

ZnO/Zn₂SnO₄ 纳米电缆结构表征与发光特性

周茹莉, 孔向阳

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 汽车动力电池材料研究所, 上海 200240)

摘 要: ZnO、Zn₂SnO₄ 均为直接带隙宽禁带氧化物半导体, 是优异的功能材料. 以 ZnO、SnO₂ 为原料, 通过共热蒸发法, 合成了 ZnO/Zn₂SnO₄ 纳米电缆结构. 该纳米电缆结构为以 ZnO 为芯, Zn₂SnO₄ 为鞘, 直径为 50~100nm, 长度可达上百微米. 通过 TEM 分析手段, 发现该纳米电缆结构中, ZnO 的生长方向为<0001>方向, ZnO 芯与 Zn₂SnO₄ 鞘之间形成晶格外延关系. 室温下光致发光谱结果显示, 该纳米电缆结构在紫外区域(380.58nm 附近处)存在很强的带边发光, 而在可见光区域没有明显的发光带, 这一结果表明: Zn₂SnO₄ 鞘层的存在能有效抑制 ZnO 表面的缺陷发光. ZnO/Zn₂SnO₄ 纳米电缆结构可以抑制电子-空穴的复合, 在染料敏化太阳能电池等方面有一定的应用潜力.

关 键 词: ZnO/Zn₂SnO₄; 纳米电缆; 合成; 发光特性

中图分类号: O649

文献标识码: A

Photoluminescence and Characterization of ZnO/Zn₂SnO₄ Nanocables

ZHOU Ru-Li, KONG Xiang-Yang

(Center of Nanotechnology for Energy Conversion and Storage, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: ZnO and Zn₂SnO₄ are excellent functional semiconducting materials with wide direct band gap, high electron mobility and photocatalytic activity. High-density single-crystalline ZnO/Zn₂SnO₄ nanocables were successfully synthesized by using a simple thermal co-evaporation from a mixture source of ZnO and SnO₂ powders. The products in general contain various geometries of wires, with an average diameter of 50–100 nm. These nanowires are consisted of ZnO core and Zn₂SnO₄ sheath with ultra-length, up to several hundred microns. The images of transmission electron microscope (TEM) show that the ZnO core of the nanocable grows along the direction of <0001>. The interface between ZnO and Zn₂SnO₄ performs lattice coherent. The photoluminescence (PL) spectra recorded from the nanocables at room temperature show only a strong peak corresponding to UV band emission of ZnO at about 380.58 nm, which indicates that the sheath of Zn₂SnO₄ prohibits the oxygen deficiency in the surface of nanocables. ZnO/Zn₂SnO₄ nanocables can effectively suppress the recombination of the photogenerated electrons and holes, which is promising as anode for dye-sensitized solar cells.

Key words: ZnO/Zn₂SnO₄; nanocable; synthesis; photoluminescence spectra

一维氧化物纳米结构以其独特的电学、光学性能及其在纳米器件上的巨大应用潜力, 成为纳米材料研究的热点之一. 其中作为直接带隙宽禁带半导体的二元氧化物 ZnO(室温下的禁带隙宽度为 3.37 eV,

激子束缚能为 60 meV)具有压电性、热电性、铁电性、良好的透明度、高电子迁移率、以及较强的室温发光等多种特性, 使其在场效应管^[1]、传感器^[2-5]、催化剂^[6]、光电子器件^[2]、声光器件^[7]、光

收稿日期: 2010-12-08; 收到修改稿日期: 2011-01-12

基金项目: 上海市基础研究重点项目(08JC1411000); 973 项目(2010CB-9333702)

Key Program for Basic Research of Shanghai (08JC1411000); “973” Project (2010CB-9333702)

作者简介: 周茹莉(1983-), 女, 硕士研究生. E-mail: mariannazhou@gmail.com

通讯作者: 孔向阳, 教授. E-mail: xykong2005@gmail.com

学器件^[1]、生物医学传感器^[8-9]等方面得到广泛的应用. 而三元氧化物 Zn_2SnO_4 (ZTO) 也是直接带隙宽禁带半导体, 室温下的禁带隙宽度为 3.6 eV. Zn_2SnO_4 也具有高电子迁移率、高电导率、低可见光吸收率等性能, 也可用于传感器^[10]、锂离子电池负极材料^[11-12]以及染料敏化太阳能电池光阳极^[13-14]等.

