

SnO₂ 纳米棒阵列的制备及光学、场发射性能研究

姬晓旭, 宋海珍, 王爱华, 王 丽

(南阳师范学院 物理与电子工程学院, 河南 南阳 473061)

摘 要: 采用简单的一步水热法直接在不锈钢基底上制备了不同形貌的 SnO₂ 纳米棒阵列。利用 X 射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、分光光度计、场发射装置对材料的结构、形貌、光致发光光谱和场发射特性进行了表征。XRD 结果表明不锈钢基底上制备的样品为四方晶系金红石结构。SEM 和 TEM 结果表明不同的反应条件下能够在基底上大面积的垂直生长单晶 SnO₂ 纳米棒阵列, 但是形貌和尺寸发生了改变(A: 针尖状, B: 铅笔状)。室温下的光致发光光谱(PL)表明两种样品在 367、392、419 nm 处分别存在较强的发射峰, 并且紫外光峰强与可见光峰强比值较大, 说明样品的结晶质量较好。场发射测试结果表明: 两种样品的场发射都是通过电子隧道效应进行的, 且样品 A 的场发射性能优于样品 B。

关键词: SnO₂ 纳米棒阵列; 光致发光; 场发射

中图分类号: O469; O78 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)08-2552-04

Synthesis and optical field-emission property of SnO₂ nanorod arrays

Ji Xiaoxu, Song Haizhen, Wang Aihua, Wang Li

(School of Physics and Electronic Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China)

Abstract: Different morphology SnO₂ nanorod array were directly synthesized on stainless steel substrate by simple one-pot hydrothermal method. The structure, morphology, photoluminescence and field emission of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), spectrophotometer and field emission testing device. XRD result indicated that samples on substrate belonged to tetragonal rutile structure. SEM and TEM results showed that large-area SnO₂ nanorods grown vertically on the substrate with single crystal structure were obtained, but the size and morphology of nanorods changed with the reaction condition (A: needle-like, B: pencil-like). The room temperature photoluminescence spectrum (PL) showed that three strong emissions peak appear at 367 nm, 392 nm, 419 nm respectively and the ratio of the UV emission peak to the visible emission peak was large, indicating the high crystallization quality. The field emission test results showed the field emission of two samples conduct through the electronic tunnel effect and the field emission performance of sample A was better than sample B.

Key words: SnO₂ nanorod array; photoluminescence spectrum; field emission

收稿日期: 2013-12-19; 修订日期: 2014-01-20

基金项目: 河南省自然科学基金项目(122300410214, 132300410290, 132102210048); 南阳师范学院专项项目(ZX2011007)

作者简介: 姬晓旭(1980-), 女, 讲师, 博士, 主要从事半导体氧化物纳米材料方面的研究。Email: xxji2010@163.com

0 引言

由于纳米材料的表面效应和量子尺寸效应使其具有同种材质的宏观大块物体不具备的新的光学性质,如单晶硅纳米结构的良好的光学性能^[1-2]。SnO₂ 是一种稳定的宽带隙半导体材料 ($E_g=3.6$ eV), 由于 SnO₂ 具有高的激子束缚能、低电阻率和高可见光透过率,使其广泛应用于透明导电玻璃^[3]、气体传感器^[4]、太阳能电池^[5]、及锂电池^[6]等领域。一维 SnO₂ 纳米结构由于具有良好的光学、电学和化学特性在光电子器件、场发射器件、太阳能电池、锂离子电池和气敏传感器等众多研究领域具有广阔的应用前景。不同形貌的一维 SnO₂ 纳米结构已有报道,如纳米棒、纳米线、纳米带和纳米管等,这些一维 SnO₂ 结构的合成手段主要有高温气相生长、微乳法、热蒸发和模板法等,但是这些制备方法通常需要的实验条件比较苛刻,而水热法由于条件简单和反应容易控制的优点,化学反应的过程中系统的物理化学参数,如温度、碱度、表面活性剂和反应时间都能改变和控制晶体成核和生长过程中的动力学和热动力学,是制备纳米材料有效方法。到目前为止,直接用简单的水热法在基底上生长 SnO₂ 纳米棒阵列的研究较少。同时由于 SnO₂ 纳米材料在光电器件中的潜在应用,其发光特性也是研究的热点。鉴于此,文中利用简单的一步水热法在不锈钢基底上直接生长了 SnO₂ 纳米棒阵列并测试了其光致发光性能和场发射特性。

