

表面包覆硬脂酸的纳米 SnO₂ 的 XRD、ESR、FTIR 光谱特征*

吴晓春 邹炳锁 张桂兰 汤国庆 余保龙 陈文驹

(南开大学 现代光学所 天津 300071)

郭虎森 刘月亭

(南开大学中心实验室 天津 300071)

摘要 本文测定了表面包覆有硬脂酸的纳米 SnO₂ 样品的 XRD、ESR 和 FTIR 光谱. 通过测定进一步证实该体系有机溶胶出现的表观光吸收带隙红移(与量子尺寸效应的结果相反)和室温下较强的光致发光是源于局部界面结构振荡形成的一种亚稳极化子态造成的, 进一步揭示了纳米尺度下表面状态对纳米材料性质的显著影响.

PACC: 7800, 7138, 6170B

1 引言

半导体纳米材料因其特定的小尺寸带来的能级量子化和增大的表面积引起的界面效应导致材料出现了一系列的新的特性, 因而在近几年倍受瞩目^[1]. 一方面, 随着颗粒粒径减小, 其电子结构将从体相连续的能带结构向准分立的类分子的能级结构过渡, 最低量子化能级蓝移; 在光谱上表现为吸收带边蓝移和出现一些分立的吸收结构(量子尺寸效应)^[2]. 另一方面, 颗粒的表面积将增大, 界面活性提高, 因此界面结构和界面介质也将会对纳米材料的光学性质产生显著影响^[3,4]. 我们采用微乳液法制备了表面包覆有硬脂酸的纳米 SnO₂ 有机溶胶, 测试了其可见吸收和荧光光谱, 发现其出现表观光吸收带隙红移和室温下较强的光致发光^[5]. 为了更进一步弄清这种变化的原因, 我们将样品蒸干, 测试了其 X 射线衍射(XRD)、电子自旋共振(ESR)和傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR).

2 实验

2.1 样品制备

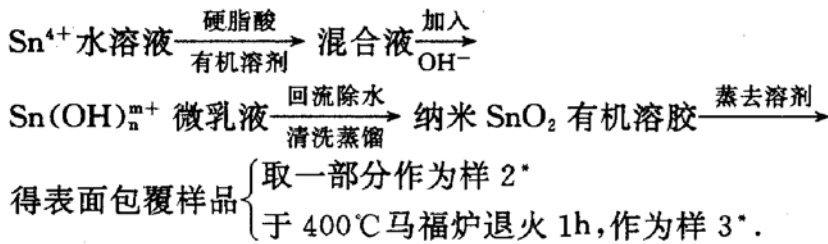
所用试剂皆为分析纯, 蒸馏水为二次蒸馏水. 采用微乳液法制样, 用此法获得的纳米有

* 国家自然科学基金和天津市青年科学基金资助项目

吴晓春 女, 1969 年生, 博士研究生, 从事半导体纳米材料的合成、结构和光学性质等方面的研究
1994 年 12 月 12 日收到初稿, 1995 年 2 月 22 日收到修改稿

机溶胶体系稳定性好,且颗粒粒度分布均匀.

表面包覆有硬脂酸的纳米 SnO₂ 有机溶胶制备的流程图如下:



2.2 实验仪器

X 射线衍射分析是在理学 D/MAX-RA 转靶 X 射线衍射仪上完成, CuK_α 为辐射源. 电子自旋共振 (ESR) 是在 Burcher 200D-SRC 顺磁共振波谱仪上完成; XPS 测量是在 Perkin Elmer PHI 5300 型 ESCA 系统上完成; 傅里叶变换红外吸收光谱 (FTIR) 是在 Nicolet NX-240 FT 红外光谱仪上完成. 波数精度为 0.1cm⁻¹, 中红外采用 KBr 压片, 因为 SnO₂ 在高于 900cm⁻¹ 以上无振动吸收, 故只测量波数低于 900cm⁻¹ 的波段; 远红外采用石蜡油涂层. 中、远红外光谱的吸收强度经计算机归一化后合并为一张图输出. 以上所有测试均在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 中曲线 a、b、c 分别为样 1[#]、2[#]、3[#] 的 X 射线衍射图. 根据 JCPDS 卡片可知, 图 1a 为单斜硬脂酸, 其主要衍射峰位于 5°~24° 之间; 而体相四角金红石型 SnO₂ 的三个主要衍射峰的 2θ 角分别位于 27°、33.9°、51.6° 处, 此外在 2θ 角位于 60°~70° 之间还有一系列小的衍射峰^[6]. 因此表面包覆物硬脂酸的主要衍射峰和 SnO₂ 的主要衍射峰是可以区分开的.

