第 54 卷 第 9 期 2005 年 9 月
1000-3290/2005/54(09)/4416-06

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.54,No.9,September,2005
©2005 Chin.Phys.Soc.

不同晶粒尺寸 SnO_2 纳米粒子的拉曼光谱研究*

丁 硕[1)] 刘玉龙[1)†] 萧季驹[2)]

[1)](中国科学院物理研究所,北京 100080)

[2)](香港城市大学物理与材料科学系,中国香港)

(2005 年 3 月 1 日收到;2005 年 3 月 22 日收到修改稿)

对晶粒尺寸在 4—80 nm 范围的纯 SnO_2 纳米颗粒进行了拉曼散射研究.除了 SnO_2 本征拉曼振动峰外,还有几个新的拉曼振动峰和波长在 700 nm 左右的一个发光很强而且峰宽很大的荧光峰被观察到.结果所示,当纳米颗粒尺寸减小时,纳米 SnO_2 颗粒的体相特征拉曼峰变弱,而由缺陷,表面和颗粒尺寸引起的相关效应呈强势.晶粒尺寸在 20 nm 左右是引起体相拉曼光谱变化的临界尺寸. 晶粒尺寸在 20 nm 以下,其体相拉曼峰的发生宽化和峰位移动,以及分别出现在位于 571 cm^{-1} 的表面振动峰,位于 351 cm^{-1} 处的界面峰和与表面吸附水分子及氢氧基团的 N 系列拉曼峰是纳米 SnO 颗粒的主要特征.这些结果反映了纳米颗粒的微结构变化与颗粒尺寸和表面效应以及它们之间相互作用的信息.

关键词:纳米 SnO_2,拉曼光谱,荧光光谱,水分子的吸附

PACC:7830,6855,8120Q,7865

1.引 言

纳米微粒作为一种新的量子固体材料,其晶格(电子)结构及其功能呈现了与体材料十分不同的特征[1—3].SnO_2 是具有金红石结构的一种宽禁带氧化物半导体材料,广泛用于各类传感器,导电玻璃,高温电子器件.纳米 SnO_2 将其体材料的性能得到了进一步的提高,引起人们的广泛重视和研究.对纳米 SnO_2 材料的电学,光学特性和纳米结构探讨,有助于制备出性能更优异的纳米 SnO_2 及它们的复合材料,为此已有许多理论和实验研究结果发表[4—8].在纳米材料中,由于受尺寸和表面效应的影响,纳米材料的拉曼频移,散射强度和散射峰的线宽(线形)与它们体材料的拉曼光谱有显著的不同.引起其体相拉曼光谱的改变是与纳米材料中微结构的变化紧密相关,因此拉曼光谱对纳米材料结构的表征能起重要作用.有关纳米 SnO_2 材料的拉曼散射研究并不少见,主要集中在尺寸变化引起其体相拉曼光谱影响的观察上,而对纳米 SnO_2 材料拉曼光谱变化与材料微结构的关联讨论较少,即对纳米 SnO_2 所出现的若干新振动峰缺少实质性的指认.本文对在 100—7000 cm^{-1} 频移范围内的纳米 SnO_2 颗粒的拉曼和荧光光谱的研究.用以探讨其体相拉曼峰的变化和出现若干新峰的起因.

2.实验方法

平均粒径尺寸为 4 nm 的 SnO_2 纳米颗粒由水热法制备[7].退火温度控制着纳米颗粒的尺寸. 用于本实验的样品分别置于 100,200,300,400,600, 800 和 1000 ℃下等温退火 8 h,所获得的平均粒径分别为 4,4,5,8,20,40 和 80 nm,结果示于图 1.颗粒尺寸是通过对其 x 射线衍射(XRD)光谱计算和透射电镜观察得到,有关计算方法详见文献[3].按晶粒尺寸大小,将样品依次取名为 n-1,n-2,…,n-8 (其中 n-1 为未退火样品).在 200 MPa 的压力下,将不同颗粒尺寸的粉末压制成直径为 10 mm,厚度为 1 mm 的薄片用于本实验测量.拉曼散射及荧光测量在美国的 SPEX-1403 型和英国的 Renishaw-1000 型拉曼光谱仪上完成. 激发波长分别是氩离子激光器的 488 和 514.5 nm 激光线,用于拉曼散射和荧光信号

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:2002CB713803)资助的课题.

