

催化剂对热蒸发法生长 SnO_2 纳米晶体质量的影响及其发光光谱研究*

丁才蓉 王 冰 杨国伟 汪河洲†

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

(2006 年 4 月 6 日收到, 2006 年 6 月 22 日收到修改稿)

用热蒸发法制备了 SnO_2 纳米结构, 并用光致发光方法研究了其光谱特性. 发现有催化剂条件下制备的 SnO_2 纳米带的发光主峰为 3.68 eV, 正对应 SnO_2 纳米晶体的带隙能量; 而无催化条件下制备的 SnO_2 纳米晶体的发光则以氧空位、悬键和表面态发光为主, 并且前者的发光效率比后者提高近两个数量级. 这些实验结果说明在有催化条件下制备了高质量的 SnO_2 纳米带. 另外, 对其发光光谱进行了 Gauss 拟合, 从拟合结果发现了(101)和(101)_r孪生晶面的表面态的发光峰.

关键词: 光致发光光谱, 半导体纳米晶体, 催化剂, SnO_2

PACC: 7855E, 7360L, 6150C

1. 引 言

金红石结构的 SnO_2 是直接宽带隙(3.6 eV, 300 K)_n-型半导体材料, 具有跃迁概率大, 电子迁移率大等优良性能. 人们对体材料 SnO_2 的性质进行了大量理论和实验研究^[1-6]. 近年来, 低维 SnO_2 纳米材料显示出新颖的光、电和电化学特性, 被广泛地应用于制作光电功能器件. 如利用其宽带隙特性制作紫外光电器件. 利用其氧空位引起的高电子导电性和电子流动性制作气敏传感器、导电电极和染料敏化的太阳能电池^[7-17]. 因此, SnO_2 纳米线或纳米带成为材料研究的焦点. 其中其光物理性质研究包括研究其拉曼光散射^[18]、光致发光和发光动力学^[19-23]等. 过去, 这些光物理性质研究主要集中在(110)晶面上的氧空位和表面悬键. 本文对 SnO_2 纳米晶体的带隙发光与其氧空位和表面悬键的发光进行了比较, 发现有催化剂条件下制备的样品由于催化剂的作用大大提高了 SnO_2 纳米晶体的质量. 我们还对其发光光谱进行了 Gauss 拟合, 发现了(101)和(101)_r

孪生晶面的表面态的发光峰.

2. 实验方法

用热蒸发法生长的 SnO_2 纳米晶体是金红石结构^[24]. 本实验分别在两种条件下进行, 一种是有 Au-Ag 合金催化剂的生长条件, 另一种是无 Au-Ag 合金催化剂的生长条件. 两种条件下制备的样品都用扫描电子显微镜(SEM)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)及 X 射线衍射图谱(XRD)进行结构认证. 结果表明纳米结构样品除了具有最低表面能的(110)晶面外, 还呈现出具有稍高表面能的(200)晶面和(101)晶面; 生长在纳米线顶端的纳米点是晶面为(110)的 SnO_2 . 图 1 给出两种实验条件下制备的 SnO_2 纳米结构的 SEM 照片, 有催化剂时样品为纳米带, 无催化剂时样品为不规则的纳米晶体. 室温条件下用荧光光谱仪(F-4500 型, HITACHI)对样品进行了光致发光实验研究.

* 国家自然科学基金(批准号:10674183)、国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号:2004CB719804)和广东省自然科学基金资助的课题.