最近几年, 有较多关于 ZnO 、 Zn_2SnO_4 纳米结构合成的研究报道^[1-5, 11-13, 15-20], 而关于合成 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合氧化物纳米结构的报道却很少. 在实际应用的半导体器件中(如染料敏化太阳能电池^[14]等), 经常将两种或多种不同的半导体材料结合起来形成异质结, 有效抑制电子-空穴的复合. 有研究报道, $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合氧化物纳米线的光催化活性是纯 ZnO 纳米线或纯 Zn_2SnO_4 纳米线的三倍^[21]. 此外, 目前已有关于 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 层状结构气敏传感器的研究报道^[10], 利用了 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的界面效应, 改善气体的选择性探测, 从而有效鉴别不同气体.

本工作以 ZnO 和 SnO_2 为原料, 采用共热蒸发法, 合成 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合氧化物纳米电缆结构. 通过 SEM、TEM 及 Raman 光谱等手段, 表征其晶体结构, 并用光致发光谱分析复合氧化物的能带结构.

1 实验方法

1.1 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 纳米电缆结构的合成

以 ZnO 与 SnO_2 粉末为原料, 采用共热蒸发法合成 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合纳米结构. 实验所使用的管式炉如图 1 所示. 原料 ZnO (分析纯, $\geq 99.0\%$)、 SnO_2 (化学纯, $\geq 99.5\%$), 按 $n(\text{ZnO}):n(\text{SnO}_2)=8:1$ 混合研磨后, 放入刚玉坩埚并将其置于管式炉中央. 将清洁的 Al_2O_3 陶瓷片置于管式炉内, 收集气相沉积的样品. 先将管式炉抽真空至 2.66 Pa, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度升温到 1300°C 并保温 90 min. 通入氩气作为保护气体, 气体流量为 30 sccm, 管式炉内气压维持在 39.9 kPa. 合成反应结束后, 样品随炉冷却. 在距蒸发原料约 15 cm 处(合成时该处温度约为

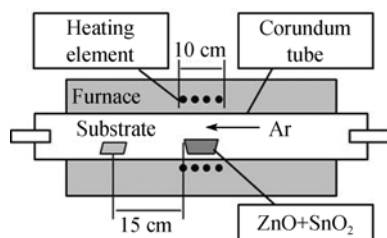


图 1 合成复合氧化物纳米结构的高温管式炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the high temperature tube furnace for synthesizing composite oxide nanostructures

$300\sim 400^\circ\text{C}$) 的 Al_2O_3 陶瓷片上, 有白色粉末产物.

1.2 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 纳米电缆结构表征与光致发光测量

利用场发射扫描电子显微镜(SEM, 型号 Ultra 55, Zeiss)、200 kV 场发射透射电子显微镜(TEM, 型号 JEM-2100F, 日本电子株式会社)观察合成产物的形貌, 并分析其结晶学结构.

用显微拉曼/发光光谱仪(Jobin-Yvon LabRAM HR 800UV micro-Raman system, 氦镉激光器), 在室温下测量合成产物的拉曼光谱和光致发光光谱(激光波长分别为 514.5 和 325 nm), 分析产物的 Raman 光谱与发光特性.

2 结果与讨论

2.1 纳米线的形貌结构分析

扫描电子显微镜(SEM)下观测样品的形貌以及 EDS 能谱分析结果如图 2 所示. 图 2(a)为合成产物的形貌, 可以发现纳米线的产量非常高, 直径约 50~100 nm, 长度可达上百微米, 分散性很好. 右上方的插图为合成产物转移到硅基片上单个纳米线. 转移到硅基片上的纳米线 EDS 能谱如图 2(b)所示, 可见纳米线含有 Zn、Sn、O 三种元素.

