

超细 SnO₂ 纳米晶粒带边光吸收的线度效应^{*}

康俊勇^{1)†} S. Tsunekawa²⁾ A. Kasuya³⁾

¹⁾ 厦门大学物理系, 厦门 361005)

²⁾ 日本东北大学金属材料研究所, 仙台 980-8577)

³⁾ 日本东北大学学际科学研究中心, 仙台 980-8578)

(2001 年 3 月 12 日收到, 2001 年 6 月 16 日收到修改稿)

采用超细过滤方法, 分别制备含有平均线度小于 2 nm 的超细 SnO₂ 纳米晶粒的酸性和碱性溶胶溶液. 通过动态光散射、X 射线衍射和晶粒透射电子显微镜像测量, 确定了 SnO₂ 晶粒的线度. 对其光吸收谱测量发现, 超细过滤后酸性和碱性溶胶溶液中晶粒的带边光吸收能量均有明显蓝移. 分析结果表明, SnO₂ 晶粒的线度减小是同类晶粒带边光吸收蓝移的主要原因.

关键词: 超细纳米晶粒, 透射电子显微镜, 带边光吸收, 表面化学修饰

PACC: 6146, 6116D, 7135, 8265

1 引 言

SnO₂ 晶粒在气体传感器^[1-6]、透明电极^[7]、紫外光纤^[8]等的制备方面有着广泛的应用. 迄今为止, SnO₂ 纳米晶粒是唯一能稳定存在于酸性和碱性溶胶溶液的氧化物半导体. 氧化物纳米晶粒通常具有不同于体材料的晶体结构^[9]、阳离子化合价^[10, 11]. 这将导致晶格的膨胀^[12, 13]、点阵畸变^[14]和禁带宽度的变化^[15]. 这些变化对于超细纳米晶粒特别显著. 然而, 有关超细 SnO₂ 纳米晶粒的研究还报道甚少.

本文将报道制备平均线度小于 2 nm 的超细 SnO₂ 纳米晶粒的超细过滤方法、酸性和碱性晶粒的线度差异, 以及超细过滤前后带边光吸收的移动情况, 探讨晶粒的线度与带边光吸收之间的内在联系.

2 实验方法

含有 SnO₂ 晶粒的酸性和碱性溶胶溶液原料都是通过水热反应方法, 分别用 1.5 wt% 的草酸和 0.3 wt% 的氨制备而成的^[16], 其中晶粒的线度在 1—

15 nm 范围. 采用平板薄膜(NTU-3150, Nitto Electrical Industry), 分别从原始的酸性和碱性溶胶溶液超细过滤出含有平均线度小于 2 nm SnO₂ 晶粒的溶胶溶液. 采用光子相关仪(LPA-3100 和-3000, Otsuka Electronics)和 X 射线衍射仪(XRD: Geigerflex, Rigaku)确定原料中 SnO₂ 晶粒的线度. 采用透射电子显微镜(TEM: JEM-2010F, JEOL)对 SnO₂ 纳米晶粒进行选择区域电子衍射测量, 以确定晶粒的结晶状态, 并用计算机分析 SnO₂ 晶粒透射电子显微镜像, 确定过滤溶胶溶液中超细 SnO₂ 晶粒的线度分布. 采用光谱仪(U-2000, Hitachi)分别测量置于边长为 10 mm 的方形石英透明容器内的草酸、氨、原料和过滤的溶胶溶液在 200—600 nm 波长范围的吸收光谱.

3 结果与分析

原料和过滤后的 SnO₂ 纳米颗粒选择区域电子衍射图形均由许多衍射环组成, 这表明 SnO₂ 纳米颗粒处于结晶状态. 无论在酸性或碱性的原料中, 约 99% 的晶粒小于 8 nm. 由于大部分晶粒的线度超出光子相关仪的极限灵敏度, 要较精确地了解 SnO₂ 晶

^{*} 国家高技术研究发展计划(批准号: 715-010-0022)、国家自然科学基金(批准号: 69976023)、福建省自然科学基金(批准号: A0020001), 及国家教育部部分基金资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: jykang@xmu.edu.cn

粒必须采用其他纳米晶粒线度测定方法.

