

SnO₂ 纳米晶体的制备、结构与发光性质*

林涛¹⁾ 万能¹⁾ 韩敏²⁾ 徐骏^{1)†} 陈坤基¹⁾

1) 南京大学物理系, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

2) 南京大学化学系, 南京 210093)

3) 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海 200083)

(2009 年 1 月 6 日收到, 2009 年 1 月 21 日收到修改稿)

使用软化学方法在碱性溶液中制备出了颗粒尺寸分布均匀的 SnO₂ 纳米颗粒, 使用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、光致发光谱(PL)和光吸收谱等方法分析与表征了 SnO₂ 纳米颗粒的结构和光学性能. 实验中通过表面活性剂的加入来控制纳米颗粒的结晶与凝聚. XRD、TEM 的结果表明, 原始制备出的 SnO₂ 纳米颗粒的平均粒径小于 4 nm, 为完好的晶体状态. 纳米颗粒经过 400—1000 °C 退火后晶粒尺寸进一步增大. 光吸收谱表明, 相对于体材料, 纳米颗粒的禁带宽度展宽并随颗粒尺寸增大而红移. 光致发光谱测试表明, 不同温度下退火的 SnO₂ 纳米颗粒在 350—750 nm 有较强的发光, 研究表明这是来源于颗粒表面的氧空位缺陷发光.

关键词: 氧化锡, 表面活性剂, 纳米颗粒, 光致发光

PACC: 7855

1. 引言

SnO₂ 是一种重要的 n 型宽禁带(3.6 eV)金属氧化物半导体, 因为其具有独特的光、电及传感性能而被广泛应用于太阳电池、透明电极、气体传感器等领域^[1-3]. 随着 SnO₂ 尺寸在三维空间降低至纳米尺度, 其比表面积大大增加, 对气体的敏感性大大提高. 同时有报道称对于尺寸小于 3 nm 的 SnO₂ 量子点, 因为量子限制效应而有着与宏观材料截然不同的光电性质^[4]. 已有的相关研究工作表明, SnO₂ 纳米晶体的光电性质与晶体的尺寸和表面状况密切相关^[5]. 因此, 对 SnO₂ 纳米材料的制备与性能研究引起了人们的广泛关注和兴趣.

在各种金属纳米晶体的制备方法中, 通过在溶液中发生化学反应生成纳米晶体的方法被称为软化学方法. 这种方法具有实验设备简单、制得的纳米颗粒单分散性好、尺寸可控等优点. 常见的软化学方法有溶胶-凝胶法^[6]、水热合成法^[7]、微乳液法^[8]、均匀沉淀法^[9]等. 我们采用了一种简便而有效的软化学

方法在水溶液中制得了 SnO₂ 纳米颗粒. 一定温度下在含有锡盐的碱性水溶液中使 SnO₂ 缓慢结晶, 加入表面活性剂形成胶束为 SnO₂ 晶体的生长提供模板并抑制晶体颗粒的进一步生长和团聚, 得到了尺寸为数纳米、晶化良好的 SnO₂ 颗粒. 随后对其结构和光学性质进行了研究.

2. 实 验

2.1. 样品制备

将 0.004 mol SnCl₄·5H₂O(分析纯), 0.002 mol SDS(十二烷基硫酸钠)颗粒加入 100 mL 去离子水中, 在不停搅拌的情况下加入少量(2 mol/l)氨水调节 pH 值至 11, 得到澄清透明的溶液. 将溶液在 60—90 °C 下水浴加热数小时, 体系逐渐由澄清透明变混浊. 半透明悬浊液经过离心分离得到透明沉淀物. 沉淀经酒精及去离子水清洗后在 80 °C 下干燥 8 h 得到 SnO₂ 粉末样品. 进一步将样品在 400—1000 °C 不同温度下退火 2 h, 以研究后退火过程对样品结构和

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB613401)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20070284020)和国家自然科学基金(批准号: 10874070, 50872051)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: junxu@nju.edu.cn

性质的影响.

2.2. 样品测量

样品结构采用 X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)表征.测试采用 TECTAI F 20 型 TEM. XRD 测试采用波长为 1.5418 nm 的 $\text{CuK}\alpha$ 线, $\theta-2\theta$ 扫描模式.样品光致发光(PL)谱的测量采用 FluoroMax 2 型 PL 谱仪.激发光源为 150 W 的 Xe 灯.样品的紫外吸收谱的测量采用 Shimadzu UV-3600 型紫外-可见分光光度仪.