1 实验

在不锈钢基底上直接生长 SnO₂ 纳米棒阵列的实验过程:将 0.7g SnCl₄·5H₂O 和 1.4g NaOH(A), 0.7g SnCl₄·5H₂O 和 1.0g NaOH(B)分别溶解在 80 ml 乙醇和蒸馏水的混合溶液中。15 min 磁力搅拌后混合溶液由乳白色变为透明,将混合溶液转入 100 ml 容积的聚四氟乙烯内胆的高压釜里,同时将不锈钢紧紧贴着内胆壁垂直放入。将密封后的高压釜放置在电热恒温鼓风干燥箱中加热至 180 °C 连续反应 24 h,然后自然冷却至室温。取出金属片用蒸馏水和酒精冲洗数次 60 °C 烘干待用。

用 Y-2000 型 X 射线衍射仪对样品进行了结构分析。样品的形貌和尺寸用 JEOL_6700F 型扫描电子

显微镜分析。用 JEM-2010FEF 型高分辨透射电子显微镜对样品的形貌和结构做了进一步测试,并且对其进行了选区电子衍射分析和高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析。用 JY-Labram 分光计测量了样品的光致发光谱。光致发光谱测试仪 (Hitachi F-4500 型) 测试了样品的场发射性能。

2 结果与讨论

实验中经过水热反应后,原本光亮的金属基底表面被一层米白色的物质均匀覆盖,用 XRD 对样品的结构进行了表征。图 1 为合成两种样品的 XRD 图片,除了不锈钢基底的几个峰外(用 * 标记),其余衍射峰的位置分别在 2θ 值为 26.611°, 33.893°, 57.820°, 64.719°, 它们所对应的晶面指数分别为 (110), (101), (002) 和 (112), 标定为金红石结构的 SnO₂ (JCPDS No. 41-1445), 从图谱可以观察到衍射峰的强度较高,并且峰窄而尖,同时 XRD 图谱中没有其他的峰存在,说明制备的样品为纯净的 SnO₂ 单晶。由 Bragg 公式,得出:

$$2d\sin\theta=\lambda$$

式中: λ 为入射 X 射线的波长 ($\lambda=0.15418$ nm); d 为相应的晶面间距; θ 为入射 X 射线与晶面的夹角,经过计算得到样品的晶格常数 $a=0.4739$ nm, $c=0.3187$ nm, 与标准的晶格常数 ($a=0.4737$ nm, $c=0.3185$ nm) 非常接近,说明制得的纳米棒具有四方金红石结构。

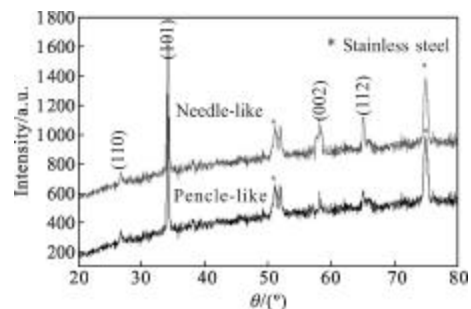


图 1 不锈钢基底上不同形貌 SnO₂ 纳米棒阵列的 XRD 分析
Fig.1 XRD pattern of different morphology SnO₂ nanorod array on stainless steel

为了探究样品的形貌笔者对样品进行了扫描电镜和透射电镜测试,如图 2 所示。图(a)和(b)分别是 A 样品和 B 样品的低倍 SEM 照片,可以看到在基底上大面积生成了均匀垂直生长的 SnO₂ 纳米棒阵列。

由插图中放大的 SEM 照片可以看到生成的样品 A 和 B 都有尖尖的顶端。为了进一步研究 SnO_2 纳米棒的结构和尺寸,对样品做了 TEM 测试。图(c)和(d)是样品 A 和 B 的低倍透射电镜照片,由图(c)观察到样品 A 的形貌是针状的、长度大约为 1 μm 左右,根部较粗,但是沿着生长方向纳米棒的直径越来越小,尖端直径大约 20 nm。插图中电子衍射图案可以得出针状 SnO_2 纳米棒为单晶结构,与 XRD 结果一致。由图(d)观察到样品 B 形貌为铅笔状,沿着生长方向棒的直径几乎不变,约为 100 nm,长度大约为 700 nm,但在顶端处为尖顶状,由 HRTEM 看到晶面间距为 0.260 nm,与 SnO_2 的(101)晶面符合。