† 通信作者, E-mail: stswzhz@sysu.edu.cn

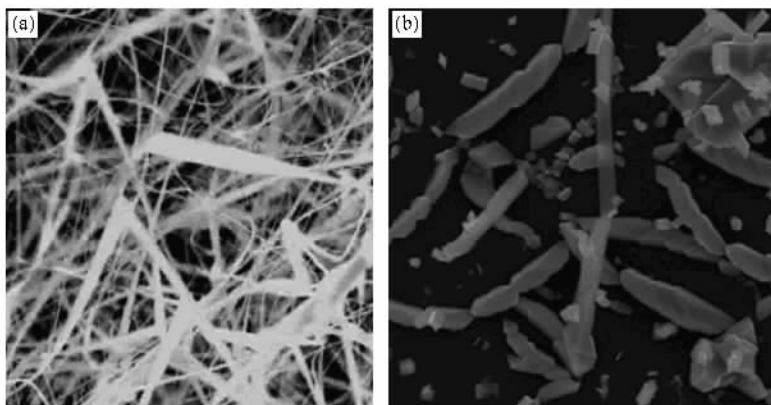


图 1 有 Au-Ag 合金催化(a)和无 Au-Ag 合金催化(b)下制备的 SnO_2 纳米晶体结构的 SEM 照片

3. 实验结果与讨论

图 2 是在有(实线)和无(虚线)催化下制备的 SnO_2 纳米结构的光致发光光谱. 激发光波长为 300 nm. 图 2(a) 为相对发光强度的光致发光光谱, 而图 2(b) 给出其归一化发光强度的光致发光光谱. 此纳米结构的发光光谱呈现出多峰, 各峰值的光子能量分别是 3.68, 3.35, 3.11, 2.98, 2.64 和 2.26 eV. 图 2(a) 中虚线的数值是“ $\times 10$ ”后的结果, 即实测值只有图中虚线表示的数值的十分之一.

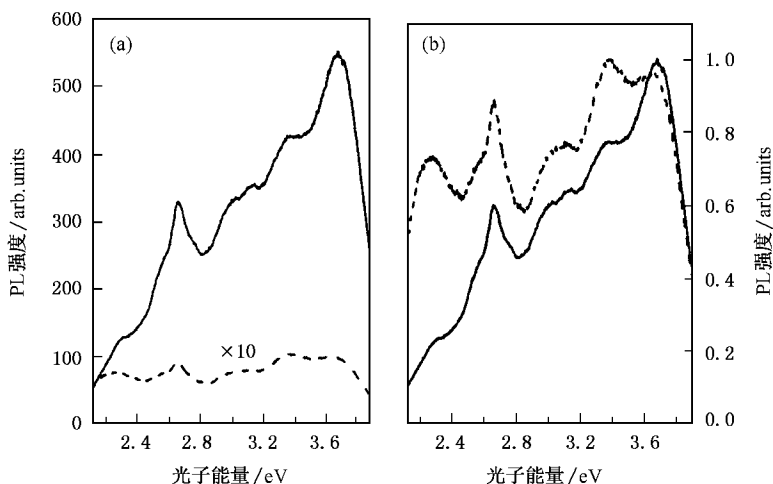


图 2 有(实线)和无(虚线) Au-Ag 合金催化下制备的 SnO_2 纳米结构的(a)相对和(b)归一化发光强度的光致发光光谱

纳米带, 其带隙的发光(3.68 eV)为光致发光光谱的主发射峰; 无 Au-Ag 合金催化条件下制备的纳米晶, 则其光致发光谱以氧空位、悬键和表面态的发光为主.

图 2(a) 表明有 Au-Ag 合金催化条件下制备的纳

米带的总发光强度比无 Au-Ag 合金催化条件下制备的纳米晶体的总发光强度要强近百倍. 这说明有催化剂条件下制备的样品的非辐射弛豫大大地减小了. 峰值为 3.68 eV 是 SnO_2 纳米结构的带隙发光, 比块体的带隙 3.6 eV^[2,3] 蓝移了 80 meV, 这是由于量子尺寸效应的结果. 3.35 eV 和 2.26 eV 分别归属于样品的(110)晶面上“面内”和“桥”氧空位态的发光, 出现氧空位态之处, 其四配位的 Sn^{4+} 已被还原为二配位 Sn^{2+} ^[4,10,25]. (110), (001), 或(100)晶面还存在部分悬键. 3.11 eV 与 2.98 eV 发光可归属于表面悬键的发光^[21,26-28]. 2.64 eV 是第一次观察到的发光峰. 桥氧空位处于带隙内深能级而面内氧空位及表面悬键归于表面态.

