧化三钴(Co_3O_4)和氧化钴(CoO)二维纳米片的合成。通过光学显微镜、原子力显微镜和拉曼(Raman)光谱对合成的钴氧化物纳米片的形貌、厚度、物相结构、磁性以及稳定性进行表征分析。Co_3O_4和CoO纳米片的形状均为三角形,Co_3O_4纳米片的横向尺寸能达到18 μm,厚度约24 nm。CoO纳米片的横向尺寸能达到20 μm,厚度可薄至12 nm。CoO纳米片在低温下出现磁性Raman峰,表明了CoO的低温磁振子响应。不同功率下的Raman光谱显示,在12 mW的激光激发下,CoO相变为Co_3O_4。室温下放置1个月后CoO纳米片未发生氧化,表明其具有良好的室温稳定性。

关键词:钴氧化物;纳米片;化学气相沉积;拉曼光谱;相变
中图分类号:O482.54 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202404006

Vapor phase synthesis and Raman spectroscopy of two-dimensional cobalt oxide nanoflakes

XIAO Yue, *AN Nan*, *WANG Liwen*, *HUANG Wenjuan*, *CHEN Xiangbai**
School of Optical Information and Energy Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To explore antiferromagnetic materials, two-dimensional cobalt oxide nanoflakes were synthesized on sapphire (Al_2O_3) and mica substrates via chemical vapor deposition (CVD) using cobalt chloride hexahydrate ($CoCl_2·6H_2O$) as the precursor. By adjusting the oxygen flux during the growth process, the synthesis of two-dimensional tricobalt tetraoxide (Co_3O_4) and cobaltous oxide (CoO) nanoflakes was achieved. The morphology, thickness, phase structure, magnetism, and stability of the synthesized cobalt oxide nanoflakes were characterized by optical microscopy, atomic force microscopy and Raman spectroscopy. The results revealed that both Co_3O_4 and CoO nanoflakes had a triangular shape. The lateral size of Co_3O_4 nanoflakes could reach up to 18 μm with a thickness of approximately 24 nm. Similarly, the lateral size of CoO nanoflakes could reach up to 20 μm with a minimum thickness of 12 nm. At low temperatures, CoO nanoflakes exhibited magnetic Raman peaks, indicating their response to low-temperature magnons. Raman spectra at different laser powers demonstrated the transformation of CoO phase into Co_3O_4 under 12 mW excitation. Additionally, the CoO nanoflakes remained unoxidized after being kept at room temperature for a month, demonstrating excellent stability at room temperature.

Keywords: cobalt oxide; nanoflakes; chemical vapor deposition; Raman spectroscopy; phase transition

收稿日期:2024-04-03
基金项目:国家自然科学基金(51902227);武汉工程大学第十四届研究生教育创新基金(CX2022480)
作者简介:肖 越,硕士研究生。Email:1014310938@qq.com
***通信作者**:陈相柏,博士,教授。Email:xchen@wit.edu.cn
引文格式:肖越,安楠,王丽雯,等. 二维钴氧化物纳米片的气相合成和拉曼光谱研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(6):631-636.

二维磁性材料由于其在自旋电子领域中的应用潜力引起了人们的关注。其中的二维反铁磁材料因为其太赫兹波段的自旋频率共振和对杂散磁场的低灵敏度，从而使其具备超快的自旋动力学特性和强抗外场干扰能力，逐渐成为研究的热点[1]。然而，目前的反铁磁材料种类较少且大部分只能在低温下存在反铁磁性，极大地增加了研究难度和应用成本，所以探寻可以在室温附近保持反铁磁性的二维材料显得尤为重要。

二维过渡金属氧化物因其良好的空气稳定性、对合成环境的低要求以及优异的磁性能，成为近几年的研究热点，如二维 MnO[2]、Fe_2O_3[3-4]、NiO[5]等。其中的钴氧化物因其广泛的应用范围和反铁磁性而备受关注。常温下钴氧化物有氧化钴（cobaltous oxide，CoO）和四氧化三钴（tricobalt tetraoxide，Co_3O_4）两种常见类型，均具有优异的物理化学性质。CoO是一种典型的非层状反铁磁材料，其奈尔温度约为290 K，接近室温[6-8]。作为重要的过渡金属氧化物，已应用于催化[9-11]、气体传感[12]和电极[13-14]等多个领域。Co_3O_4是一种尖晶石结构的非层状材料，奈尔温度为40 K，广泛运用在催化和传感等方面[15-16]。本文探索的是室温反铁磁材料，CoO的奈尔温度接近室温，所以研究的主要目标是CoO。目前，超薄CoO单晶的制备仍然十分困难，因为CoO的非层状结构，前人的研究中关于CoO的合成方法大多采用热分解[17]、离子层外延[18]等，操作复杂，产率少，难以获得高质量超薄CoO。本文选择采用化学气相沉积（chemical vapor deposition，CVD）法，操作简单，产量高，前期准备工作少，制备的样品均匀性好[19-20]。