图 3 为硅基片上纳米线的室温下拉曼光谱, 结果显示, 520.856 cm^{-1} 处的强拉曼峰是 Si 衬底的特征峰; 331.574 、 382.664 、 468.274 cm^{-1} 处的拉曼峰

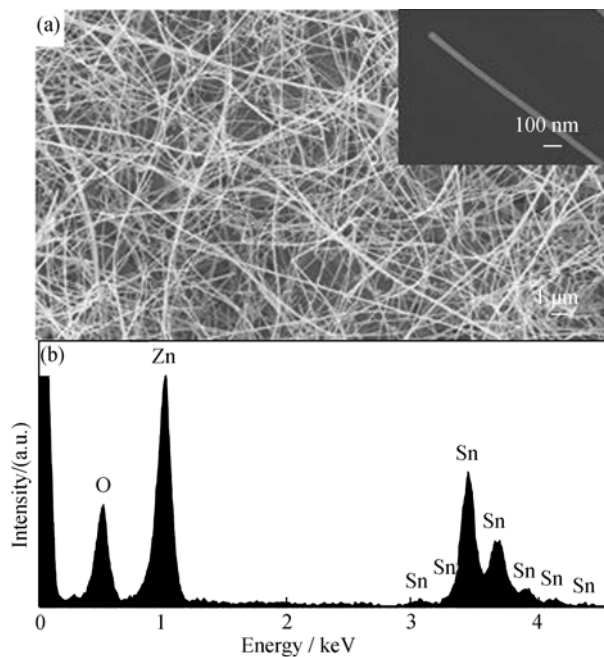


图 2 合成产物的 SEM 照片(a)和 EDS 能谱图(b)

Fig. 2 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of the as-received composite oxide sample

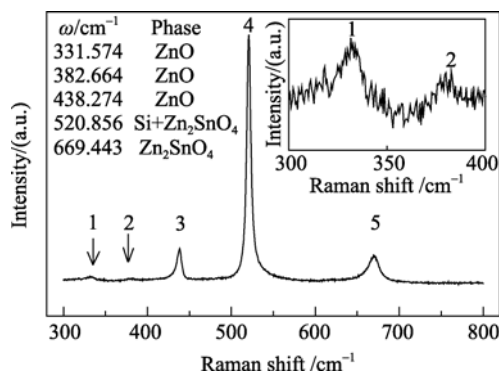


图3 合成产物在室温下的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectrum of the as-received sample at room temperature

是 ZnO 的特征峰, 分别对应 $2E_2(M)$ 、 $A_1(TO)$ 和 $E_2(\text{High})$ 振动模式^[17]; 669.443 cm^{-1} 处的拉曼峰对应 Zn₂SnO₄ 拉曼特征峰^[15,20]. 有研究指出, 在 528 cm^{-1} 附近应该有 Zn₂SnO₄ 特征拉曼峰^[15,20]. 在图3中, 可以看到 Si 的特征峰附近有较弱的 Zn₂SnO₄ 拉曼峰存在. 合成产物纳米线的拉曼光谱结果与 EDS 能谱分析表明, 产物为 ZnO 和 Zn₂SnO₄ 的复合物. 另外, 可以发现 ZnO 的三个拉曼峰与 Zn₂SnO₄ 的相比, 峰形尖锐、半高宽较窄, 说明样品中 ZnO 有很好的结晶性. 而 Zn₂SnO₄ 拉曼峰较弱, 说明含量较少.

场发射透射电子显微镜对合成产物表征的结果

如图4所示. 图4(a)为单根纳米线的 TEM 明场像及其对应的电子衍射谱. 结果表明纳米线为沿着 $\langle 0001 \rangle$ 方向生长的六方纤锌矿结构的 ZnO, 无明显的 Zn₂SnO₄ 的衍射斑点. 图4(b)为纳米线边缘的高分辨像, 可以发现一根纳米线上有两种晶体结构: 纳米线中心为六方结构的 ZnO, 外围为立方结构的 Zn₂SnO₄, 即形成具有芯/鞘结构的 ZnO/Zn₂SnO₄ 电缆结构. 由于作为“鞘”的 Zn₂SnO₄ 只有 3~4nm 的厚度, 所以在衍射斑点分析中没有发现 Zn₂SnO₄ 的斑点. 根据高分辨图像图4(b)分析, 在该芯/鞘结构纳米电缆中, 芯部 ZnO 轴向沿 $[0001]$ 方向, 而 Zn₂SnO₄ 鞘层的轴向方向为 $[111]$ 方向. 由高分辨像晶格条纹的间距, 可以确定 ZnO 与 Zn₂SnO₄ 的晶面位向关系. 根据 ZnO 与 Zn₂SnO₄ 的 X 射线衍射 PDF 卡 (36-1451、24-1470), 可以确定 ZnO 芯与 Zn₂SnO₄ 鞘之间晶面位向外延生长关系为: Zn₂SnO₄ ($\bar{1}\bar{1}0$) \parallel ZnO ($\bar{1}\bar{2}10$), Zn₂SnO₄ (111) \parallel ZnO (0001). 图4(c)为 ZnO 芯与 Zn₂SnO₄ 鞘之间晶格位相关系图, Zn₂SnO₄ 的 ($\bar{1}\bar{1}0$) 与 ZnO 的 ($\bar{1}\bar{2}10$) 形成共格界面.