† E-mail:ylliu@aphy.iphy.ac.cn

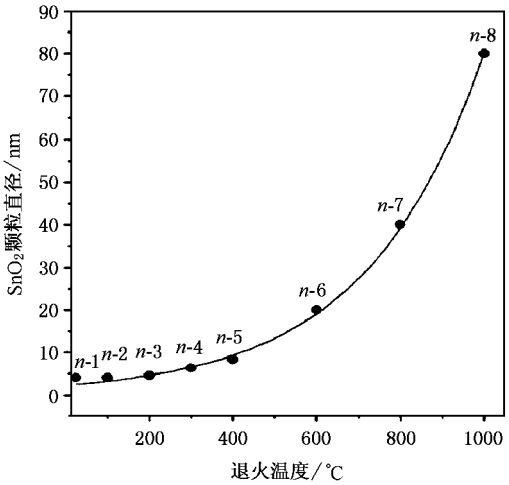

图 1　纳米 SnO_2 颗粒尺寸与退火温度的关系

的甄别.为避免激光加热,照射在样品上的激光功率为 1.5 mW.实验采用 180 度背向散射实验配置.

3. 实验结果与讨论

图 2 所示了用 514.5 nm 激光激发的,扫描范围在 100—700 cm^{-1},颗粒尺寸从 4—80 nm 纳米的 SnO_2 样品的拉曼光谱.与用 488.0 nm 激光线激发的拉曼光谱相比较后,得出在 n-1 至 n-4 样品中位于 571,630,772,1604,2936,和 3500 cm^{-1} 左右处较强峰和位于 357,和 440 cm^{-1} 左右处较弱的峰被判断为来自样品的拉曼散射.而位于 5400 cm^{-1}(约 712.5 nm)

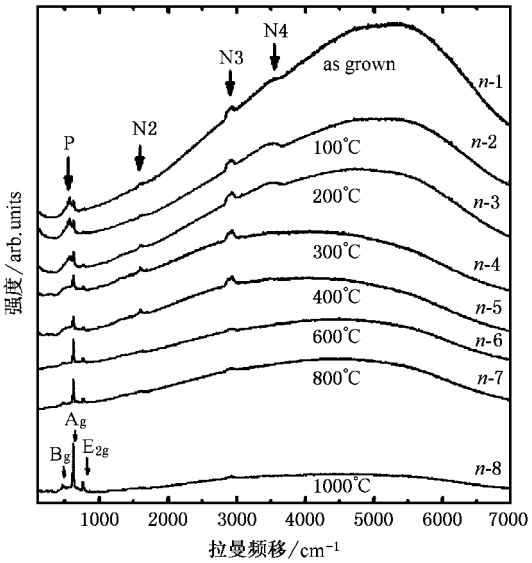

图 2　用氩离子激光器的 514.5 nm 激发的不同颗粒尺寸的纳米 SnO_2 材料的室温拉曼光谱和荧光光谱(100—7000 cm^{-1})

处的宽峰被确认为来自纳米 SnO_2 样品的荧光.

为观察和讨论纳米 SnO_2 颗粒的拉曼峰及其线形与颗粒尺寸变化,用较高光谱分辨扫描所得的拉曼光谱如图 3 所示.从图 3 可以看到,当样品的颗粒尺寸减小时,对体相拉曼峰的影响是拉曼峰的展宽、低频端的反对称出现和拉曼振动峰的移动.在它们的拉曼光谱中还出现了一些附加的拉曼峰,如 n-1 至 n-3 的样品中,在 571 cm^{-1} 附近出现了一个散射强度很强的拉曼峰(标记为 P),一个位于 357 cm^{-1} 处较弱的拉曼峰(标记为 IF)和一个位于 440 cm^{-1} 处拉曼峰(标记为 N1).在图 2 的 n-1 至 n-6 的样品中,在拉曼频移大于 1500 cm^{-1} 后有 3 个弱峰(分别标记为 N2,N3 和 N4)也可以被明显观察到的.