本文以六水合氯化钴（$CoCl_2·6H_2O$）为前驱体，通过CVD法成功在蓝宝石（Al_2O_3）和云母衬底上制备出二维Co_3O_4和CoO纳米片。研究了合成纳米片的尺寸和物相结构，并且对CoO纳米片的稳定性和相转换进行了详细的探索。

1 实验部分

1.1 原 料

实验采用长宽高为10 mm×10 mm×1.0 mm的Al_2O_3和长宽高为10 mm×10 mm×0.2 mm的氟晶云母作为衬底。以$CoCl_2·6H_2O$（纯度99.9%）作为前驱体，通入氩气（Ar）和氧气（O_2）。

1.2 方 法

实验使用Thermcraft的PROGETE型单温区管式炉作为生长设备。将载有20 mg $CoCl_2·6H_2O$的磁舟放置于管式炉中心加热区，将装有Al_2O_3或云母片的半圆石英管放置于中心加热区下游约7 cm的位置。实验中通入$6.67×10^{-7}$ m^3/s的Ar和0~$3.33×10^{-8}$ m^3/s的O_2。设置管式炉的加热程序，以20 K/min的升温速率，将前驱体加热到993 K，在该温度保持25 min后，自然冷却至室温。

1.3 表征方法

通过奥林巴斯的BX51型光学显微镜（optical microscope，OM）和布鲁克的Dimension FastScan型原子力显微镜（atomic force microscope，AFM）对样品的形貌和尺寸进行表征。使用WITec的ALPHA300 RAS型共聚焦拉曼光谱仪（confocal Raman spectrometer，Raman）对样品的物相结构和晶格振动进行表征，激发波长为532 nm。

2 结果与讨论

首先选用的衬底为Al_2O_3，具有耐高温、无缺陷、抗腐蚀等优点，通入$3.33×10^{-8}$ m^3/s的O_2后成功合成了Co_3O_4纳米片，图1（a）和图1（b）展示了Co_3O_4纳米片的OM图和Raman光谱。从OM图中可以看出合成的三角形纳米片横向尺寸大部分小于10 μm，纳米片的颜色和边缘对比度显示样品较厚。图1（b）所示的Raman光谱表明，合成的纳米片表现出明显的Co_3O_4特征峰。随后在生长的过程中不断减少O_2的气流量，调整环境中O的比例，成功生长出CoO纳米片，相应的OM图和Raman光谱如图1（c）和图1（d）所示。CoO纳米片为三角形，横向尺寸小于10 μm，图像颜色和对比度表明纳米片较厚。在图1（b）和图1（d）的Raman光谱中，Al_2O_3衬底的背景峰很强且杂乱，对CoO和Co_3O_4的Raman特征峰都产生很大的干扰。转移纳米片到其他衬底上可以避免这种情况，但是CoO纳米片难以从Al_2O_3上剥离。所以选择云母作为新的生长衬底。因为云母表面无悬挂键、具有原子平坦性和低扩散势垒，有助于前体附着在样品边缘，加速样品的横向生长而非垂直生长[21-23]。

图2（a）展示了Co_3O_4的尖晶石晶体结构，其中O^{2-}离子呈立方紧密堆积，而Co^{3+}离子和Co^{2+}离子周围的O^{2-}离子分别组成八面体配位和四面体配位。图2（b）是Co_3O_4纳米片在云母上的OM图，可以看出三角形纳米片比Al_2O_3衬底上生长的更大，横向尺寸达到18 μm。三角形纳米片的形成主要与生长环境中的原子比例有关。在样品生长中，相应晶面的生长速度受环境中Co原子和O原子的比例影响。生长速度快的晶面和生长速度慢的