3. 实验结果与讨论

3.1. 样品的结构表征

图 1 是退火前经由不同加热时间和加热温度下得到的样品的 XRD 谱.所有的谱线都表现出宽化的衍射峰,这表明生成的晶体颗粒尺寸极小.颗粒的平均粒径可以由 Debye-Scherrer 公式 $d = k\lambda / (\beta \cos\theta)$ 代入峰线的半高宽进行计算.在 80 °C 下加热 4—6 h,衍射峰变锐,这表明颗粒尺寸有所变大.而分别在 80 和 90 °C 下同样加热 6 h,衍射峰宽基本不变,这表明加热温度对颗粒尺寸的影响不大.

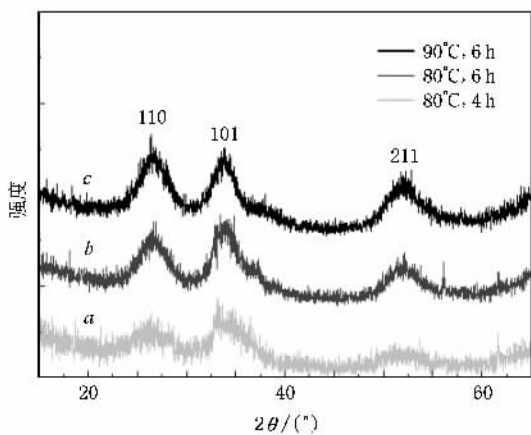


图 1 未退火 SnO_2 纳米晶的 XRD 谱.曲线 a 80 °C 下加热 4 h, 曲线 b 80 °C 下加热 6 h, 曲线 c 90 °C 下加热 6 h

为了同时研究样品的禁带宽度,我们对样品进行了光吸收谱的测量,结果如图 2 所示. SnO_2 纳米颗粒的禁带宽度 E_g 可以由样品的吸收系数 α 外推得到^[10].吸收系数 α 可表示为

$$\alpha = 2303A\rho(lC), \quad (1)$$

其中 A 为吸光率, ρ 为 SnO_2 晶体的密度, l 为光学

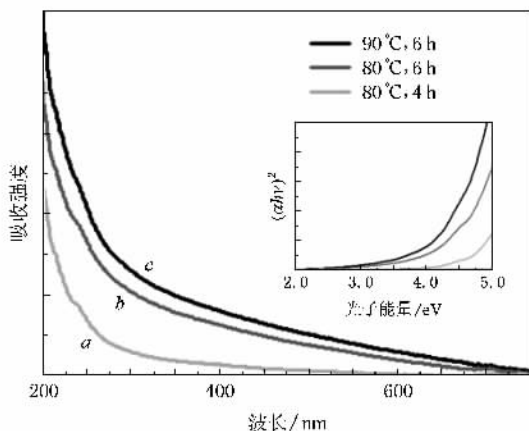


图 2 未退火 SnO_2 纳米晶的光吸收谱.曲线 a 80 °C 下加热 4 h, 曲线 b 80 °C 下加热 6 h, 曲线 c 90 °C 下加热 6 h

路径长度, C 为颗粒浓度.吸收系数 α 在带边附近可以用下列公式来表示:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

其中 B 为常数, n 与跃迁的类型有关,由于 SnO_2 是直接带隙半导体,故这里 $n = 1/2$.因此,在吸收边附近 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 呈线性关系,图 2 的内插图是 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系,将直线外推至 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 处可得到样品的光学禁带宽度 E_g ^[10].

各原始制备样品的平均粒径及对应的禁带宽度见表 1.从表 1 可以看到,所得样品的禁带宽度均大于 SnO_2 体材料的禁带宽度.且随着颗粒尺寸增大,禁带宽度变小.这表明,在晶体颗粒尺寸很小的情况下出现了由量子尺寸限制效应所引起的禁带宽度的展宽现象.

表 1 未退火 SnO_2 粉末的平均粒径与禁带宽度

样品参数	80 °C 4 h	80 °C 6 h	90 °C 6 h	大块晶体
平均粒径/nm	2.8	3.6	3.6	—
禁带宽度/eV	4.2	3.9	3.9	3.6

进一步用 TEM 观察原始制备 SnO_2 颗粒的微观形貌与尺寸.图 3(a) 是样品的 TEM 照片.从图 3(a) 可以看到,样品是由许多球形小颗粒堆积在一起.从图 3(b) 所给出的高分辨电子显微镜照片中,可以明显看出颗粒具有清晰的晶格相,且晶粒的尺寸大约在 4 nm,这与 XRD 谱的计算结果相符.