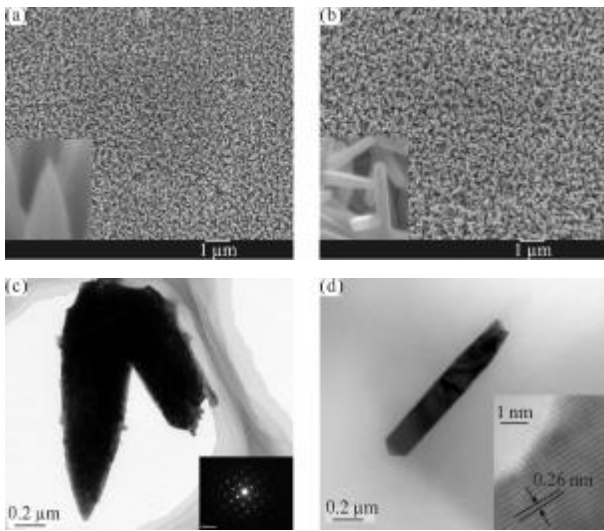


图 2 不同形貌 SnO_2 纳米棒阵列的 SEM 和 TEM 照片

Fig.2 SEM and TEM images of different morphology SnO_2 nanorod arrays

为了研究制备样品的发光性能,实验测试了其光致发光特性。图 3 是两种 SnO_2 纳米棒阵列的光致发光光谱,采用 325 nm 的激发波长激发。从图中可以看到两种样品都呈现比较宽的发光带(360~530 nm),由紫外光发射和可见光发射组成。有 3 个较强的发射峰和两个相对弱的发射峰,3 个强的发射峰分别在 367、392、419 nm 处,在 486 和 526 nm 处分别有一个弱发射峰,这些发射峰的能量都小于带隙能量,说明发光不是源于本征激发。尽管 SnO_2 纳米材料的光致发光机制目前不是很明确还有争论,但近期大量的文献研究报道了 SnO_2 纳米材料的宽带发光特性和多发射峰的发光现象,认为不同的发射峰位发光的原因不同,主要归因于表面缺陷和氧空位等。在

367、392 nm 处的发射峰由于不受氧空位浓度影响归因于结构缺陷和发光中心引起的发光^[7];在 419 nm 处的发射峰可能由缺陷或者是氧空位引起的^[8-9];在 486 nm 和 526 nm 处的发射峰归因于氧缺陷^[10]。通过对比发现:两种样品的紫外光峰强与可见光峰强比值都比较大,说明样品的结晶质量较好,并且样品 A 的发光强度要优于样品 B。

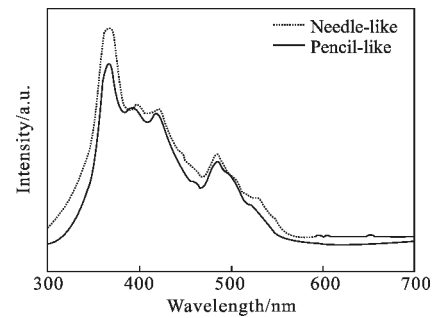


图 3 不同形貌 SnO_2 纳米棒阵列的光致发光谱

Fig.3 PL spectra of different morphology SnO_2 nanorod array

对 A 和 B 两个样品进行了场发射性能测试,研究形貌对纳米氧化锡场发射性能的影响,结果如图 4 所示。当阴阳极之间发射的电流密度 $J=1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的场强为开启场强,当 $J=1 \text{mA}/\text{cm}^2$ 时的场强为阈值场强,开启场强等于开启电压与阴阳极之间距离的比值,阈值场强等于阈值电压与阴阳极之间距离的比值,开启场强和阈值场强越小,表明材料的场发射性能越好。从图 4(a)曲线可以看出,两种样品的场发射都是通过电子隧道效应进行的。样品 A 的开启电压为 1.1 V/ μm ,B 的开启电压为 1.3 V/ μm ;样品 A 的阈值场强为 1.8 V/ μm ,样品 B 的阈值场强为 2.2 V/ μm 。对比两种样品的开启场强和阈值场强可以看出 A 样品的电子发射能力要强于样品 B。场发射的性能的好坏决定因素较多,纳米结构的形貌、长径比、密度等都会影响场发射的结果。因为针状的纳米棒沿生长方向直径减小,所以相对稀疏,产生的屏蔽效应相对弱,并且其顶端又尖又细的形貌对场发射效应极为有利。相比较而言,铅笔状纳米棒沿生长方向直径不变,仅仅顶端处形成一个尖顶,所以样品 A 的场发射性能优于 B。由图 4(b)可以观察到,样品 A 和 B 的 F-N 曲线都表现出近似线性关系,表明样品的场发射都遵循传统的 F-N 理论,样品 A 的斜率小,场发射性能优越。