X 射线衍射线宽法,即 Scherrer 和 Hall 法,是测定纳米晶粒的有效方法.由光子相关谱测量结果表明,晶粒线度分布在一定的范围内.对于较大的晶粒,其内部的点阵畸变可忽略,表观线度 d 满足 Scherrer 公式^[17]

$$\beta_l \cos \theta = \lambda / d, \quad (1)$$

其中 λ 为 X 射线波长($\text{CuK}\alpha = 0.1542 \text{ nm}$), θ 为衍射角, β_l 为衍射峰半高宽. β_l 的数值可以通过实测纳米晶粒衍射峰半高宽 $\beta_{1/2}$ 和仪器宽化 β_p , 并用以下公式来确定:

$$\beta_l = (\pi/180) [(\beta_{1/2} - \beta_p) / 0.89]. \quad (2)$$

对于超细纳米晶粒,晶粒内部会产生第二类点阵畸变,其表观线度 d 通常满足 Hall 公式^[18]

$$\beta_l \cos \theta = \lambda / d + 2\eta \sin \theta, \quad (3)$$

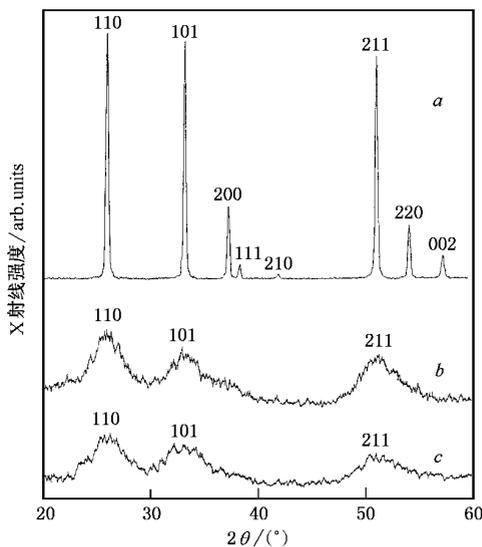


图 1 不同样品的 X 射线衍射谱 a 为纯度为 99.5% 的 SnO₂ 粉末的谱线, b 和 c 分别为酸性和碱性原料中 SnO₂ 晶粒的谱线

其中 η 为晶格畸变量.仪器宽化 β_p 是通过测量纯度为 99.5%、平均线度为 $1 \mu\text{m}$ 的 SnO₂ 粗晶粉末衍射峰半高宽来确定.由图 1 谱线 a 测得 20° — 70° 衍射角范围内的 β_p 基本上均为 0.25° . 分别将酸性或碱性原料滴在无反射的玻璃板上干燥后,用 X 射线衍射法测得的酸性和碱性纳米晶粒衍射谱分别如图 1 谱线 b 和 c 所示.从图中测量衍射指数为 110, 101 和 211 三个主要衍射峰的位置 θ 和半高宽 $\beta_{1/2}$.对于无点阵畸变的晶粒,根据(1)和(2)式计算得到的酸性和碱性晶粒线度分别为 2.9 和 2.4 nm.对于有点阵畸变的晶粒,作 $\beta \cos \theta - \sin \theta$ 关系图.根据(3)式

将图中数据线性外推到 $\sin \theta = 0$ 处,从所得数值计算得到的酸性和碱性晶粒表观线度分别为 3.7 和 2.6 nm.最后,对有无点阵畸变的两组数据取平均,得到酸性和碱性晶粒的平均表观线度分别为 3.3 和 2.5 nm,如表 1 所列.