SnO_2 纳米晶能够在水溶液中形成的原因如下:在 pH 约为 11 的碱性溶液中,Sn 离子主要以 $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{O}_2^-$ 的形式存在,带正电的 Sn^{4+} 含量很低.常温下 Sn 离子的水解反应 $\text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightarrow (\text{SnO}_2 +$

H₂O 很难发生,而我们向溶液中加入的 SDS 浓度大于其临界胶束浓度(SDS 在盐溶液中约为 1 mmol/l),形成了均匀分散的胶束颗粒.由于 SDS 胶束表面的亲水基带负电,易结合水溶液中游离的 Sn⁴⁺,为 SnO₂ 在水中的晶化提供了结晶核.加热促进了 Sn⁴⁺ 的水解,使得 SnO₂ 能够在水溶液中缓慢结晶.同时,均匀分散在溶液中的 SDS 胶束在沉淀形成的过程中起到了抑制晶粒的成团、凝聚的作用.

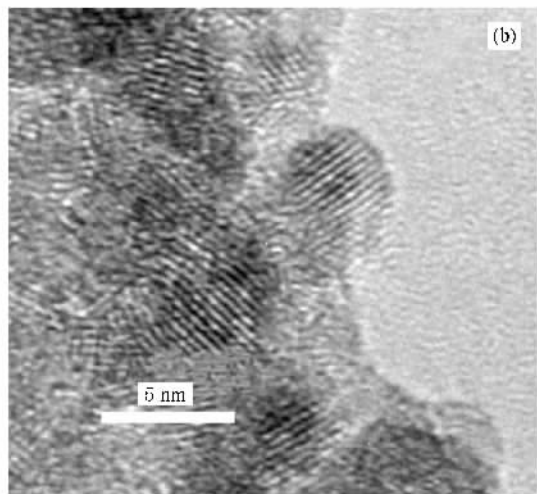
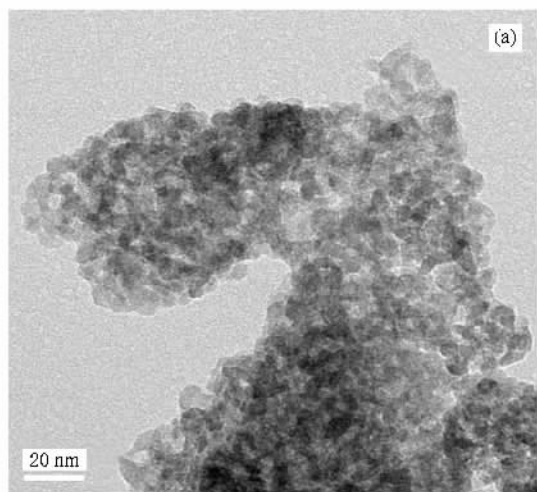


图 3 80 °C 下加热 6 h 得到的 SnO₂ 纳米晶体照片 (a)TEM 照片 (b)高分辨电子显微镜照片

3.2. 后退火处理对样品尺寸及 PL 的影响

我们对样品进行了 400—800 °C 的后退火.图 4 是不同退火温度下样品的 XRD 谱.图 5 是对应的吸收谱.随着退火温度的提高,颗粒晶化更加完整,衍射峰强度提高,半峰宽变窄,表明晶粒尺寸增大.经 800 °C 退火后显示出完整的氧化锡的四角金红石

结构(JCPDS, No. 41-1445).通过对样品光吸收谱吸收边的测量及计算,得到了对应样品的禁带宽度.不同退火温度下所得样品的平均粒径及禁带宽度列于表 2.从表 2 可以看到,随着 SnO₂ 晶体平均粒径的增大,纳米晶的禁带宽度进一步变窄并趋向于体材料的禁带宽度.这进一步证明是小颗粒的量子限制效应引起了禁带展宽.当尺寸大于玻尔半径较多时,禁带展宽就不再明显.