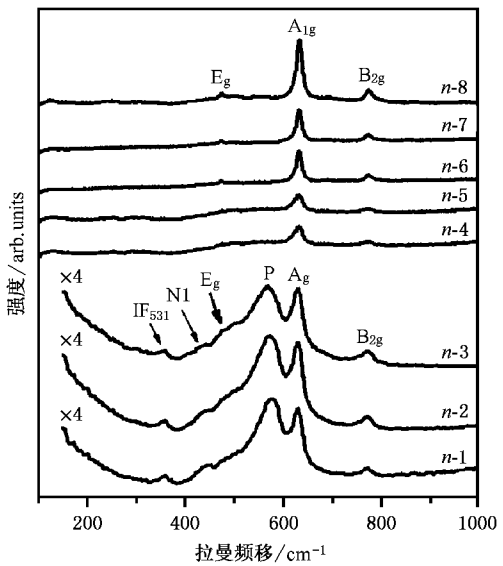

图 3　用氩离子激光器的 514.5 nm 激发的不同颗粒尺寸的纳米 SnO_2 材料的室温拉曼光谱(100—1000 cm^{-1})

根据群论分析和相关文献报道,在金红石结构晶体总共有 11 个光学振动模中,仅有对称性为 A_{1g},B_{1g},B_{2g},E_g 四个振动模式是拉曼活性的[9].在图 2 和图 3 光谱中,位于 630 cm^{-1} 附近的拉曼峰可以被指认为来自纳米 SnO_2 材料的 A_g 振动模,位于 774 cm^{-1} 附近的拉曼峰属于 B_{2g} 振动模,源于纳米 SnO_2 颗粒的 E_g 振动模出现在 472 cm^{-1} 附近.在晶体 SnO_2 中出现的位于 80 cm^{-1} 处的 B_{1g} 振动模,因白色的纳米 SnO_2 颗粒造成强的瑞利散射而不易被观察到.

XRD 光谱的结果表明我们所制备的样品属于多晶单相的金红石结构的纳米 SnO_2 颗粒[7].而它们的散射光谱为什么出现了若干个新的振动峰呢?系

统分析纳米 SnO_2 颗粒尺寸及其拉曼光谱中振动模的频移、强度和线形变化，探讨这些变化与纳米 SnO_2 颗粒内部微结构的相关信息是很必要的.

晶粒尺寸为 80 nm 的 n-8 样品的拉曼光谱与金红石 SnO_2 晶体的拉曼光谱基本相似[9]. 当晶粒尺寸从 40 nm 减小到 4 nm 时，纳米 SnO_2 样品中的体相拉曼散射特征遭到连续的破坏. 当晶粒尺寸变小时，原本具有很好洛伦兹线形的体振动峰的峰宽开始增宽，它们的频移也出现几个波数的移动. 例如，n-8 样品中的位于 633 cm^{-1} 的 A_g 振动模的半高峰宽为 13 cm^{-1}，而在 n-1 样品中 A_g 振动模移动到了 628 cm^{-1}，它的半高峰宽增至 25 cm^{-1}，并且出现明显的低频端的反对称线形.