在扫描电镜观察中, 很少看到纳米线顶端存在纳米颗粒催化剂, 因此纳米线不是按照气液固 (Vapor-Liquid-Solid, VLS) 生长机制生长, 而是按照

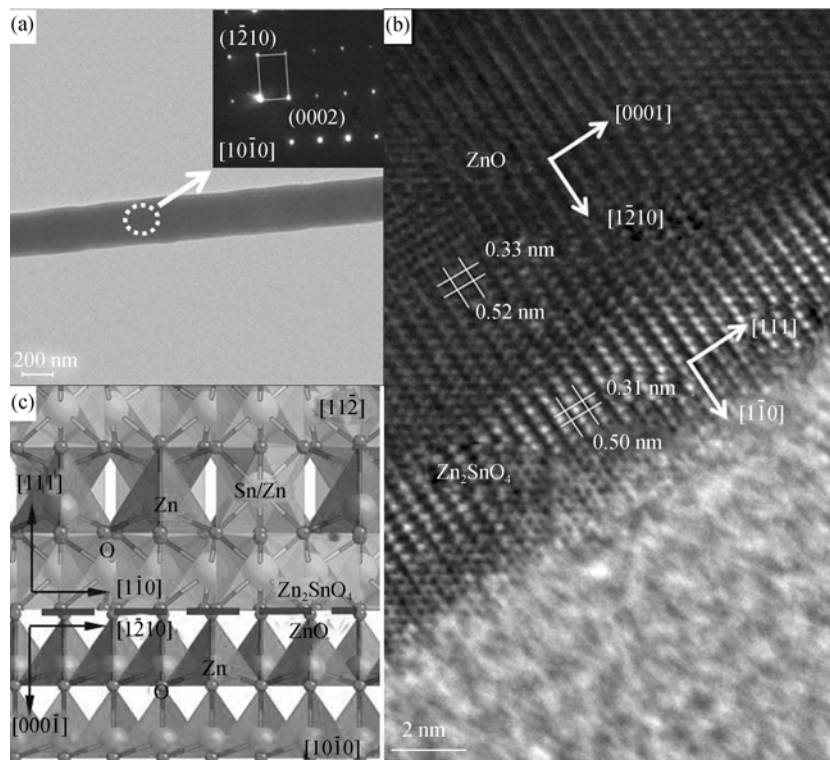


图4 合成产物的 TEM 照片与衍射斑点(a)、HRTEM 照片(b)以及界面共格结构模型(c)

Fig. 4 TEM image and the corresponding electron diffraction pattern (a), HRTEM image (b) and lattice coherent interface model (c) of an individual ZnO/Zn₂SnO₄ nanocable

气固(Vapor-Solid, VS)过程生长的. 实验将 SnO_2 与 ZnO 加热到 1300°C , 在此温度下 SnO_2 与 ZnO 将发生分解, 形成 Zn 、 Sn 、 O_2 蒸汽. Zn 、 Sn 、 O_2 混合蒸汽被运输到下游低温处, 发生氧化反应并沉积. 由于金属 Zn 与 Sn 的蒸汽发生氧化反应的温度不同, ZnO 的形成温度较 SnO_2 或 Zn_2SnO_4 高, 因此在生长初始阶段先形成 ZnO 纳米线, 并沿着 $\langle 0001 \rangle$ 方向生长. 在较低的温度下, ZnO 纳米线与 Sn 、 O_2 蒸汽结合, 侧向生长形成了 Zn_2SnO_4 的鞘. 实验中通过控制原料中 ZnO 与 SnO_2 的比例, 可以获得高产额的 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的芯/鞘结构的纳米电缆.

