

纳米 SnO_2 材料的穆斯堡尔谱研究

张道元 王大志¹⁾ 王根苗²⁾ 王 征 吴泳华³⁾

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026

1990 年 7 月 16 日收到; 1990 年 9 月 7 日收到修改稿

通过 X 射线衍射, 透射电子显微镜和穆斯堡尔谱测量, 确定了在本研究中用水热法制备的半导体 SnO_2 材料为纳米材料. 实验给出该材料的结构特点和 Sn 原子核的超精细参量, 并发现 600℃ 时纳米的 SnO_2 会转变成晶态大颗粒的 SnO_2 .

PACC: 7680; 7280; 6140

一、引 言

纳米材料是一种多晶体, 而每个晶粒的直径只是毫微米数量级. 晶粒本身是长程有序, 而晶粒的分界面是既无长程有序, 又无短程有序. 这种结构特点使纳米材料与传统材料有极不相同的性能, 因此越来越受到人们的重视^[1]. 本文对实验室用水热法制得的纳米 SnO_2 , 用 X 射线衍射, 透射电子显微镜和穆斯堡尔效应对结构和超精细相互作用进行了研究, 不但确认: 此材料确为纳米材料, 而且得到了纳米材料中 Sn 原子核的超精细结构的信息.

二、实 验

实验所用 SnO_2 样品为水热法制备, 并经手工研磨. X 射线分析是在 Rigaku/ MAX-RA 转靶 X 射线衍射仪上完成的, 铜靶, 工作电压为 40 kV, 电流为 100 mA. 样品的透射电子显微镜分析是在日立 H-800 透射电子显微镜上进行的, 其点分辨率为 4 Å, 条纹分辨率为 2 Å, 工作电压为 200 kV. 透射穆斯堡尔谱测量是利用 MS-500 型等加速谱仪在室温及液氮温度下进行的. 所用放射源为 10 mCi 的 $\text{Ba}^{137\text{m}}\text{SnO}_3$, 用 BaSnO_3 标准吸收体标定速度. 吸收体直径为 13 mm 厚为 0.3 mm 的薄片.

三、实验结果分析

图 1 为透射电子显微镜放大 20 万倍的明场象. 在图 1 中可见到颗粒尺寸为 0.5 μm

- 1) 中国科学技术大学材料科学与工程系.
- 2) 中国科学技术大学结构分析开放研究实验室.
- 3) 中国科学技术大学基础物理中心.

左右,据此可估算出实际颗粒为 10 nm 以下. 证明这样品确为纳米 SnO_2 . 另外,在 5 万倍的明场象上可以清楚地看到尺度约为 $40 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ 的近矩形拼花结构. 按黑白色可分为黑、灰、白三类区域. 它们均匀相间排布. 黑、灰、白的区分只是相对于周围而言. 同属于一类的区域,其绝对黑度可能相差很大,即反映了密度差别很大. 详细讨论见文献[2]. 图 2 为晶体 SnO_2 和纳米 SnO_2 的 X 射线衍射图. 可以清楚地看到纳米 SnO_2 的衍射线有 4 个展宽的衍射峰. 前 3 个峰的中心位置在 $27^\circ, 33.9^\circ, 51.6^\circ$ 处. 分别与 SnO_2 晶体的 $[110]$ 面 $d_1 = 3.351 \text{ \AA}$, $[101]$ 面 $d_2 = 2.644 \text{ \AA}$, $[211]$ 面 $d_3 = 1.765 \text{ \AA}$ 相合. 它们的宽度为 $\Delta 2\theta_1 = 7.5^\circ$, $\Delta 2\theta_2 = 6^\circ$, $\Delta 2\theta_3 = 8^\circ$, 按面积计算强度比为 100:90:100, 这与晶态 SnO_2 的 100:80:65 有很大差别. 在 2θ 为 $60-70^\circ$ 间的第 4 个衍射峰较弱, 可以与 SnO_2 晶体在 $d = 0.89 \text{ \AA}$ 与 $0.82 \text{ \AA}$ 之间的 $[422]$, $[303]$, $[521]$, $[440]$ 和 $[323]$ 衍射的宽化叠加相对应. 但强度略有增加, 这种宽化来源于晶粒的纳米尺寸, 无序的晶界结构及晶粒结构中大量缺陷.