在理想的完整晶体中，由于声子的特殊相关长度为无穷大，声子波是以不衰减的平面波传播的，这就是只有布里渊区中心的($q=0$)的声子才能被激发的拉曼散射遵守动量守恒的情况. 在拉曼光谱中的表现为，其声子振动峰具有很小线宽的洛伦兹线形分布. 但当晶体中存在位错等其他缺陷时，声子波在其中传播是衰减的，即它们的特殊相关长度为有限，导致一部分 $q\neq 0$ 的声子也被激发，就是我们常讲的动量守恒定则发生弛豫的现象. 在拉曼光谱中，则表现为散射峰形的宽化和非对称性，同时还会引起声子振动峰的移动. 晶格振动的一级拉曼散射散射强度为[10,11]

$$I(\omega)\propto\int_0^1\exp\left(-\frac{q^2L^2}{4}\right)\frac{\mathrm{d}q^3}{[\omega-\omega(q)]^2+[\Gamma_0/2]^2},\tag{1}$$

这里的 ω 为声子的频率；q 为声子的波矢；L 为相干长度，它的大小直接反映晶体中缺陷密度的高低，L 值越大，则缺陷密度越低；Γ_0 是完整晶体的拉曼峰线宽. 考虑到布里渊区中心附近声子的色散关系

$$\omega(q)=A+B\cos(\pi q).\tag{2}$$

利用方程(1)和(2)就能计算出晶体中声子峰的移动，相关长度 L 与半峰宽的关系. Nemanich 和 Richter 用这理论很好地解释了非晶 Si 中 Si 微晶的拉曼散射[10,12]. 将上述的理论应用到纳米 SnO_2 颗粒，理论预期的结果与我们实验结果的趋势是一致的. 即随纳米粒子的尺寸变小，其相干长度越小，意味着纳米 SnO_2 中存在大量的缺陷，空位、空位团及大量的界面和内表面在内的总缺陷密度的增加. 随退火温度的升高，纳米晶粒尺寸增大，其相干长度也增大(即总的缺陷密度降低)，说明高温退火改善了纳米 SnO_2 颗粒的结构完整性.

振动模式 P_{571} 和 IF_{332} 分别是 n-1 至 n-5 和 n-1 至 n-3 纳米样品特征峰. 这些峰在单晶和多晶 SnO_2 样品上是没有的. 其中 P 峰在文献中有过报道，有人认为 P 峰是由于非晶态纳米 SnO_2 颗粒造成的[7]，还有人认为 P 峰是纳米 SnO_2 颗粒表面吸附水分子产生的[8]，也有认为 P 峰与纳米材料颗粒的小尺寸有关的表面声子峰[3,6]. 由于缺乏详细的实验，对它的起因说法不一. 事实上，不同的制备方法可以制备出不同微观结构的纳米粒子，我们的纳米 SnO_2 样品是用水热法制备而成的，样品是否为非晶纳米粒子和水分子的吸附对其拉曼光谱的影响是需要进一步验证的. 为此选用一块非晶 SnO_2 薄膜和一块激光沉积方法制备的 SnO_2 纳米线为样品，做对比实验，结果所示于图 4. 图 4 中曲线 a 为来自非晶 SnO_2 薄膜的拉曼光谱. 与图 3 中 n-1 样品的拉曼光谱(颗粒尺寸为 4 nm)相比较，纳米 SnO_2 样品中的 P_{571} 峰与在 SnO_2 非晶薄膜中在 566 cm^{-1} 处的峰位移量，特别是线宽上有很大的差别. 由半高宽的物理意义可知，拉曼谱峰中的半高宽与元激发寿命 τ 相关，从某一个振动模式的半高宽或它的展宽直接确定材料结构及其变化. 按照(1)式的讨论可知，在无序非晶结构中 L 的大小与声子波长相当，使得定量守恒定则发生松弛，即有相当大部分 $|q|\neq 0$ 声子被激发；在拉曼