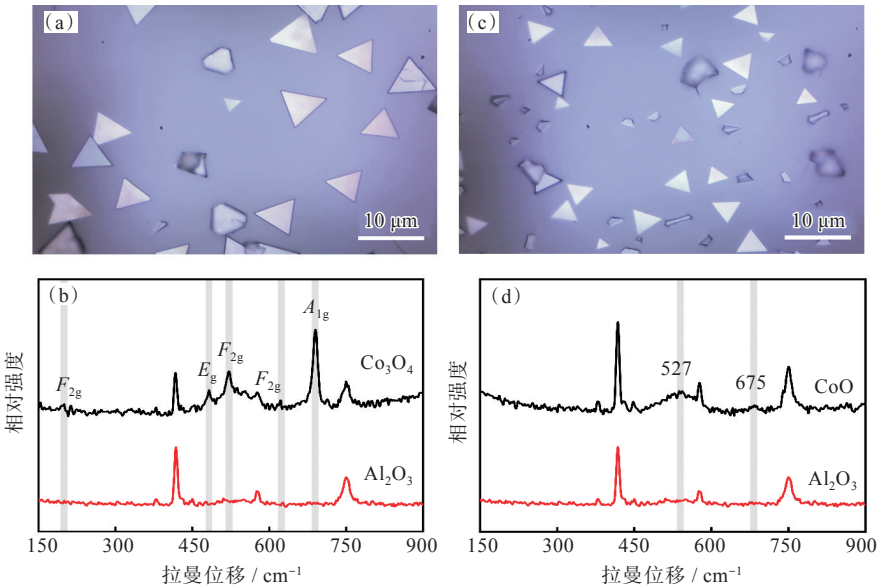


图1　Al_2O_3生长的钴氧化物纳米片：Co_3O_4纳米片的OM图(a)和Raman光谱图(b)，CoO纳米片的OM图(c)和Raman光谱图(d)

Fig. 1　Cobalt oxide nanoflakes grown on Al_2O_3: OM image (a) and Raman spectra (b) of Co_3O_4 nanoflakes, OM image (c) and Raman spectra (d) of CoO nanoflakes

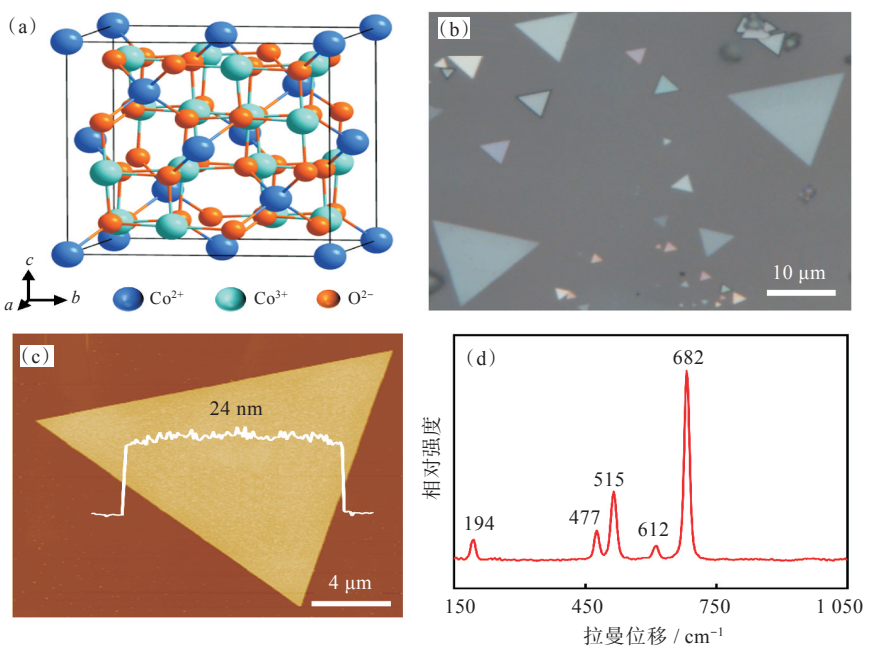


图2　云母生长的Co_3O_4纳米片：(a)晶体结构，(b)OM图，(c)AFM图，(d)Raman光谱图

Fig. 2　Co_3O_4 nanoflakes grown on mica: (a) crystal structure, (b) OM image, (c) AFM image, (d) Raman spectra