图 3 为纳米 SnO_2 与大颗粒 SnO_2 在室温与液氮温度下的穆斯堡尔谱. 实线为计算机拟合曲线. 在拟合过程中, 采用高斯牛顿法, 并假设每一单线谱为洛伦兹线. 拟合所得穆斯堡尔参数列于表 1. 为了避免由于样品厚度

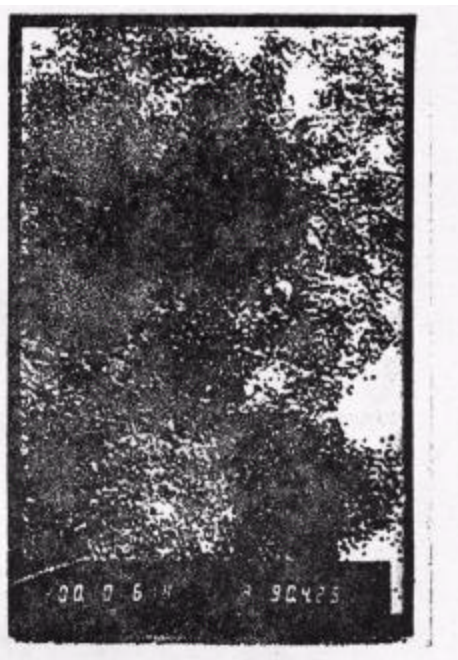


图 1 纳米 SnO_2 的透射电子显微镜放大 20 万倍的明场象

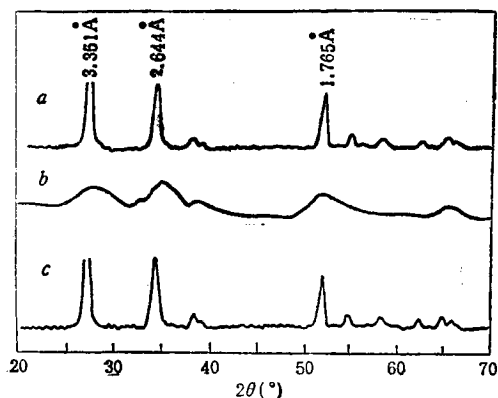


图 2 晶体 SnO_2 与纳米 SnO_2 的 X 射线衍射图
(a) 为晶体大颗粒 SnO_2 ; (b) 为纳米 SnO_2 ;
(c) 为经过 600°C 退火 1 h 后的纳米 SnO_2

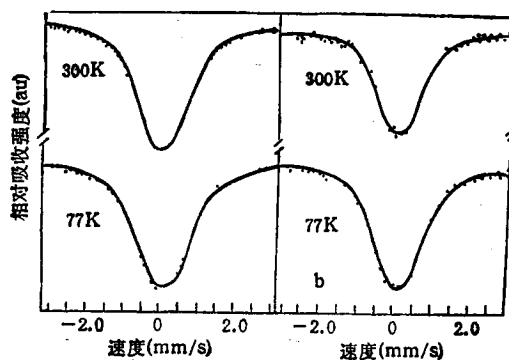


图 3 室温和液氮温度下晶体大颗粒 SnO_2
(a) 与纳米 SnO_2 (b) 的穆斯堡尔谱

不同所造成线宽的变化, 纳米 SnO_2 与大颗粒晶体 SnO_2 的样品中单位面积质量是一致的. 而且同一样品先做室温谱, 再做低温谱. 大颗粒多晶 SnO_2 只有一套四极分裂双

线^[3]. 对于纳米 SnO_2 , 其穆斯堡尔谱包含两套四极分裂双线. 子谱 1 对应于颗粒内的 SnO_2 . 另一套, 子谱 2 为界面及缺陷表面的 SnO_2 所引起的. 颗粒内部的 SnO_2 与大颗粒 SnO_2 一样, 其参数变化很小. 在室温下界面部分的 SnO_2 其四极分裂比大颗粒晶体的 SnO_2 小(如表 1 所示). 众所周知, 四极分裂是原子核处电场梯度与核四极矩相互作用的结果. 上述结果使我们确信, 纳米 SnO_2 中由于大量无序的界面和缺陷的存在, 加上颗粒非常细小, 导致电场梯度的主轴方向有一定的涨落, 这样平均电场梯度会小于晶体的 SnO_2 的电场梯度, 故而四极分裂从 0.56 mm/s 减小到 0.41 mm/s . 比较 300 K 与 77 K 时穆斯堡尔参数、同质异能移位都稍有增加, 可以认为这是由于二次多普勒效应的结果^[4]. 四极分裂也分别都有增加, 这说明无论是大颗粒晶体 SnO_2 , 还是纳米 SnO_2 中界面上的分子的电场梯度的涨落都随着温度下降而减小. 因此有效电场梯度变大, 故四极分裂值增加.