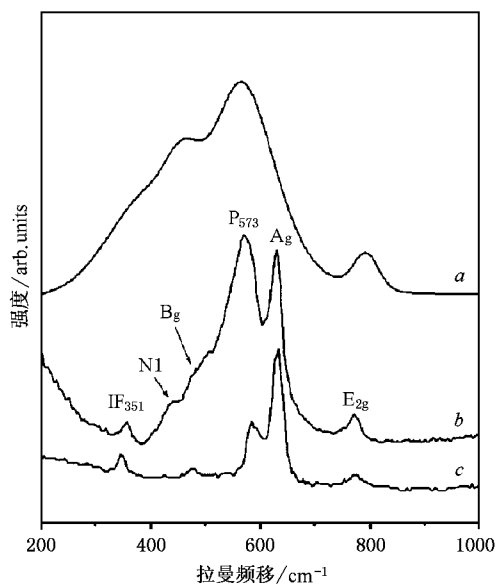

图 4 用氩离子激光器的 514.5 nm 激发的三种不同 SnO_2 材料的室温拉曼光谱；(a) 非晶态 SnO_2 薄膜，(b) 用水热法生长的颗粒尺寸为 4 nm 的纳米 SnO_2 颗粒(n-10)，(c) 用激光沉积方法生长的直径为 20 nm 的 SnO_2 纳米线

光谱中表现为某振动模式峰位,峰形分别表现为偏移,展宽或非对称化.从对各类非晶半导体材料的拉曼散射研究看出,无序非晶半导体材料中其某些拉曼振动模式的频移量从几个波数到几十个波数,这相当于结构松弛引起的能量变化为 1—5 meV[13].非晶 SnO_2 薄膜中的三个拉曼振动模式的线宽有很大的展宽和位移,均由上述原因引起的.相比之下,也表明我们用水热法制备的纳米 SnO_2 样品具有金红石结构的主要特征,但由于纳米 SnO_2 中存在大量的缺陷,空位及其大量的界面和内表面等,导致其晶格的不完整性,但它们的拉曼光谱与非晶 SnO_2 薄膜的拉曼光谱还是有本质差别的. P_{571} 是否与水的吸附有关?图 4 中曲线 C 是在真空原位下测量的用激光沉积法制备的 SnO_2 纳米线的拉曼光谱,该样品的纳米线的直径为 20 nm,在位于 577 cm^{-1} 处出现了与样品 n-1 中相似的峰,类似的实验结果也有报道[14]. 因此,来自不同样品上的实验结果可以说明用水热法制备的纳米 SnO_2 颗粒样品位于 571 cm^{-1} 的拉曼振动模式不是来自样品中的非晶成分,也不是来自样品对水分子的吸附造成的. 图 3 所示为随纳米 SnO_2 颗粒尺寸的增加,P_{571} 的散射强度也逐步减少.当颗粒尺寸达到 40 nm 时, P_{571} 峰几乎完全消失.不同颗粒直径样品中 P_{571} 的相对散射强度与位于 633 cm^{-1} 处体相振动峰的相对散射强度的比值示于图 5.根据文献给出的纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变化也插入图 5 中[15].虽然图 5 的两图纵坐标有着不同的刻度(分别为散射强度和百分比),但可以看出,插图中随晶粒尺寸的减小,表面原子数迅速增加.这是粒径小,比表面积急剧变大所致.而 I_{571}/I_{633} 的强度比在晶粒大于 15 nm 时,也是急剧下降的.两个结果反映一个共同的事实是:在平均晶粒尺寸小于 5 nm 时,比表面积所占有的百分数接近或超过晶粒体积的占有百分比,纳米材料的表面和界面特征将显现出来.因此纳米 SnO_2 颗粒尺寸在 8 nm 以下,就很容易观察到它们位于 351 cm^{-1} 的界面模式. 类似的效应已经在小颗粒硅材料的拉曼光谱中观察到.P_{571} 模式的特性很类似于在颗粒尺寸非常小的 GaP 上所观察到的表面声子的拉曼散射[16].当 GaP 样品的颗粒为 100 nm 时,其表面振动模的散射强度与它们的体横声子和纵声子的散射强度几乎相等.当颗粒尺寸减小时,其表面波的散射强度逐步超过了它们的体横声子和纵声子的