2.2 纳米电缆的发光特性

在室温下研究 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 纳米电缆光致发光特性, 结果如图 5 所示. 可以发现, $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 纳米电缆结构在紫外区域存在着很强的发光峰. 其中, 紫外峰的峰值位于 380.58nm , 该峰是由于宽带隙 ZnO 的近带边自由激子复合发光引起的, 而在可见光区域的几乎看不到发光峰. 有文章报道 ZnO 纳米线在可见光区域有较强扩展的发光峰^[18-19], 这些扩展的发光峰是由氧空位等点缺陷引起的. 点缺陷的存在会在带隙中引入缺陷能级, 受到激发后光生载流子会在导带与缺陷能级复合, 产生可见光区域的发光^[20]. 图 5 的光谱中由缺陷引起的可见光区域发光强度非常弱, 这表明在纳米电缆结构中, ZnO 芯包裹的 Zn_2SnO_4 鞘层, 大大减少了 ZnO 的表面缺陷, 降低了由缺陷引起的发光.

此外, 有文献指出, Zn_2SnO_4 的紫外发射峰位于 $358\sim 360\text{nm}$ 附近^[20,22], 但在图 5 中观察不到明显的由 Zn_2SnO_4 引起的紫外发射峰, 这是因为 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 纳米电缆结构中, Zn_2SnO_4 含量非常低, 再加上 ZnO 的紫外发射峰非常强, 所以观察不到 Zn_2SnO_4 的紫外峰. 由于 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 纳米电缆的能带结构中^[21,23] Zn_2SnO_4 的导带比 ZnO 低, 两者受

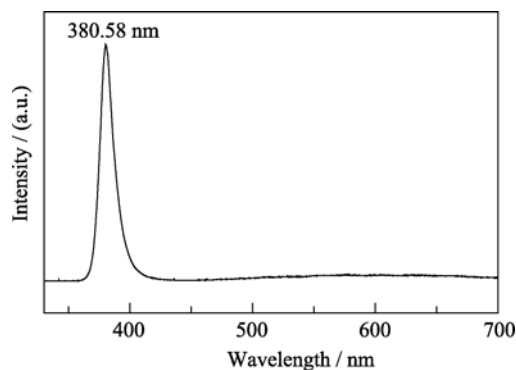


图 5 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 纳米电缆在室温下的光致发光光谱
Fig. 5 Photoluminescence spectrum of $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ nanowires at room temperature

到光子激发时, 外层的 Zn_2SnO_4 可以有效地抑制电子-空穴的复合, 利用这一特性, $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 的纳米电缆可以用作染料敏化太阳能电池的光阳极.

3 结论

采用共热蒸发法制备了 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合氧化物纳米结构, SEM、TEM 及 Raman 等表征结果表明, 产物为 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 芯/鞘纳米电缆结构. ZnO 芯与 Zn_2SnO_4 鞘的生长方向为 $\text{ZnO}(0001) \parallel \text{Zn}_2\text{SnO}_4(111)$. ZnO 的 $(\bar{1}210)$ 与 Zn_2SnO_4 的 $(1\bar{1}0)$ 形成共格界面. 纳米电缆按气固生长机制生长, 首先形成沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向生长的 ZnO 纳米线, 然后 ZnO 纳米线与 Sn 、 O_2 蒸汽结合, 侧向生长形成了 Zn_2SnO_4 鞘. 室温下光致发光光谱显示, $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 纳米电缆结构在 380.58nm 存在很强的紫外发光峰, 可见光区域几乎看不到发光峰, 这表明 Zn_2SnO_4 鞘层能有效地抑制 ZnO 纳米线的表面缺陷引起的发光.