表 1 不同溶胶溶液中 SnO₂ 纳米晶粒的线度和带隙能量 E_g

溶胶溶液		线度/nm	E_g/eV
酸性	原始	3.3 ± 0.4	3.80
	过滤	1.6	4.40
碱性	原始	2.5 ± 0.1	4.23
	过滤	1.1	4.61

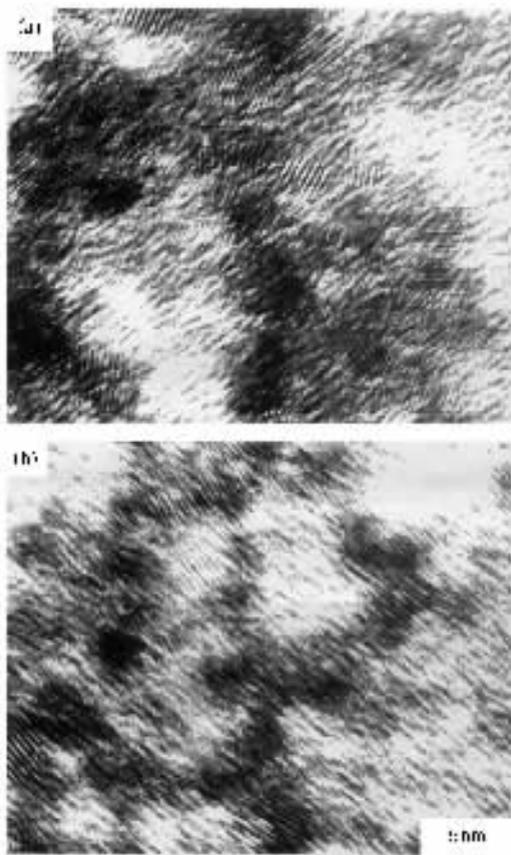


图 2 超细过滤后 SnO₂ 晶粒的透射电子显微镜图像 (a) 和 (b) 分别由酸性和碱性溶液过滤而得

在超细过滤酸性和碱性溶胶溶液中,99% 的晶粒则分布于更小的线度范围内.晶粒的 X 射线衍射峰展宽大,强度弱,难于准确得到衍射谱峰的半高宽.因此,我们采用透射电子显微镜进行观察,超细纳米晶粒像见图 2.由图 2 可见,相对于碱性晶粒,酸性晶粒的线度较大.

用计算机分析 SnO₂ 晶粒透射电子显微镜像,以

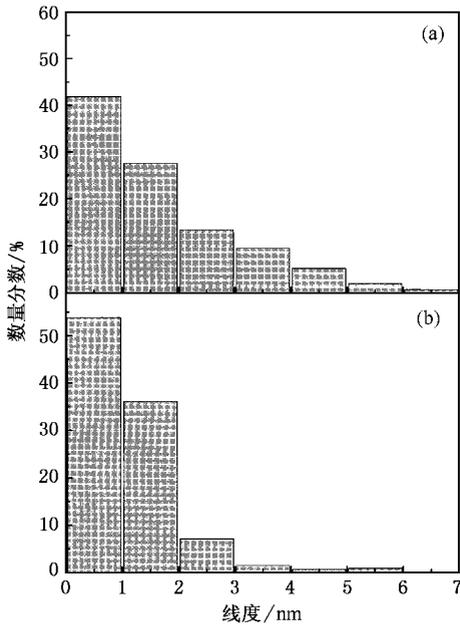


图3 用计算机分析超细过滤后 SnO_2 晶粒透射电子显微镜像方法测得的晶粒线度分布的直方图 (a)和 (b)分别由酸性和碱性溶液过滤而得

确定超细纳米晶粒的线度分布及其平均值. 图3为晶粒线度的分布图, 晶粒的数量分数随线度的增大而减小, 直至某一最大线度而截断. 由上述晶粒线度分布, 计算得到酸性和碱性超细纳米晶粒的平均线度分别为 1.6 和 1.1 nm, 如表 1 所列. 结果表明, 超细过滤后的 SnO_2 晶粒平均线度比过滤前的明显减小, 酸性 SnO_2 晶粒的平均线度比碱性的大.