图 1b 在 2θ 角小于 24° 以前的衍射峰为硬脂酸的, 但其各主要衍射峰的强度与图 1a 相比发生了较大变化, 这可能是其与纳米材料相互用引起晶体结构部分扭曲. 在对应于体相 SnO₂ 三个主衍射峰被大大展宽, 在 60°~70° 之间的一系列小峰也被展宽成一大宽峰, 这种展宽可能来自于晶粒尺寸的减小, 无序的晶界结构及晶粒结构中的大量缺陷. 若衍射峰的宽化仅是由晶粒尺寸的减小引起的, 则由衍射峰的宽化, 可以通过 Scherrer 公式求得晶粒的尺寸:

$$D_{hkl} = R \cdot \lambda \beta \cdot \cos \theta \quad (1)$$

式中 D_{hkl} 为垂直于 (hkl) 面方向的晶粒大小; λ 为 X 射线波长 (0.15405nm); β 为微晶细化引起的峰

宽化; θ 为衍射峰的 Bragg 角; R 为与 β 定义有关的常数 (β 若用积分宽度, 则 $R=1$; β 若用

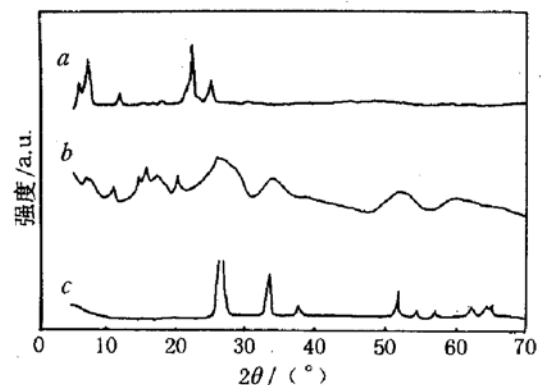


图 1 纳米 SnO₂ 的 X 射线衍射图

- a 硬脂酸 (样 1[#]);
b 表面包覆有硬脂酸的纳米 SnO₂ 膜 (样 2[#]);
c 样 2[#] 于 400°C 马福炉退火 1h (样 3[#]).

半高宽, 则 $R=0.9$). 扣除了仪器宽度后, 以硅为基准, 测得样 2# 的平均晶粒尺寸为 2nm; 而用透射电镜测得样 2# 平均颗粒尺寸为 5nm. 这种差别源于在样 2# 中还存在着大量无定形的纳米结构, 由 Scherrer 公式求出的只是纳米微粒中结晶部分晶粒的大小, 而微粒中无序结构则不能由此公式求出. 从另一个角度来看, 若衍射峰的宽化除了晶粒尺寸的减小以外, 还包含其它因素. 如无序的晶界结构和微粒中存在的大量缺陷等, 造成宽化的话, 显然, 由 Scherrer 公式计算的结果会小于实际的微粒尺寸. 因此从 XRD 谱可以看出, 样 2# 的结晶部分仍为四角金红石结构, 但微粒中还存在着大量无序结构. 图 1c(样 3#) 为样 2# 经过退火处理的衍射图, 与体相 SnO_2 很接近, 说明微粒经高温处理后, 晶粒长大, 结晶性变好, 无序结构和缺陷结构大大减少; 另一方面硬脂酸的衍射峰未出现说明已完全烧掉.

3.2 ESR 光谱

图 2 为纳米 SnO_2 的 ESR 光谱. 采用锰标校正磁场, 有

$$g_x = \frac{g_1(1-K)}{1-K(g_1/g_2)} \quad (2)$$

其中 $K = \Delta H_1 / \Delta H_2 = (H_1 - H_x) / (H_2 - H_x)$;

$g_1 = 1.981$, $g_2 = 2.034$.