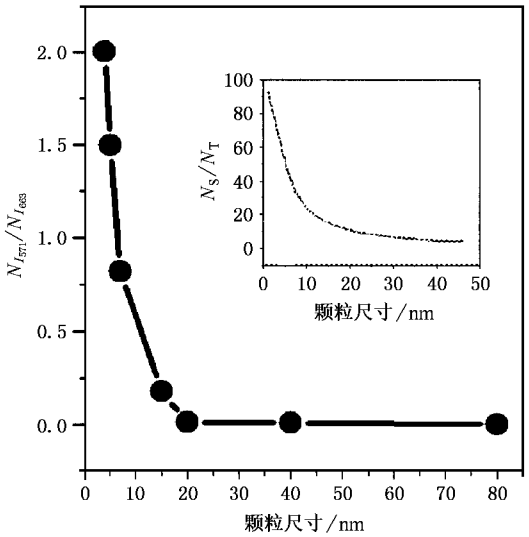

图 5　纳米 SnO_2 不同颗粒直径样品中 P_{578} 的相对散射强度与其体相振动峰 C_{633} 的相对散射强度的比值.图中插图给出了纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变化[14]

散射强度.GaP 纳米颗粒尺寸达到 20 nm 左右,表面波的散射成了其拉曼光谱的重要特征.小颗粒样品所示新的光谱特征的主要原因在于:当样品的颗粒尺寸 D 和波矢 q 的积小于或等于 1 时(例如,激发波长为 514.5 nm 的入射光,射入其折射率为 1.5 的晶体中,它的最大波矢为 $q = 3.6 \times 10^7\ m^{-1}$,晶体的颗粒尺寸约为 30 nm),波矢守恒的条件不再受限,导致一部分 $q \neq 0$ 的声子也被激发. Hayes 和 Loudon 也指出[17],这样的情况下,观察表面波的拉曼散射不再是一件困难的事,但表面波的线形与样品的形状有关.纳米 SnO_2 晶粒尺寸有系统性的减小为观察表面振动模式的散射强度和线形变化提供了一种机会.我们认为 P_{571} 的拉曼峰源于纳米 SnO_2 颗粒的表面振动模式.

纳米材料随其晶粒尺寸减少,比表面积增大,表面原子数增多及表面原子配位不饱和性导致大量的悬键和不饱和键,这就使得纳米颗粒具有高的表面活性.纳米材料高的表面活性和表面活性与气氛性气体能产生较强的相互作用,而对周围环境十分敏感,如光,热,气氛和湿度等等.了解这些气体吸附状态及其对它们对材料结构和性能的影响,对研制各种传感器是十分重要的.本研究用的纳米 SnO_2 颗粒由水热法制备而成,纳米材料的内禀特性使得它在制备过程易于与溶剂(或空气)中的水分子结合,以使表面趋于更加稳定,这就使纳米 SnO_2 表面吸水成

为可能.那么图 2 中的 N 系列的峰是否与材料表面吸水有关,我们选择对具有适当尺寸的纳米 SnO_2 颗粒做喷水对比实验.从图 2 和图 3 可以看出样品经在 500 ℃下等温退火,n-6 样品的晶粒尺寸还保持在 20 nm 左右,但其表面峰,界面峰和 N1 峰基本消失.n-6 样品经表面喷水后的拉曼光谱示于图 6,从图中可见,在喷水后的 n-6′的光谱中,P_{571} 和 IF_{351} 的

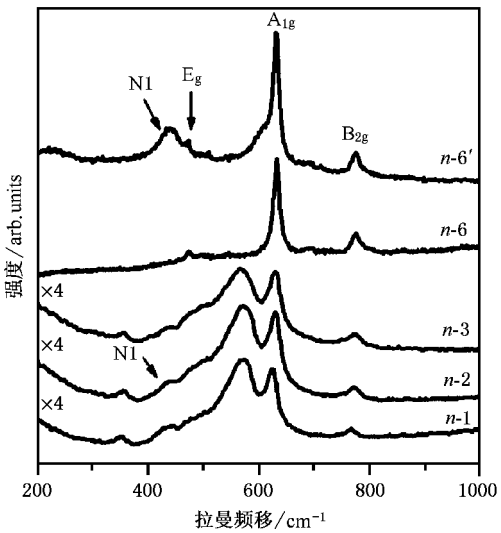

图 6 在退火温度为 500℃ 下退火的 n-6 样品的室温拉曼光谱和经表面喷水后它的拉曼光谱(n-6′).在 n-6 样品中 N1 峰基本消失,而在喷水后,N1 峰明显看见