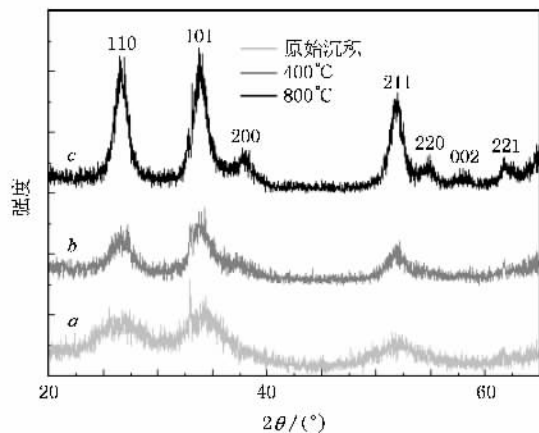


图 4 不同退火温度下样品的 XRD 谱.曲线 a 退火前,曲线 b 400 °C,曲线 c 800 °C,退火时间均为 2 h

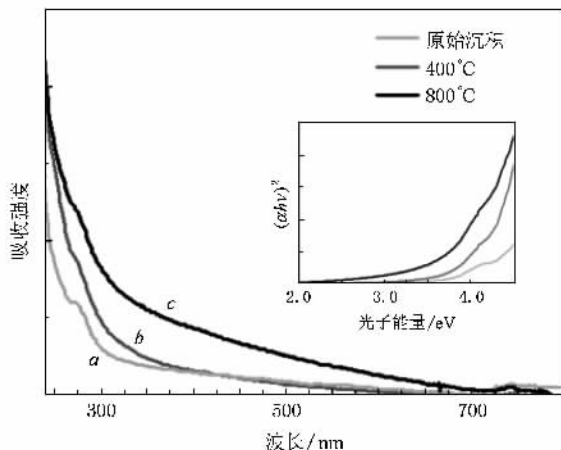


图 5 不同退火温度下样品的吸收谱.曲线 a 退火前,曲线 b 400 °C,曲线 c 800 °C,退火时间均为 2 h

表 2 不同退火温度下所得样品的禁带宽度与平均粒径

	退火前	400 °C	800 °C	大块晶体
禁带宽度/eV	3.9	3.7	3.6	3.6
平均粒径/nm	3.6	7	9	—

图 6 是不同退火温度下所得样品的 PL 谱.在波长为 280 nm 的光激发下,SnO₂ 纳米晶显示出一个覆

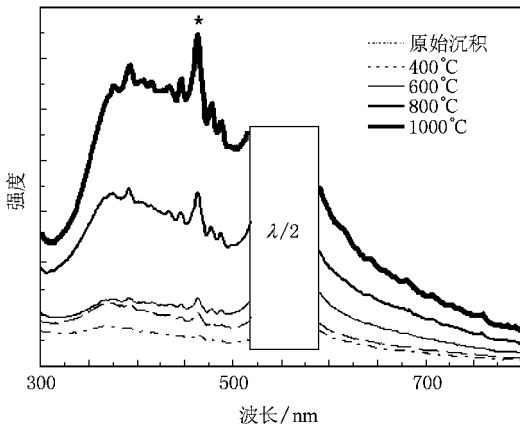


图6 不同退火温度下样品的 PL 谱 激发波长为 280 nm,退火时间均为 2 h,星号表示仪器固有信号

盖 350—750 nm 范围的宽发光带,峰值位置在 390 nm.这个发光峰来源于晶体颗粒表面的氧空位缺陷的辐射复合发光^[11].这个发光中心能级略低于 SnO₂ 的导带底,由于氧空位能级的位置与颗粒尺寸无关,故随着退火温度的提高样品发光峰位并没有显著改变.由于退火前样品表面可能残留了大量氢

键及有机成分,非辐射复合中心的存在使得氧空位发光不强.而经 400 °C 退火后,样品的发光强度提高.再经 800—1000 °C 高温退火后,SnO₂ 颗粒结晶更加完好,表面的非辐射复合中心减少使得氧空位发光得到很大加强.

4. 结 论

通过加入表面活性剂形成胶束对在碱性溶液中缓慢生长的 SnO₂ 晶体进行调控,得到了晶化良好、平均粒径约为 4 nm 的 SnO₂ 纳米晶体颗粒.制备的 SnO₂ 纳米晶体颗粒尺寸可以由后退火温度来调节.由紫外-可见吸收光谱观察到了由于量子尺寸限制效应使得 SnO₂ 纳米晶体颗粒的禁带展宽现象,禁带宽度随颗粒尺寸增大而变小.同时,还观察到了 SnO₂ 纳米晶体颗粒在 350—750 nm 范围内的发光峰.分析表明,发光峰来源于氧空位缺陷的发光,并且随着退火温度的上升,此发光峰强度明显增强.