晶面共同作用生长，导致生长速度快的晶面慢慢变小甚至消失，生长速度慢的晶面则越来越大，直至最后形成不同的形状。基于管内的Co原子和O原子比例，Co_3O_4纳米片最终生长成三角形。图2(c)是样品的AFM图，图像显示纳米片表面均匀平坦，无明显缺陷起伏，厚度达到24 nm。对合成的纳米片进行Raman表征，结果如图2(d)所示，5个特征峰对应Co_3O_4尖晶石结构的5种Raman活性模式，分别是A_{1g}(682 cm^{-1})、E_g(477 cm^{-1})和3种F_{2g}(194、515、612 cm^{-1})模式。其中A_{1g}模式对应尖晶石结构的子晶格[$Co^{2+}O_4$]中Co—O间的对称拉伸运动，E_g对应Co—O的对称弯曲运动。3种F_{2g}模式也与[$Co^{2+}O_4$]单元中的不同运动相互关联，其中194 cm^{-1}处的F_{2g}对应整个[$Co^{2+}O_4$]单元的平移运动，515和612 cm^{-1}处的F_{2g}模式与Co—O的非对称运动有关[24]。选用云母作为新的生长衬底，在同等条件下合成了更大更薄的纳米片样品，Raman光谱表明合成的纳米片为Co_3O_4。

为了合成具有近室温反铁磁性的CoO，在实验中减少O_2的气流量，降低环境中的O原子比例。随着O_2气流量的减少，获得的产物也不同。研究表明，CoO和Co_3O_4纳米片的生长都属于一步化学反应过程，$CoCl_2$蒸汽和环境中的O_2发生化学反应直接形成气相中的CoO和Co_3O_4，然后扩散并进一步结晶，具体反应式如下：

$$3CoCl_2 + 2O_2 \rightarrow Co_3O_4 + 3Cl_2$$

$$CoCl_2 + 0.5O_2 \rightarrow CoO + Cl_2$$

当在生长过程中通入3.33×10^{-8} m³/s的O_2时，生长出的纳米片均为Co_3O_4，而通入8.33×10^{-9} m³/s的O_2时生长出的则是CoO和Co_3O_4的混合物。通入的O_2越少，生长出的CoO纳米片比例就越大。当全程不通入O_2，仅靠石英管中的环境O_2参与反应，生长出的样品均为CoO，生长结果如图3所示。图3(a)展示了CoO的晶体结构，CoO具有非层状面心立方结构。单晶体的空间群为$Fm\bar{3}m$(225)，晶格参数为a=4.266 7×10^{-10} m。CoO的(111)表面是Co和O的单原子层沿[111]方向的交替堆叠。图3(b)显示的OM图表明，合成的CoO纳米片的横向尺寸约20 μm。图3(c)的AFM图像显示，纳米片的厚度薄至12 nm，表面无明显缺陷。Raman测试结果如图3(d)所示，室温下在150~1 050 cm^{-1}的波数范围内，观察到2个较明显的Raman峰，分别位于527和675 cm^{-1}处。CoO在结构上属于NaCl型，具有中心对称性晶格结构，被归类于弱Raman散射体。依照相应选择规则，NaCl型的材料本身不具备一阶声子散射，只允许存在二阶声子散射[25-26]。考虑到CoO的声子色散，CoO的二阶双声子纵向光学Raman散射位于1 000~1 100 cm^{-1}范围内，整个光谱中只有1个Raman宽峰存在[27]。也有研究表明，若测试样品本身存在钴空位或者其他结构缺陷，CoO的一阶声子散射效应就会得到增强[24]。Raman光谱中的527 cm^{-1}特征峰就属于这种一阶纵向光学模式。在675 cm^{-1}位置的Raman特征峰更可能源于Co_3O_4，属于Co_3O_4的A_{1g}模式。在CoO纳米片中测试出Co_3O_4的Raman峰归因于激光在长时间激发下产生的热效应，导致CoO纳米片的部分区域氧化成Raman活性更强的Co_3O_4[28]。为了探索CoO低温下的反铁磁性，在80 K的温度下，测试CoO纳米片的Raman光谱，结果如图3(d)所示。发现在140和298 cm^{-1}处出现2个新峰，被归类为CoO的磁性峰，证明CoO纳米片在低于奈尔温度时存在磁振子相关的Raman散射[29-30]。