拉曼峰并没有出现,说明它们与水分子的吸附无关,而与纳米 SnO_2 颗粒的尺寸相关联.但包括 N1 在内的 N 系列拉曼峰则重新出现.由此可以证明纳米 SnO_2 颗粒中的 N 系列的拉曼峰与水分子在其表面的吸附有关,其中 N1 峰是由水分子在纳米 SnO_2 颗粒表面的受抑平动(frustrated translations)产生的.对于固体材料表面吸附水分子的研究表明:固体表面吸水分为两种状态,一种是分子型吸附即水分子通过库仑等作用力吸附在表面,一种是离解型吸附即水分子分解为氢和氢氧根,通过价键结合的方式吸附在固体表面.对于 SnO_2 表面吸附结构为:1) 水分子吸附 Sn 离子上,2) H 原子吸附在桥键氧原子上,同时与其他桥键氧原子形成氢健结构,3) OH 基团吸附在 Sn 离子上.从图 2 可知,N2 和 N3 峰强随纳米 SnO_2 退火温度增大而减小,但是始终存在于所有尺寸 SnO_2 的拉曼光谱中,说明引起 N2 和 N3 峰的结构比较稳定,因此将 N2 峰归为由 b 结构中的氢氧基团的剪切振动,N3 峰归为 b 结构中氢氧基团的伸缩振动是有道理的.而对于 N4 峰,随材料退火温度升高而逐渐在拉曼谱中消失,说明引起 N4 振动的结构不稳定,将 N4 归为 c 结构中氢氧基团的伸缩振动,退火温度升高很容易使 c 结构中的氢氧基团从材料表面解吸附.我们的实验结果也证实了 Goniakowski 等人用 TDS 和 UPS 实验方法对 SnO_2 表面存在水分子的研究[18].

纳米 SnO_2 随退火温度变化的荧光谱也是纳米 SnO_2 颗粒表面吸附水分子的有力证明.在很多材料中(例如多孔硅)也发现过通过喷水而产生荧光现象[13,14].SnO_2 是宽禁带半导体,直接带隙为 3.89 eV,间接带隙为 2.62 和 2.90 eV,因此在可见光范围内很难观测到荧光.由于小尺寸的纳米 SnO_2 表面由于吸附水分子和氢氧基团,在禁带中形成悬键带或杂质带,同时量子尺寸效应导致间接带隙跃迁概率增加,因而使产生荧光的可能.随退火温度升高,吸附的 OH 基团很容易从 SnO_2 表面解吸附,致使纳米 SnO_2 的荧光峰强逐渐变小.当纳米 SnO_2 颗粒尺寸达到临界状态,原子开始重排,大部分水分子和 OH 基团被解吸附,纳米 SnO_2 的荧光峰也相应的消失.

4. 结 论

在室温下我们系统测量了晶粒尺度在 4—80 nm 的纳米 SnO_2 颗粒的拉曼和荧光光谱.除了 SnO_2 本征拉曼振动峰外,还有几个新的拉曼振动模式和位于 700 nm 左右的一个发光很强而且峰宽很大的荧光峰被观察到.我们的结果所示当纳米颗粒尺寸减小时,纳米 SnO_2 颗粒的体相拉曼峰的特征变弱,而由缺陷,表面和颗粒尺寸相关引起的效应呈强势.晶粒尺寸在 20 纳米左右是引起体相与尺寸效应拉曼光谱变化的临界尺寸.晶粒尺寸在 20 nm 以下,体相拉曼峰宽化,同时峰位发生移动,并且出现位于 571 cm^{-1} 的表面振动峰,位于 351 cm^{-1} 处的界面峰和与表面吸附水分子及氢氧基团的 N 系列拉曼峰是纳米 SnO_2 颗粒的主要特征.这些信息反映了纳米颗粒的微结构变化和颗粒尺寸和表面效应以及它们之间的相互作用信息.