表 1

样品	测谱条件	子谱 1				子谱 2			
		IS (mm/s)	QS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)
纳米 SnO_2	300K	0.05 ± 0.01	0.56 ± 0.01	0.54 ± 0.01	56 ± 1	0.04 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.58 ± 0.01	44 ± 1
	77 K	0.10	0.66	0.57	56	0.10	0.51	0.60	44
晶态 SnO_2	300K	0.05	0.56	0.58	100				
	77K	0.07	0.67	0.60	100				

表 2

	退火温度(°C)	子谱 1				子谱 2			
		IS (mm/s)	QS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)
0#	—	0.05 ± 0.01	0.56 ± 0.01	0.54 ± 0.01	56 ± 1	0.04 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.58 ± 0.01	44 ± 1
1#	100	0.05	0.56	0.54	60	0.04	0.41	0.58	39
2#	200	0.05	0.57	0.54	64	0.06	0.43	0.57	36
3#	300	0.05	0.56	0.53	69	0.04	0.40	0.56	31
4#	400	0.05	0.56	0.55	79	0.04	0.41	0.59	21
5#	500	0.05	0.56	0.54	89	0.04	0.44	0.60	11
6#	600	0.05	0.56	0.59	100				

表 1 列出室温下与液氮温度下晶态 SnO_2 与纳米 SnO_2 的穆斯堡尔参数. IS 表示同质异能移位, QS 表示四极分裂, HW 表示谱峰半高度处的半宽度, 以上单位均为 mm/s ; A 表示子谱的面积, 用百分比表示.

为了研究纳米 SnO_2 的热稳定性, 把样品置于马福炉内在空气中退火 1 h, 退火温度由 $100\text{--}600^\circ\text{C}$. 退火后的样品再进行 X 射线衍射分析和穆斯堡尔谱测量. 图 4 为经过 $200, 300, 400$ 和 500°C 退火 1 h 后纳米 SnO_2 的穆斯堡尔谱. 表 2 表示不同温度退火处理的纳米 SnO_2 的拟合穆斯堡尔参数. 与未退火处理的纳米 SnO_2 相似, 所有谱都由两

套四极分裂谱组成,一套子谱代表颗粒内部的 SnO_2 , 子谱 2 代表表面的 SnO_2 。由表 2

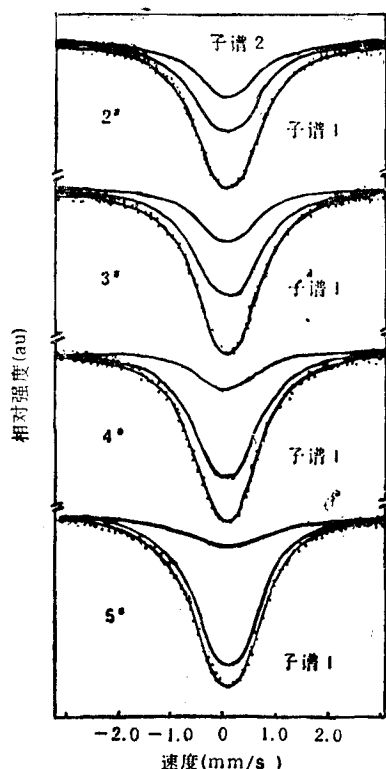


图 4 经过 200, 300, 400 和 500℃ 退火 1 h 后的纳米 SnO_2 样品的穆斯堡尔谱, 2#—5# 依次代表经过 200—500℃ 退火的样品; 子谱 1 代表颗粒内部的 SnO_2 ; 子谱 2 代表表面的 SnO_2 。

和图 5 可以清楚地看到, 两套谱的穆斯堡尔参量变化不大。但是随着退火温度的升高, 对应颗粒内部 SnO_2 的比例变大, 对应界面的 SnO_2 的比例则变小。在 300℃ 以下变化比较平缓, 400℃ 以上变化很快。到了 600℃ 的退火样品已全部是大颗粒的 SnO_2 , X 射线衍射检测也证明这一点, 展宽的衍射峰完全变成标准 SnO_2 的衍射峰 (见图 2 曲线 c)。这说明, 此种纳米材料为一种亚稳态。

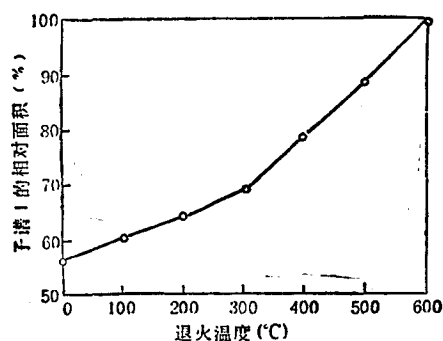


图 5 经过不同温度退火后纳米 SnO_2 穆斯堡尔谱中颗粒内部 SnO_2 的子谱所占面积与退火温度的关系。横坐标为对应不同退火温度下处理的样品; 纵坐标表示颗粒内部(晶态) SnO_2 子谱所占的面积比。