从图 2 看出, 有 Au-Ag 合金催化条件下制备的

米带的总发光强度比无 Au-Ag 合金催化条件下制备的纳米晶体的总发光强度要强近百倍. 这说明有催化剂条件下制备的样品的非辐射弛豫大大地减小了.

以上有 Au-Ag 合金催化下制备的样品的发光以带隙发光峰为主峰及总发光强度大(减小了非辐射

弛豫)表明该催化剂的使用提高了 SnO_2 纳米结构的质量.

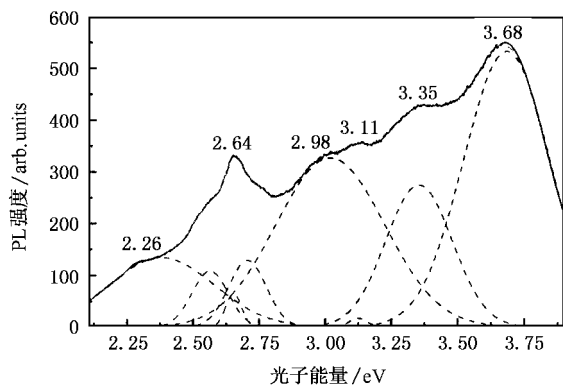


图3 SnO_2 纳米带的光致发光谱的 Gauss 拟合结果

图3给出了纳米带的光致发光谱的 Gauss 拟合结果.从图3的 Gauss 拟合结果看出,除与前述的发光峰(3.68 eV, 3.35 eV, 3.11 eV, 2.98 eV, 2.26 eV)外,2.64 eV的发光峰被拟合出三个子峰(2.72 eV, 2.65 eV, 2.58 eV),其中2.72 eV和2.65 eV可归属为样品的“孪生”晶面(101)和(101)₁^[29,30]的发光,即“面内”氧原子从 SnO_2 表面逃逸, SnO_2 被还原为 SnO 表面层,导致 Sn-5s 态的填充,结果出现衍生的 Sn 表

面态,因此呈现出“面内”氧空位的发光光谱.表面态的理论计算给出(101)晶面的表面态发光峰能量为2—2.8 eV^[31],与本文的光谱实验结果相符.2.58 eV是否可归于样品晶面(200)的表面态发光,还需要进一步的理论证明.

4. 结 论

我们用热蒸发法制备了 SnO_2 纳米结构,并用光致发光法研究了样品的光谱特性.从研究结果发现:1)有 Au-Ag 合金催化的条件下制备的纳米带的光致发光强度比无催化条件下制备的纳米晶体光致发光强度提高了近百倍,即其非辐射弛豫大大减小了;2)有 Au-Ag 合金催化的条件下制备的纳米带的发光主峰为带隙的发光峰(3.68 eV);而无催化条件下制备的纳米晶体则以氧空位、悬键及表面态的发光为主.上述结果说明催化剂的使用可以大大提高热蒸发法制备的 SnO_2 纳米结构的质量.另外,我们第一次观察到 SnO_2 纳米结构的 2.64 eV 的发光峰. Gauss 拟合结果显示,2.64 eV 的发光峰由三个子峰组成,其中两个子峰(2.72 eV 和 2.65 eV 的发光峰)可归属为(101)和(101)₁孪生晶面的表面态的发光.