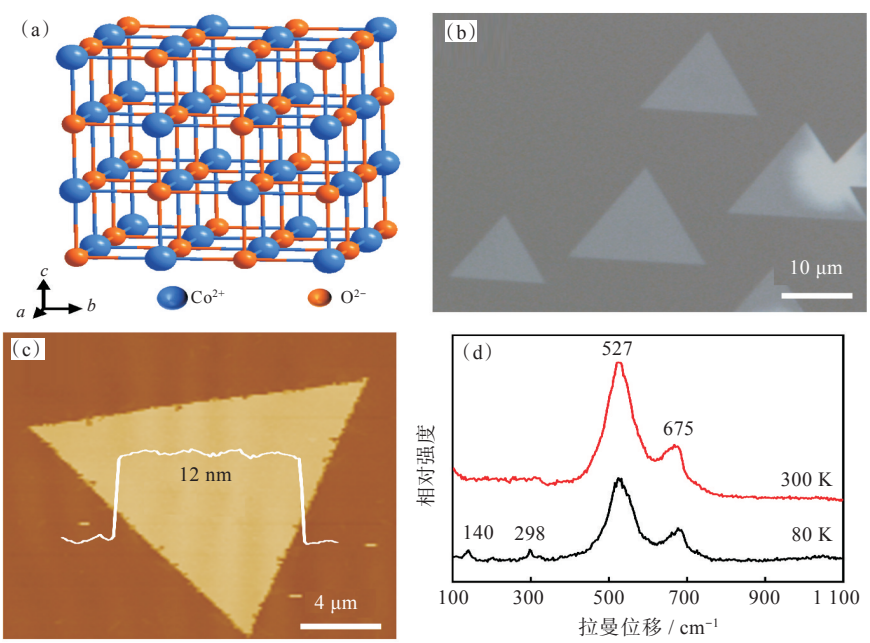


图3 云母生长的CoO纳米片：(a)晶体结构，(b)OM图，(c)AFM图，(d)Raman光谱图

Fig. 3 CoO nanoflakes grown on mica: (a)crystal structure, (b)OM image, (c)AFM image, (d)Raman spectra

图4(a)为CoO纳米片在不同激光功率下的Raman光谱图，探究CoO纳米片的热稳定性。激发功率为2 mW时，纳米片的Raman特征峰与室温下测试的CoO单谱相似，把2个峰分别标记为P_1和P_2。当功率增大到10 mW，在195 cm^{-1}处出现1个小峰，表明相变开始发生。功率增大到12 mW，CoO纳米片的Raman光谱完全改变，显示出Co_3O_4的Raman振动模式[图4(b)]。证明在激光的热效应下，CoO氧化成了Co_3O_4。Raman峰突变后，在样品表面激光测试的位置出现1个黑斑，进一步证明CoO发生相变。激光激发功率继续增大到14 mW，Raman光谱显示出Co_3O_4的特征峰，相比12 mW