参考文献:

- [1] Wang X D, Song J H, Summers C J, *et al.* Density-controlled growth of aligned ZnO nanowires sharing a common contact: a simple, low-cost, and mask-free technique for large-scale applications. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(15): 7720–7724.
- [2] Wang X D, Summers C J, Wang Z L. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-ptoelectronics and nanosensor arrays. *Nano Letters*, 2004, **4**(3): 423–426.
- [3] Kong X Y, Ding Y, Yang R S, *et al.* Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts. *Science*, 2004, **303**(5662): 1348–1351.
- [4] Kong X Y, Wang Z L. Polar-surface dominated ZnO nanobelts and the electrostatic energy induced nanohelices, nanosprings, and nanospirals. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(6): 975–977.
- [5] Gao P X, Wang Z L. Self-assembled nanowire-nanoribbon junction arrays of ZnO. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(49): 12653–12658.
- [6] Huang W J, Fang G C, Wang C C. A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2,4,6-trichlorophenol in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, **260**(1/2/3): 45–51.
- [7] Wyethrich C R, Muller C A P, Fox G R, *et al.* All-fibre acousto-optic modulator using ZnO piezoelectric actuators. *Sensors and Actuators A-Physical*, 1998, **66**(1/2/3): 114–117.
- [8] Dorfman A, Kumar N, Hahm J I. Nanoscale ZnO-enhanced fluorescence detection of protein Interactions. *Advanced Materials*, 2006, **18**(20): 2685–2690.
- [9] Zvyagin A V, Zhao X, Gierden A. Imaging of zinc oxide nanoparticle penetration in human skin *in vitro* and *in vivo*. *J. Biomed. Opt.*,

- 2008, **13(6)**: 064031.
- [10] Yu J H, Choi G M. Current-voltage characteristics and selective CO detection of Zn₂SnO₄ and ZnO/Zn₂SnO₄, SnO₂/Zn₂SnO₄ layered-type sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2001, **72(2)**: 141–148.
- [11] Rong A, Gao X P, Li G R, *et al.* Hydrothermal synthesis of Zn₂SnO₄ as anode materials for Li-ion battery. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110(30)**: 14754–14760.
- [12] Lee J W, Lee C H. Synthesis of Zn₂SnO₄ anode material by using supercritical water in a batch reactor. *J. Supercritical Fluids*, 2010, **55(1)**: 252–258.
- [13] Tan B, Toman E, Li Y G, *et al.* Zinc stannate (Zn₂SnO₄) dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129(14)**: 4162–4163.
- [14] Li B H, Luo L J, Xiao T, *et al.* Zn₂SnO₄-SnO₂ heterojunction nanocomposites for dye-sensitized solar cells. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509(5)**: 2186–2191.
- [15] Wang J X, Xie S S, Gao Y, *et al.* Growth and characterization of axially periodic Zn₂SnO₄ (ZTO) nanostructures. *J. Crystal Growth*, 2004, **267(1/2)**: 177–183.
- [16] Wang L S, Zhang X Z, Liao X, *et al.* A simple method to synthesize single-crystalline Zn₂SnO₄ (ZTO) nanowires and their photoluminescence properties. *Nanotechnology*, 2005, **16(12)**: 2928–2931.
- [17] Xing Y J, Xi Z H, Xue Z Q, *et al.* Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83(9)**: 1689–1691.
- [18] Yuan H J, Xie S S, Liu D F, *et al.* Characterization of zinc oxide crystal nanowires grown by thermal evaporation of ZnS powders. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **371(3/4)**: 337–341.
- [19] Wang Y W, Zhang L D, Wang G Z, *et al.* Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties. *J. Crystal Growth*, 2002, **234(1)**: 171–175.
- [20] 赵传熙, 吴萍, 张丹莉, 等(ZHAO Chuan-Xi, *et al.*). Zn₂SnO₄ 纳米材料制备及光致发光特性. 物理化学学报(Acta Phys. Chim. Sinica), 2010, **26(5)**: 1343–1348.
- [21] Bai X L, Pan N, Wang X P, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of one-dimensional ZnO-Zn₂SnO₄ mixed oxide nanowires. *Chin. J. Chem. Phys.*, 2008, **21(1)**: 81–85.
- [22] Wang S M, Yang Z S, Lu M K, *et al.* Coprecipitation synthesis of hollow Zn₂SnO₄ spheres. *Mater. Lett.*, 2007, **61(14/15)**: 3005–3008.
- [23] Ipuche-Aviles M A, Wu Y Y. Photoelectrochemical study of the band structure of Zn₂SnO₄ prepared by the hydrothermal method. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131(9)**: 3216–3224.