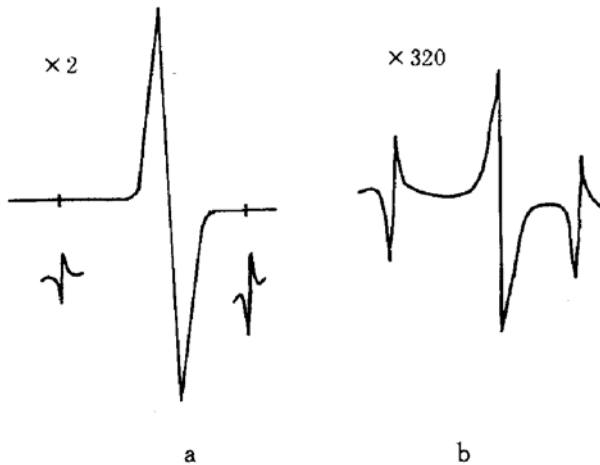


图 2 硬脂酸-纳米 SnO_2 的 ESR 光谱
a 样 2#, b 样 3# (二者测样量相同)
(微波频率 9.3 GHz 微波功率 1mW
调制频率 100kHz 调制幅度 2×10^{-4} T).

根据谱图中数据求出 K , 代入(2)式可求出样品的 g 值. 样 2# 和样 3# 的 g 值均为 2.011, 该值和氧阴离子自由基的 g 值接近, 可能为微粒中的氧空位所致. 从形貌上看, 样 2# 和样 3# 的 ESR 谱很相似, g 值也一样, 说明二者是同一类型的阴离子空位. 二者测样量一样, 但信号强度相差很大, 说明二者阴离子空位的浓度相差较大. 这可以从样品的制备过程中反应物的配比进一步得到确证, 在反应过程中, Sn^{4+} 和 OH^- 的用量之比为 1:2 (若按反应计量, 应为 1:4), 以生成带正电荷的微粒使阴离子表面活性剂易于吸附

其上形成稳定的纳米微粒, 因此样品中存在着非计量比造成的大量氧空位. 它们大多位于纳米微粒的表面, 并被界面包覆的表面活性剂形成的界面偶极场所稳定. 经过 400°C 灼烧 1h 后, 一方面去掉了界面包覆剂; 另一方面在高温下空气中的氧又使 SnO_2 较充分氧化和长大, 同时高温也使样品的结晶状况变好, 大大减少了界面氧空位和表面缺陷态的数量. 为了进一步证明样品的非计量比, 我们对样 2# 和样 3# 作了 XPS 测量, 通过 $[\text{O}1s]/[\text{Sn}3d^{5/2}]$ 的峰面积之比求出二者含量. 样 2# 和样 3# 的 $[\text{O}1s]/[\text{Sn}3d^{5/2}]$ 的峰面积之比分别为 52/48 和 63/37, 相当于 $[\text{Sn}]/[\text{O}]$ 之比为 1/1.1 和 1/1.7. 因此样 2# 的氧非计量比样 3# 大得多. 故在相同测试量下, 样 3# 的 ESR 信号较样 2# 小得多, 从上面的分析我们可以看出由于反应过程中的非计量比, 使纳米 SnO_2 的表面存在着大量被界面偶极场稳定的氧空位, 电子受陷在这些氧空位中形成顺磁中心, 从而在 ESR 光谱上表现出来.

3.3 傅里叶变换红外透射谱

图 3 为样 2[#]、样 3[#] 的傅里叶变换红外透射谱. 从图中可以看出, 样 2[#], 样 3[#] 的整体形貌及各峰的相对位置都差不多, 但样 3[#] 的基线较平, 不存在背景吸收带; 而样 2[#] 中则存在着一个从高频向低频吸收强度逐渐减小的红外背景吸收带. 受此背景吸收带的影响叠加于其上的各振动模式的吸收强度、振动频率、峰宽与样 3[#] 相比也发生相应变化.