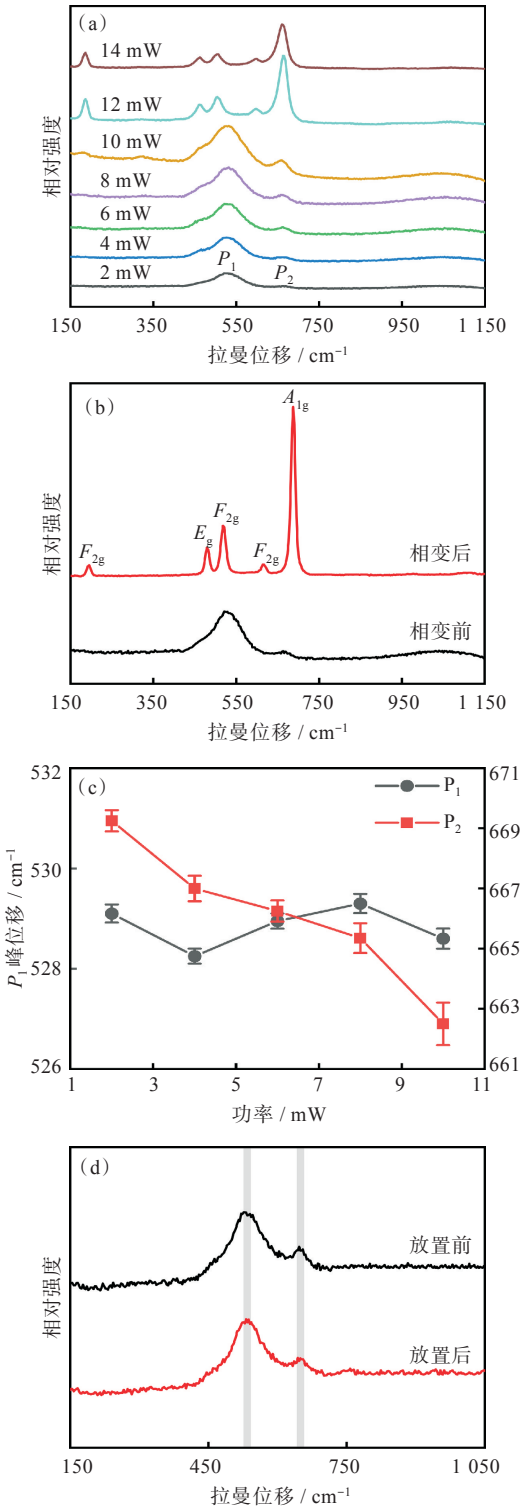


图4　CoO纳米片的Raman光谱：不同功率下(a)以及相变前后在2 mW下的Raman光谱(b)；P_1和P_2峰随功率的Raman偏移状况(c)；室温放置1个月的Raman光谱图(d)

Fig. 4　Raman spectra of CoO nanoflakes: Raman spectra at different powers (a) and at 2 mW before and after phase transition (b); Raman shift of P_1 and P_2 peak positions with power (c); Raman spectra after one month at room temperature (d)

时的光谱，所有峰的位置都产生微弱的红移。当功率回调到初始时的2 mW，显示的Raman光谱依然是标准的Co_3O_4特征峰，表明相变已不可逆，CoO纳米片的结构发生永久性变化。图4(c)展示了CoO的P_1和P_2峰随激光功率增加而产生的Raman偏移。随着激光功率的增加，P_1峰未发生明显的偏移，P_2峰产生红移。其中P_1振动模式可能对温度不敏感，而P_2振动模式受到激光热效应的影响出现偏移。

图4(d)为CoO纳米片在室温下于空气中放置1个月的Raman光谱，纳米片的特征峰基本没有变动。这表明CoO纳米片在室温下很难发生氧化相变，证明CoO纳米片具有良好的稳定性。

3　结　论

本文以$CoCl_2·6H_2O$为前驱体，采用CVD法在Al_2O_3和云母上合成超薄Co_3O_4和CoO纳米片。探究Co_3O_4和CoO三角形纳米片的生长机理，通过控制反应中的O_2气流量实现两者的可控生长。通过Raman光谱探究具有近室温反铁磁性的CoO纳米片的低温磁振子效应和热稳定性，观测到CoO与Co_3O_4之间由热效应导致的相转换，同时发现CoO纳米片具有良好的室温稳定性。研究结果为二维CoO的大规模制备以及后续的应用研究提供一条可行性路径。

参考文献

[1] ŽELEZNÝ J, WADLEY P, OLEJNÍK K, et al. Spin transport and spin torque in antiferromagnetic devices [J]. Nature Physics, 2018, 14(3): 220-228.

[2] KUNDU A K, BARMAN S, MENON K S R. Evolution of surface antiferromagnetic Néel temperature with film coverage in ultrathin MnO films on Ag (001) [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018, 466: 186-191.

[3] JIA Z Y, WANG W J, LI Z C, et al. Morphology-tunable synthesis of intrinsic room-temperature ferromagnetic γ-Fe_2O_3 nanoflakes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(20): 24051-24061.

[4] WANG T, FAN Z W, XUE W H, et al. Controlled growth and size-dependent magnetic domain states of 2D γ-Fe_2O_3 [J]. Nano Letters, 2023, 23(22): 10498-10504.

[5] QIU J, NGUYEN T H, KIM S, et al. Two-dimensional correlation spectroscopy analysis of Raman spectra of NiO nanoparticles [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 280: 121498.

[6] TANG Y J, SMITH D J, ZINK B L, et al. Finite size

effects on the moment and ordering temperature in antiferromagnetic CoO layers [J]. Physical Review B, 2003, 67(5): 054408.

[7] FONTAÍÑA-TROITIÑO N, LIÉBANA-VIÑAS S, RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ B, et al. Room-temperature ferromagnetism in antiferromagnetic cobalt oxide nanooctahedra [J]. Nano Letters, 2014, 14(2): 640−647.

[8] RAVINDRA A V, BEHERA B C, PADHAN P, et al. Tailoring of crystal phase and Néel temperature of cobalt monoxides nanocrystals with synthetic approach conditions [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(3): 033912.