由于平板薄膜有许多均匀的纳米孔, 设孔的线度为 D , 表面吸附层厚度为 c , 能穿过此孔, 线度为 d 的晶粒数量 N_d 如图 4 中虚线所示柱体中的晶粒,

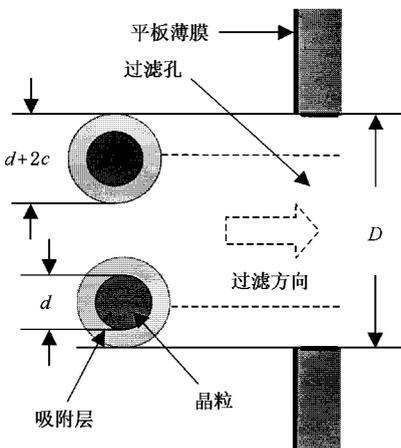


图4 平板薄膜过滤示意图

并可表示为

$$N_d \propto [D - (d + 2c)]^2. \quad (4)$$

(4) 式可以很好地描述图 3 的晶粒线度分布. 由于过滤酸性和碱性溶胶溶液采用同一种平板薄膜, 过滤孔的线度 D 相同. 由 (4) 式可知, 溶胶溶液中能穿过的晶粒截断线度应同样为 $(d + 2c) = D$. 然而, 由图 3 可见, 用电子显微镜观察滤干后的超细酸性 SnO_2 晶粒的最大线度值却显著大于碱性的. 这说明溶胶溶液中与滤干后 SnO_2 晶粒表面吸附厚度可能有一定的差别, 尤其是碱性 SnO_2 晶粒表面更为显著.

为了了解 SnO_2 晶粒的禁带宽度变化, 测量了草酸、氨、原料和超细过滤溶胶溶液的吸收光谱, 如图 5 所示. 草酸和氨溶液的光吸收边分别为 270 和 215 nm, 这些结果与文献记载的相一致^[19]. 图中的酸性和碱性溶胶溶液的光吸收谱, 分别是以 $\text{pH} = 2.5$ 的草酸溶液和 $\text{pH} = 10.5$ 的氨溶液作为参考样品, 从而分别排除了草酸和氨溶胶溶液对 SnO_2 晶粒光吸收测量的影响. 虽然酸性和碱性溶胶溶液中 SnO_2 晶粒的吸收谱有明显的差异, 但是在酸性和碱性超细过滤溶胶溶液中, SnO_2 晶粒的光吸收带边相对于原

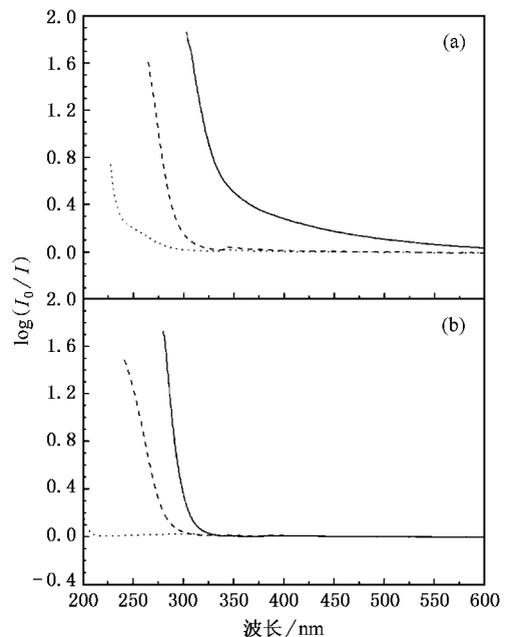


图5 内边长为 10 mm 的方形石英透明容器中溶液的吸收比谱线. 酸性溶液 (a) 超细过滤前 (——) 和后 (---) 的谱线均以 $\text{pH} = 2.5$ 草酸溶液谱线 (.....) 为参考; 碱性溶液 (b) 超细过滤前 (——) 和后 (---) 的谱线均以 $\text{pH} = 10.5$ 氨溶液谱线 (.....) 为参考

料中的均有明显的蓝移。

从图 5 中的吸收比数据,根据吸收比定义,可计算得到吸收系数

$$\alpha = \log(I_0/I)d, \quad (5)$$

其中 I_0 和 I 分别为吸收前后的光强, d 为 10 mm 的吸收光程,并将光波长 λ 转换为光子能量 $h\nu$ 。由于 SnO₂ 为直接带半导体,其吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 满足以下关系式:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (6)$$