对体相材料而言, 界面的影响可以忽略; 但对纳米材料而言, 界面结构在整体结构中所占的比例较大, 其影响则不能忽略, 在某些情况下甚至起主导作用, 这正是样 2[#] 中的情形. 样 2[#] 中的从高频向低频吸收强度逐渐减小的红外背景吸收带来源于样 2[#] 无序的界面结构和界面组分振荡. S. Pnevmatikos^[7] 等指出材料局部晶胞结构参数的振荡产生的软原子势在无序体系中将具有强的非谐性, 它具有增加的归一化极化率, 表现为声子和电子相互作用的增强. 当这种作用达到一定程度, 在体系中将形成一种长寿命的亚稳极化子态, 其在红外光谱上表现为红外背景吸收带. 该红外吸收带的强度反映了体系中电子、声子耦合的强弱. 在体相 SnO₂ 中高频声子与电子的耦合系数大, 低频声子与电子的耦合系数小, 因此该红外背景吸收带的吸收强度表现为从高频到低频逐渐减小的趋势. 通过样 2[#] 的 XRD 和 ESR 分析可知, 在样 2[#] 的界面上存在着大量处于无定形状态的氧空位, 表现为界面软原子势; 这个界面软原子势呈现增强的电子、声子耦合作用, 该作用又被界面包覆的阴离子表面活性剂界面耦极场进一步加强, 达到一定程度形成一种亚稳极化子态. 这种亚稳极化子态会导致电子态的塌陷——电子吸收光谱吸收带边的红移和室温下较稳定的状态导致较强的发光.

综上所述, 我们通过 XRD, ESR 和 FTIR 光谱进一步确证了界面包覆纳米 SnO₂ 表现出的异常光谱特征源于其界面结构振荡形成的一种亚稳极化子态所呈现出来的特征. 以上实验进一步说明了在纳米尺度下界面结构和界面介质会对其性质产生显著影响.

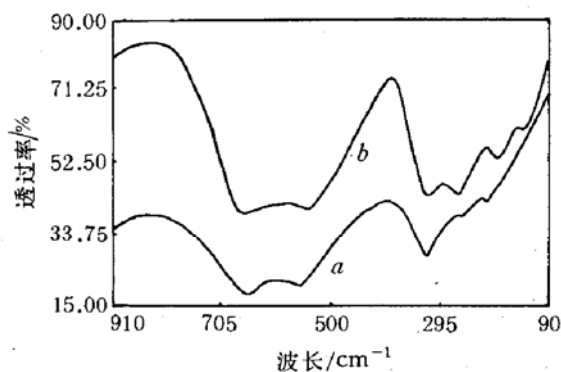


图 3 纳米 SnO₂ 的傅里叶变换红外透射谱
a 样 2[#], b 样 3[#], 二者取相同浓度.

参 考 文 献

- [1] H. Weller, Adv. Mater., 1993, 5: 88.
- [2] R. Rossetti, R. Hull, J. M. Jibson, L. E. Brus, J. Chem. Phys., 1985, 82:552.
- [3] Y. Wang, N. Herron, J. Phys. Chem., 1987, 91:5005.
- [4] M. T. Nenadovic, M. I. Comur, V. Vasic, et al., J. Phys. Chem., 1990, 94:6390.
- [5] 余保龙, 吴晓春, 邹炳锁, 等, 物理学报, 1995, 44(4):660.
- [6] 张道元, 王大志, 王根苗, 等, 物理学报, 1991, 40:844.
- [7] S. Pnevmatikos, O. Yanovitskii, T. Friggis and E. N. Economou, Phys. Rev. Lett., 1992, 68:2370.

XRD、ESR、FTIR、Spectral Characteristics of Nanometer-Sized SnO₂ Capped by Surfactants

Wu Xiaochun, Zou Bingsuo, Zhang Guilan, Tang Guoqing,
Yu Baolong and Chen Wenju

(Modern Institute of Optics, Nankai University, Tianjing 300071)

Guo Husen and Liu Yueting

(The Central Laboratory of Nankai University, Tianjin 300071)

Received 22 December 1994, revised manuscript received 22 February 1995

Abstract The spectral characteristics of nanometer-sized SnO₂ capped by surfactants are measured by using XRD、ESR、FTIR techniques. The experimental results justify that the change of absorption and luminescence spectra of system come from the formation of a kind of interfacial polariton state.

PACC: 7800, 7138, 6170B