- [1] Munnix S, Schmeits M 1983 *Phys. Rev. B* **27** 7624
- [2] Munnix S, Schmeits M 1986 *Phys. Rev. B* **33** 4136
- [3] CoX D F, Fryberger T B, Semancik S 1988 *Phys. Rev. B* **38** 2072
- [4] Themlin J M, Sporken R, Darville J, Caudano R, Gilles J M, Johnson R L 1997 *Phys. Rev. B* **42** 11914
- [5] Reimann K, Steube M 1994 *Solid State Commn.* **105** 649
- [6] Oviedo J, Gillan M J 2000 *Surface Science* **467** 35
- [7] Auderson N A, Ai X, Chen D, Mohler D L, Lian T Q 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 14231
- [8] Green A N M, Palomares E, Haque S A, Kroon J M, Durrant J R 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 12525
- [9] Guo J C, She C X, Lian T Q 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 7095
- [10] Hu J Q, Bando Y, Liu Q L, Golberg D 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 493
- [11] Faglia G, Baratto C, Sberveglieri G, Zha M, Zappettini A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 011923
- [12] Duan J H, Yang S G, Liu H W, Gong J F, Huang H B, Zhao X N, Zhang R, Du Y W 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 6180
- [13] Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, Pan Z W, Wang Z L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1869
- [14] Pang G S, Chen S G, Koltypin Y, Zaban A, Feng S H, Gedanken A 2001 *Nano Lett.* **1** 723
- [15] Gao G H, Kawi S, He M Y 2005 *Chinese Chemical Letters* **16** 1071
- [16] Zhang J R, Gao L 2005 *Journal of Inorganic Materials* **20** 465(Chinese)[张建荣、高 濂 2005 无机材料学报 **20** 465]
- [17] Ji Z G, He Z J, Song Y L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4330(Chinese) [季振国、何振杰、宋永梁 2004 物理学报 **53** 4330]
- [18] Ding S, Liu Y L, Xiao G G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4416(Chinese)[丁 硕、刘玉龙、萧季驹 2005 物理学报 **54** 4416]
- [19] Lee E J H, Ribeiro C, Giraldo T R, Longo E, Leite E R, Varela J A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1745
- [20] An X H, Meng G W, Wei Q, Zhang X R, Hao Y F, Zhang L D 2005 *Adv. Mater.* **17** 1781
- [21] Gu F, Wang S F, Song C F, Li M K, Qi Y X, Zhou G J, Xu D, Yuan D R 2003 *Chemical Physics Letters* **372** 451
- [22] Hu J Q, Bando Y, Golberg D 2003 *Chemical Physics Letters* **372** 758
- [23] Cai D, Su Y, Chen Y Q, Jiang J, He Z Y, Chen L 2005 *Materials Letters* **59** 1984
- [24] Wang B, Yang Y H, Wang C X, Yang G W 2005 *Journal of Applied Physics* **98** 073520
- [25] Cabot A, Arbiol J, Ferre R, Morante J R, Chen F L, Liu M L 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2178
- [26] Munnix S, Schmeits M 1983 *Phys. Rev. B* **27** 7624

- [27] Jeong J , Choi S P , Chang C I , Shin D C , Park J S , Lee B T , Park Y J , Song H J 2003 *Solid State Communications* **127** 595
- [28] Kim T W , Lee D U , Yoon Y S 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3759
- [29] Wang B , Yang Y H , Wang C X , Yang G W 2005 *Chemical Physics Letters* **407** 347
- [30] Dai Z R , Gole J L , Stout J D , Wang Z L 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1274
- [31] Batzill M , Katsiev K , Burst J M , Diebold U , Chaka A M , Delley B 2005 *Phys. Rev. B* **72** 165414

High quality SnO₂ crystals grown with catalyst-assistance and study on their photoluminescent spectroscopy^{*}

Ding Cai-Rong Wang Bing Yang Guo-Wei Wang He-Zhou[†]

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies , Zhongshan(Sun Yat-Sen) University , Guangzhou 510275 , China)

(Received 6 April 2006 ; revised manuscript received 22 June 2006)

Abstract

SnO₂ nanocrystals were synthesized , and their photoluminescence spectra revealed the following results. Firstly , we found that the main emission peak of the sample grown with catalyst-assistance is the emission peak of band gap(3.68 eV) , and the photoluminescence efficiency of the crystal grown with catalyst-assistance is much higher than that without it. These results show that the quality of the crystal grown with catalyst-assistance is much improved. Furthermore , the emissions of twin-born crystal surfaces(101) and(101)_r are demonstrated from the results of the deconvolution of photoluminescence spectra.

Keywords : photoluminescence , semiconductor nano-crystal , catalyst , SnO₂

PACC : 7855E , 7360L , 6150C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10674183) , the National 973(Grant No. 2004CB719804) Project of China and the Natural Science Foundation of Guangdong Province.

[†] Corresponding author. E-mail :stswzhz@sysu.edu.cn