[9] NGUYEN T B, HUANG C P, DOONG R A, et al. CoO-3D ordered mesoporous carbon nitride (CoO@mpgCN) composite as peroxymonosulfate activator for the degradation of sulfamethoxazole in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123326.

[10] YU D D, ZHANG Y, YU H Q, et al. Low temperature synthesis of NiO/CoO nanostructures to enhance their low temperature oxygen reduction catalysis [J]. Micron, 2022, 161: 103326.

[11] YI C F, HUO J, LIU Z G. Co single atoms and CoO clusters over nitrogen-doped hollow carbon spheres for synergistic oxidation of aromatic alkanes [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 467: 143541.

[12] WANG G T, FAN J H, XIE Y, et al. Monodisperse Y-type CoO hierarchical nanostructure/reduced graphene oxide for improved NO_2 detection at room temperature with enhanced moisture resistance [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 394: 134391.

[13] LIU W F, ZHANG Z, ZHANG Y N, et al. Interior and exterior decoration of transition metal oxide through Cu^0/Cu^+ co-doping strategy for high-performance supercapacitor [J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13: 61.

[14] PATRA D C, CHAKRABORTY P, DEKA N, et al. Electrochemical nitric oxide detection using gold deposited cobalt oxide nanostructures [J]. Chemical Physics Letters, 2022, 802: 139795.

[15] 张曼, 范敏. 四氧化三钴及掺杂材料电催化性能的研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(12): 60−66.

[16] 贺胜, 林志东. 纳米Co_3O_4的制备及其臭氧辅助下对乙醇的气敏性能[J]. 武汉工程大学学报, 2021, 43(6): 622−625, 631.

[17] SARIF M, HILGERT J, KHAN I, et al. Selective synthesis of monodisperse CoO nanooctahedra as catalysts for electrochemical water oxidation [J]. Langmuir, 2020, 36(46): 13804−13816.

[18] WANG F, YU Y H, YIN X, et al. Wafer-scale synthesis of ultrathin CoO nanosheets with enhanced electrochemical catalytic properties [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(19): 9060−9066.

[19] 李紫琪, 赵培, 刘莎, 等. 化学气相沉积法制备碳化铬薄膜的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2021, 43(2): 181−186, 191.

[20] 陈志杰, 潘天宇, 徐源来, 等. 激光化学气相沉积法制备多层氧化铈缓冲层薄膜[J]. 武汉工程大学学报, 2022, 44(1): 42−47.

[21] UTAMA M I B, ZHANG Q, ZHANG J, et al. Recent developments and future directions in the growth of nanostructures by van der Waals epitaxy [J]. Nanoscale, 2013, 5(9): 3570−3588.

[22] HUANG L, YU Y F, LI C, et al. Substrate mediation in vapor deposition growth of layered chalcogenide nanoplates: a case study of $SnSe_2$ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(12): 6469−6475.

[23] HUANG W J, GAN L, YANG H T, et al. Controlled synthesis of ultrathin 2D β-In_2S_3 with broadband photoresponse by chemical vapor deposition [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(36): 1702448.

[24] RIVAS-MURIAS B, SALGUEIRIÑO V. Thermodynamic CoO-Co_3O_4 crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2017, 48(6): 837−841.

[25] MIRONOVA-ULMANE N, KUZMIN A, GRUBE M. Raman and infrared spectromicroscopy of manganese oxides [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480(1): 97−99.

[26] SINGH R K. Many body interactions in binary ionic solids [J]. Physics Reports, 1982, 85(5): 259−401.

[27] LI Y, QIU W L, QIN F, et al. Identification of cobalt oxides with Raman scattering and Fourier transform infrared spectroscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(8): 4511−4516.

[28] HA T D, YEN M, LAI Y H, et al. Mechanically tunable exchange coupling of Co/CoO bilayers on flexible muscovite substrates [J]. Nanoscale, 2020, 12(5): 3284−3291.

[29] HAYES R R, PERRY C H. Magnetic excitations in cobalt oxide [J]. Solid State Communications, 1974, 14(2): 173−175.

[30] STRUZHKIN V V, GONCHAROV A F, SYASSEN K. Effect of pressure on magnetic excitations in CoO [J]. Materials Science and Engineering: A, 1993, 168(1): 107−110.

本文编辑: 苗 变