- [1] Vilaça G ,Jousseume B ,Mahieux C ,Belin C ,Cachet H ,Bernard M C ,Vivier V ,Toupance T 2006 *Adv. Mater.* **18** 1073
- [2] Minami T 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** S35
- [3] Scott R W J ,Yang S M ,Chabanis G ,Coombs N ,Williams D E ,Ozin G A 2001 *Adv. Mater.* **13** 1468
- [4] Lee E J H ,Ribeiro C ,Giraldi T R ,Longo E ,Leite E R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1745
- [5] Das S ,Kar S ,Chaudhuri S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 114303
- [6] Chen Y C ,Chen J M ,Huang Y H ,Lee Y R ,Shih H C 2007 *Surf.*

Coat. Technol. **202** 1313

- [7] Liu Y ,Yang F ,Yang X R 2008 *Coll. Surf. A* **312** 219
- [8] Zhou J X ,Zhang M S ,Hong J M ,Fang J L ,Yin Z 2005 *Appl. Phys. A* **81** 177
- [9] Song K C ,Kang Y 2000 *Mater. Lett.* **42** 283
- [10] Wei R ,Yang H ,Du K 2008 *J. Alloys Compd* **461** L1
- [11] Gu F ,Wang S F ,Song C F ,Lu M K ,Qi Y X ,Zhou G J ,Xu D ,Yuan D R 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 451



Synthesis ,structures and luminescence properties of SnO₂ nanoparticles *

Lin Tao¹⁾ Wang Neng¹⁾ Han Min²⁾ Xu Jun^{1)B)†} Chen Kun-Ji¹⁾

1 *State Key Laboratory of Microstructure ,Department of Physics ,Nanjing University ,Nanjing 210093 ,China)*

2 *Department of Chemistry ,Nanjing University ,Nanjing 210093 ,China)*

3 *National Laboratory for Infrared Physics ,Shanghai Institute of Technical Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 200083 ,China)*

(Received 6 January 2009 ; revised manuscript received 21 January 2009)

Abstract

As a wide band-gap semiconductor ,SnO₂ films have attracted much attention due to their novel optical and electronic properties . It has been reported that the physical properties can be quite different when the size of SnO₂ is reduced to nanometer scale due to the large surface-to-volume ratio and the quantum size effects ,which may be applied in many kinds of devices , such as solar cells sensors . etc . It is interesting to study the synthesis of SnO₂ nanoparticles and their physics properties . In the present work a soft chemical technique was used to prepare SnO₂ nanoparticles with uniform size and good crystallization in alkalinescent solution . The surfactant was added during the preparation process to control the growth and agglomeration of crystal precipitates in the solution . X-ray diffraction spectra and transmission electron microscopy were used to characterize the structures of SnO₂ nanoparticles before and after thermal annealing . It was found that the nanocrystalline SnO₂ particles can be formed by the present technique and the size is about 4 nm with good crystallinity . With changing the preparation parameters ,the size of nanocrystalline SnO₂ particles is changed . Post thermal annealing at various temperatures (400—1000 °C) can promote the crystallization and the size of formed particles was increased with increasing annealing temperature . Optical absorption spectra were used to see the change of the optical properties for samples prepared under different conditions . It was found that the optical band gap is enlarged in nanocrystalline SnO₂ particles compared with its bulk counterpart , which can be attributed to the quantum confinement effect . The red-shift of the optical band gap with the particle size supported the quantum size effect . A broad photoluminescence band in the range of 350—750 nm can be detected in the annealed samples and the intensity was significantly enhanced after the thermal annealing . The luminescence peak energy was kept at 390 nm which was independent of the particle size . This luminescence band can be ascribed to the luminescence center associated with the oxygen vacancies on the SnO₂ particle surface .

Keywords : tin oxide , surfactant , nanoparticle , photoluminescence

PACC : 7855

* Project supported by the State Key Development Programe for Basic Research of China (Grant No. 2007CB613401) ,the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education , China (Grant No. 20070284020) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874070 , 50872051) .

† Corresponding author . E-mail : junxu@nju . edu . cn