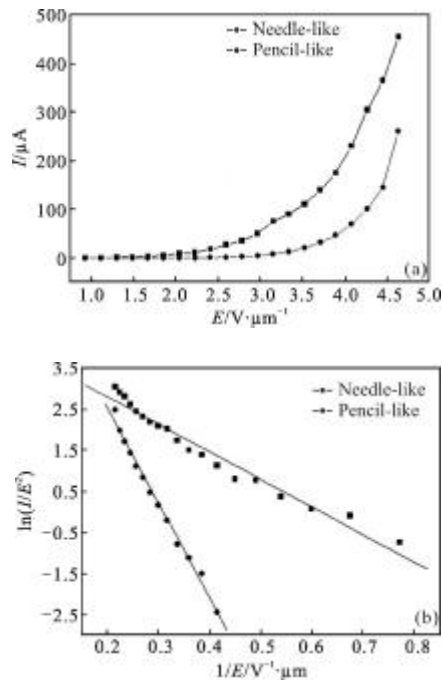


图 4 不同形貌的 SnO₂ 纳米棒阵列的场发射特性曲线
Fig.4 Field emission curves of different morphology SnO₂ nanorod array

3 结论

采用简单的一步水热法在不锈钢基底上制备了两种不同的 SnO₂ 纳米棒阵列, 并对其结构和形貌进行了表征。XRD、SEM 和 TEM 的结果表明此种方法能够制备大面积均匀生长的单晶 SnO₂ 纳米棒阵列结构。PL 谱表明两种样品在 360~530 nm 之间都有多个发光峰出现, 367、392 和 419 nm 处的发光峰归因于结构缺陷, 486 nm 和 526 nm 处的发光峰是由与氧相关的缺陷引起的, 并且样品 A 的光谱强度有所增强。对比两种样品的场发射性能发现针尖状纳米棒的开启场强、阈值场强和发光均匀性都优于铅笔状纳米棒。该实验的制备方法简单、廉价、容易控制, 因此这种方法也可尝试推广到其它半导体氧化物阵列的制备同时直接生长在金属基底上的半导体氧化物纳米结构也可以尝试直接作为工作电极进一步进行电化学等性能的测试。

参考文献:

[1] Chen Zhili, Liu Weiguo. Surface topography and optical

properties of monocrystalline silicon induced by low energy different ion beam parameters [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(9): 2491-2495. (in Chinese)

陈智利, 刘卫国. 不同离子束参数诱导单晶硅纳米微结构与光学性能[J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(9): 2491-2495.

[2] Liu Xiaomin, Li Sugui, Gong Qiaoxia, et al. Affect of porous silicon film on transmission characteristics of p-type monocrystalline silicon in terahertz band [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(5): 1237-1240. (in Chinese)

刘晓旻, 李苏鬼, 弓巧侠, 等. 多孔硅薄膜对 P 型单晶硅太赫兹波段透射特性的影响 [J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(5): 1237-1240.

[3] Seo Y J, Kim G W, Sung C H, et al. Characterization of transparent and conductive electrodes of Nb-doped SnO₂ thin film by pulsed laser deposition [J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(3): 310-313.

[4] Yu Q Q, Wang K, Luan C H, et al. A dual-functional highly responsive gas sensor fabricated from SnO₂ porous [J]. *Sensors and Actuator B*, 2011, 159(1): 271-276.

[5] Kim Y S, Yu B, Kim D Y, et al. A hybridized electron-selective layer Sb-doped SnO₂ nanowires for efficient inverted polymer solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(10): 2874-2879.

[6] Courtel F M, Baranova E A, Abulebdeh Y, et al. In situ polyol-assisted synthesis of Nano-SnO₂/carbon composite materials as anodes for lithiumion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(8): 2355-2361.

[7] Jeong J, Choi S P, Chang C I, et al. Photoluminescence properties of SnO₂ thin films grown by thermal CVD [J]. *Solid State Communications*, 2003, 127(9-10): 595-597.

[8] Gu F, Wang S F, IAI M K, et al. Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(24): 8119-9123.

[9] He Y C, Wu J Y, Lin Y R, et al. Low-temperature growth and blue luminescence of SnO₂ nanoblades [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(4): 043115.

[10] Ding J, Yan X, Li J, et al. Enhancement of field emission and photoluminescence properties of graphene-SnO₂ composite nanostructures [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2011, 3(11): 4299-4305.