[1] Zhu X, Brringer R and Gleiter H 1987 *Phys. Rev.* B **35** 85
[2] Schaefer H E, Wurschum R and Birringer R 1988 *Phys. Rev.* B **38** 545
[3] Siu G G, Stokes M J and Liu Y L 1999 *Phys. Rev.* B **59** 3173
[4] Wang Y H, Ma J, Ji F *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1731 (in Chinese) [王玉恒、马　瑾、计　峰等 2005 物理学报 **54** 1731]
[5] Hao X T, Ma J, Xu X G *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 351 (in Chinese) [郝晓涛、马　瑾、徐现刚等 2002 物理学报 **51** 351]
[6] Zuo J, Xu C Y, Liu X M, Wang C S, Wang C Y, Hu Y and Qian Y T 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 835
[7] Yu K N, Xiong Y H, Liu Y L and Xiong C S 1995 *Phys. Rev.* B **49** 819
[8] Ristic M, Ivanda M, Popovic S and Music S 2002 *J. Non-Crystalline Solids* **303** 270
[9] Hirata T, Ishioka K, Kitajima M and Doi H 1996 *Phys. Rev.* B **53** 8442
[10] Nemanich R J, Solin S A and Martin R M, 1981 *Phys. Rev.* B **23** 6348
[11] Jiang Y J, Liao L J and Chen G, 1989 *Phys. Stat. Sol.* B **156** 145
[12] Richter H, Pwang Z and Ley L, 1981 *Solid State Communi.* **39** 625
[13] Maechling C R, Kliner D A V and Kleneman D, 1993 *Appl. Spectrosc.* **47** 167
[14] Wang W Z, Xu C K, Wang G H, Liu Y K and Zheng C L 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2740
[15] Feng D, Wang Y N, and Qiu D R 1964 *Metal Physics* (Science Publishing House, Beijing, p408
[16] Otaguro W S, Wiener-Avnear E, Porto S P and Smit J, 1972 *Phys. Rev.* B **6** 3100
[17] Hayes W and Loudon R 1978 *Scattering of Light by* Crystals (Wiley, New York, 1978).
[18] Goniakowski J and Gillan M J, 1996 *Surface Science* **350** 145

Raman study of SnO_2 nanograins under different annealing temperature*

Ding Shuo[1)]　Liu Yu-Long[1)†]　G. G. Siu[2)]

[1)] (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*)

[2)] (*Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China*)

(Received 1 March 2005; revised manuscript received 22 March 2005)

Abstract

SnO_2 nano-crystalline grains with sizes in the range of 4—80 nm are systematically investigated using Raman spectroscopy. Besides SnO_2 fundamental-frequency modes, a few weak Raman modes and a very strong and broad photoluminescence peak at about 700 nm can be observed. Our results show that bulk properties of nano-SnO_2 diminish but the defect-, surface-, and size-related features display as grain size decreases. A critical size that divides respective predominance is determined to be about 20 nm. Bulk spectra with spectroscopic line broadening and position shifting, a surface mode and interface mode around 571 cm^{-1} and 351 cm^{-1}, as well as the O-H vibration modes of the water molecules in SnO_2 nanograins are characteristics of Raman spectra of nano-SnO_2 with grain size below 20 nm. They are related to the microstructure change of the nanograins, i.e. they reflect the change of grain size, surface, and the interaction between nanograins.

Keywords: SnO_2 nanograins, Raman spectroscopy, Fluorescence, Adsorbed water molecular

PACC: 7830, 6855, 8120Q, 7865

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB713803).

† E-mail: ylliu@aphy.iphy.ac.cn