其中 E_g 为 SnO₂ 带隙能量。作 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系图(如图 6)拟合光吸收边所得直线在 $\alpha = 0$ 轴上的截距即为带隙能量 E_g 。计算结果表明,超细过滤溶胶溶液中的 SnO₂ 晶粒的带隙能量远大于相应原始溶胶溶液中晶粒的带隙能量。

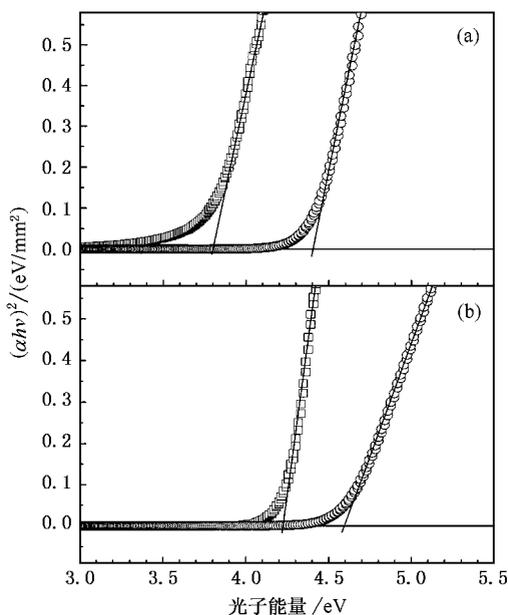


图 6 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系图 酸性(a)和碱性(b)溶胶溶液超细过滤前和后谱线分别靠左和右侧。禁带宽度 E_g 为拟合光吸收边,所得直线在 $\alpha = 0$ 轴上的截距

理论研究表明,在半导体纳米晶粒中,量子线度效应引起的光吸收带边能量是晶粒线度 d 的函数^[20]:

$$E_g(d) = E_g(d \rightarrow \infty) + \frac{2\hbar\pi}{\mu d^2}, \quad (7)$$

其中等号右端第一项 $E_g(d \rightarrow \infty)$ 为体材料带隙,第二项为量子限域能, μ 为电子和空穴有效质量的折合质量。由(7)式可知,量子限域能是纳米晶粒带隙增加和光吸收带边蓝移的主要原因。比较表 1 中不同线度和吸收带边能量的数值可见,在同类溶胶溶液中,较小的晶粒具有较大的带隙能量。这起因于纳米晶粒的量子限域效应。

然而,在原始碱性溶胶溶液中,虽然晶粒线度比超细过滤酸性溶胶溶液中的大,但其带隙能量很接近。由此表明,SnO₂ 纳米晶粒无论在溶胶溶液或滤干状态下,其表面层吸附氢离子与氢氧根有很大的不同。对于超细纳米晶粒,表面层原子占大多数,结果将导致酸性和碱性 SnO₂ 晶粒介电常量的明显差异。因此,酸性 SnO₂ 晶粒带隙能量较小,可能是其介电常量较小引起电子-空穴对库仑作用能增大所致。然而,酸性和碱性 SnO₂ 晶粒表面的状态,有待于进一步用 X 射线光电子能谱进行研究。

4 结 论

本文采用超细过滤方法,分别制备了含有平均线度小于 2 nm 的超细 SnO₂ 纳米晶粒的酸性和碱性溶胶溶液。通过动态光散射、X 射线衍射和晶粒透射电子显微镜像测量,确定了 SnO₂ 晶粒的线度。对其光吸收谱测量发现,超细过滤后的酸性和碱性溶胶溶液中晶粒的光吸收带边均有明显蓝移。分析结果表明,SnO₂ 晶粒的线度减小是同类晶粒带边光吸收蓝移主要原因。

- [1] M. Nitta, M. Haradome, *J. Elect. Mater.*, **8**(1979), 571.
 [2] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surf. Sci.*, **86**(1979), 335.
 [3] S.G. Ansari, P. Borojerdian, S.R. Sainkar, R.N. Karekar, R. C. Aiyer, S.K. Kulkarni, *Thin Solid Films*, **295**(1997), 271.
 [4] J.M. Hermann, J. Disdier, A. Fernandez, V.M. Jimenez, J.C. Sanchezlopes, *Nanostruct. Mater.*, **8**(1997), 675.