300℃ 以下较稳定, 随着退火温度的增加, 小颗粒会不断地生长成大颗粒, 到 600℃ 时, 小颗粒就会全部消失, 变成大颗粒晶态 SnO_2 。

四、结 论

通过 X 射线衍射和透射电子显微镜的测量, 确定用水热化制备的半导体 SnO_2 材料确为纳米材料。由室温和液氮温度下的穆斯堡尔谱测量, 给出该材料中 Sn 原子核的穆斯堡尔参量, 并得到穆斯堡尔参量与温度的关系。而对不同温度退火处理的纳米 SnO_2 的测量, 得出在 600℃ 时纳米 SnO_2 会长成大颗粒晶态的 SnO_2 。

[1] U. Herr, J. Jing, R. Rirringer *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 50(1987), 472.

[2] 王立志, 张庶元, 赵建兴, 纳米 SnO_2 半导体材料及稳定性, 第二届北京国际材料会议宣读, 6 月, (1990).

[3] 夏元复, 叶纯灏, 张健, 穆斯堡尔效应及应用, 原子能出版社, 北京, (1984), 91 页.

[4] 夏元复, 陈懿, 穆斯堡尔谱学基础和应用, 科学出版社, (1987), 59 页.

MÖSSBAUER STUDY OF NANOCRYSTALLINE SnO_2 MATERIALS

Zhang Dao-yuan Wang Da-zhi Wang Gen-miao Wang Zheng Wu Yong-hua

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 16 July 1990; revised manuscript received 7 September 1990)

ABSTRACT

X-ray diffraction, transmission electron microscopy and Mössbauer spectroscopy were used to verify nanocrystalline state of the SnO_2 materials prepared by hydrothermal growth. The hyperfine parameters of Sn atom and relation between it and temperature have been measured by Mössbauer spectroscopy. It has been revealed that nanocrystalline SnO_2 will convert to crystalline SnO_2 at 600°C .

PACC: 7680; 7280; 6140

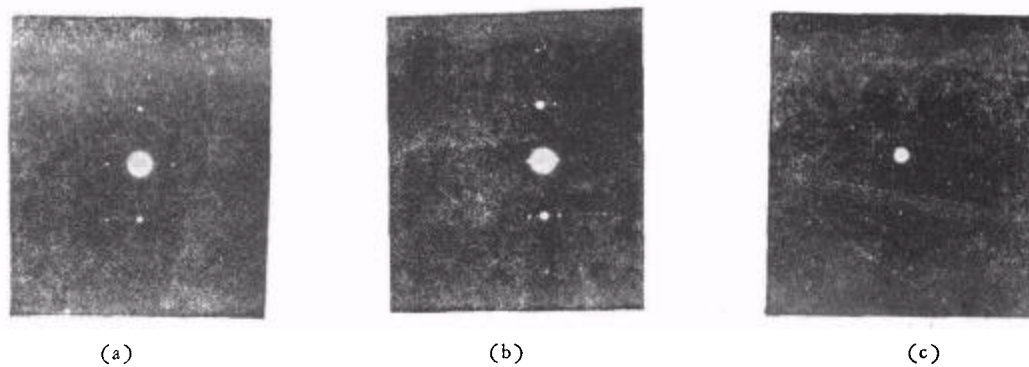
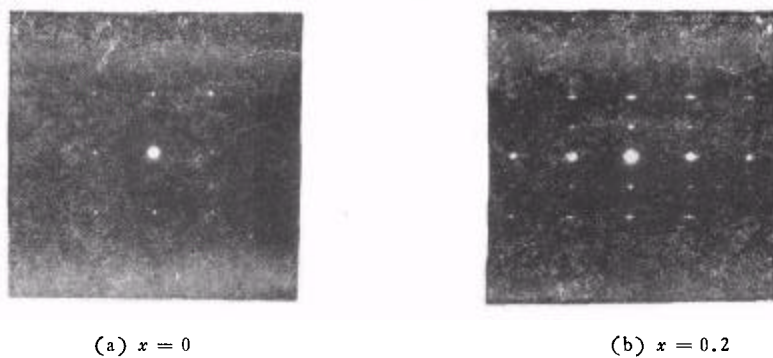


图 2 样品 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 的三种不同方向的电子衍射图



(a) $x = 0$

(b) $x = 0.2$

图 6 样品 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的电子衍射图



图5 样品 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的表面扫描电子显微镜照片