- [5] S.R. Davis, A.V. Chadwick, J.D. Wright, *J. Mater. Chem.*, **8**(1998), 2065.
 [6] C. Nayral, T. Ould-Ely, A. Maisonnat, B. Chandret, P. Fau, L. Lescouzeres, A. Peyre-Lavigne, *Adv. Mater.*, **11**(1999), 61.
 [7] T. Arai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **15**(1960), 916.
 [8] G. Brambilla, V. Pruneri, L. Reekie, *Appl. Phys. Lett.*, **76**(2000), 807.

- [9] S. Tsunekawa , S. Ito , T. Mori , K. Ishikawa , Z. Q. Li , Y. Kawazoe , *Phys. Rev.* , **B62** (2000) , 3065.
- [10] S. Tsunekawa , R. Sivamohan , S. Ito , A. Kasuya , T. Fukuda , *Nanostruct. Mater.* , **11** (1999) , 141.
- [11] S. Tsunekawa , T. Fukuda , A. Kasuya , *Surf. Sci.* , **457** (2000) , L437.
- [12] S. Tsunekawa , R. Sahara , Y. Kawazoe , K. Ishikawa , *Appl. Surf. Sci.* , **152** (1999) , 53.
- [13] S. Tsunekawa , K. Ishikawa , Z. Q. Li , Y. Kawazoe , A. Kasuya , *Phys. Rev. Lett.* , **85** (2000) , 3440.
- [14] M. Chang *et al.* , *Acta Phys. Sin.* , **46** (1997) , 1326 (in Chinese] 常 明等 物理学报 , **46** (1997) , 1326] .
- [15] S. Tsunekawa , T. Fukuda , A. Kasuya , *J. Appl. Phys.* , **87** (2000) , 1318.
- [16] H. Nishikura , S. Yamamoto , Y. Terao , Japan Patent , H3-3607 (1991) .
- [17] P. Scherrer , *Göttinger Nachr.* , **2** (1918) , 98.
- [18] W. H. Hall , *J. Inst. Met.* , **75** (1950) , 1127 ; *Proc. Phys. Soc.* , **A62** (1949) , 741.
- [19] H. Ley , B. Arends , *Z. Phys. Chem.* , **B17** (1932) , 177.
- [20] Y. Kayanuma , *Sol. Stat. Commun.* , **59** (1986) , 405.

SIZE EFFECT ON ABSORPTION EDGES OF ULTRA-FINE SnO₂ NANOPARTICLES*

KANG JUN-YONG¹⁾ S. TSUNEKAWA²⁾ A. KASUYA³⁾

¹⁾ (Department of Physics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

²⁾ (Institute for Materials Research , Tohoku University , Aoba-ku , Sendai 980-8577 , Japan)

³⁾ (Centre for Interdisciplinary Research , Tohoku University , Aoba-ku , Sendai 980-8578 , Japan)

(Received 12 March 2001 ; revised manuscript received 16 June 2001)

ABSTRACT

Aqueous sols containing nanocrystalline SnO₂ particles with sizes less than 2 nm were prepared by ultra-filtration from original acidic and alkaline sols with SnO₂ particles. The sizes of SnO₂ nanocrystallines were determined by dynamic light scattering , X-ray diffraction , and computer analysis of nanocrystalline images of transmission electron microscopy. Blue shifts of absorption edges of the nanocrystallines were observed in both the ultra-filtrated acidic and alkaline sols. The results show that the blue shifts of the SnO₂ nanocrystallines are mainly attributable to the size decrease for the same kind of nanocrystallines.

Keywords : ultra-fine nanocrystallines , transmission electron microscopy , absorption edge , surface modifications

PACC : 6146 , 6116D , 7135 , 8265

* Project supported in part by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 715-010-0022) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69976023) , the Natural Science Foundation of Fujian Province , China (Grant No. A0020001) , and the Foundation of Chinese Ministry of Education.