

文章编号: 1000-7032(2012)07-0716-04

# Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>立方体的水热合成及其荧光性质

曾毅<sup>1,2</sup>, 邴一飞<sup>1</sup>, 刘畅<sup>1</sup>, 郑伟涛<sup>1,2\*</sup>, 邹广田<sup>2</sup>

(1. 吉林大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012;

2. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 利用水合肼作缓释型碱源和络合剂, 采用水热法合成了 Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 立方多面体。XRD 物相分析表明, 产物为结晶良好的立方反尖晶石结构 Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>。FESEM 和 TEM 形貌分析表明, 该 Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 微晶为边长 100 ~ 400 nm 左右的立方体, 其光致发光光谱是蓝-绿光发射带(中心 590 nm 处), 在 400 °C 空气气氛下退火 1 h 后, 蓝-绿光发射带的强度显著降低。这主要是因为退火处理提高了晶体质量, 降低了氧空位浓度, 从而降低了可见光发射带的强度。

**关键词:** Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>; 水热合成; 多面体; 荧光光谱

中图分类号: O472

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123307.0716

## Hydrothermal Synthesis and PL Properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Nanocubes

ZENG Yi<sup>1,2</sup>, BING Yi-fei<sup>1</sup>, LIU Chang<sup>1</sup>, ZHENG Wei-tao<sup>1,2\*</sup>, ZOU Guang-tian<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

\* Corresponding Author, E-mail: wtzheng@jlu.edu.cn

**Abstract:** Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanocubes have been synthesized via a simple and facile one-pot hydrothermal process. The X-ray diffraction (XRD) pattern demonstrates that the products are fine single crystals Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> with the inverse spinel crystal structure. The FESEM and TEM images confirm that Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> microcrystallines are cube-like structure with the side length of 100 ~ 400 nm. In addition, the photoluminescence (PL) spectra of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanocubes at room temperature show a broad blue-green emission around the 380 ~ 820 nm wavelengths with a maximum center at 590 nm. The PL property of the Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanocubes can be obviously reduced by annealing at 400 °C for 1 h due to the improvement of the crystal quality and the reduced concentration of oxygen vacancy.

**Key words:** Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>; hydrothermal synthesis; polyhedron; PL spectrum

## 1 引 言

近年来,透明半导体氧化物(TCOs)纳米材料,如 ZnO 等,由于其在纳米电子和光电子器件

上的潜在应用而受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。目前,大量的研究工作都是围绕着二元半导体氧化物展开的,关于性质同样优异的三元半导体氧化物的研究却很少。开展三元半导体氧化物的研究具有重

收稿日期: 2012-03-14; 修订日期: 2012-05-11

基金项目: 中国博士后科学基金(20110491319)资助项目

作者简介: 曾毅(1980-),男,四川达州人,主要从事半导体材料的合成与功能化的研究。

E-mail: zengyi@jlu.edu.cn

要的基础科研及功能开发价值。立方尖晶石结构锡酸锌( $Zn_2SnO_4$ )<sup>[4]</sup>是一种新型的三元半导体氧化物,具有非常优异的性质,如较高的电子迁移率和传导率、极低的可见光吸收率、优异的光学和化学敏感性等,在透明电极、染料敏化太阳能电池、光催化、气体传感器等众多领域具有潜在的应用价值<sup>[5-7]</sup>。

虽然  $Zn_2SnO_4$  具有众多优越性质与应用前景,但真正涉及到广泛应用和生产仍存在巨大的挑战。主要原因在于组份增多而导致的合成难度增大,一般适用于制备组份较少材料(如  $ZnO$ )的工艺条件难以适用于制备  $Zn_2SnO_4$ 。目前,  $Zn_2SnO_4$  纳米材料的合成方法主要有高温固相法、气相法、电纺丝法及水热法等<sup>[8-10]</sup>,特别是水热合成法因其设备与操作简单、结晶性好、环境污染小等优点,已成为制备  $Zn_2SnO_4$  纳米结构的理想手段之一。具有裸露晶面的多面体材料是近年来非常热门的国际前沿领域,其在吸附、催化、光电等方面具有广阔的应用前景。虽然近年  $Zn_2SnO_4$  的水热合成报道中出现过立方体<sup>[11]</sup>与八面体<sup>[12]</sup>结构,但是存在着多种形貌产物混合、形貌与尺寸一致性不佳等问题,更重要的是针对  $Zn_2SnO_4$  多面体的可控合成还未引起广泛重视,这方面的研究很少<sup>[13]</sup>。因此,掌握  $Zn_2SnO_4$  多面体的合成技术与机制不但可以合成出  $Zn_2SnO_4$  特殊纳米结构,提高  $Zn_2SnO_4$  材料已有的性能或发现新特性,更可以拓宽  $Zn_2SnO_4$  纳米晶的研究方向,促进它在催化、发光、气敏等领域的发展。

本文采用水热合成法,利用水合肼作缓释型碱源和络合剂,获得了  $Zn_2SnO_4$  立方多面体,对  $Zn_2SnO_4$  立方多面体的物相、结构、形貌和光致发光性能进行了测试和分析,并研究讨论了立方体的形成机制。

## 2 实验

### 2.1 $Zn_2SnO_4$ 立方体的水热合成

将二水合醋酸锌( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , 15 mmol/L)、五水合四氯化锡( $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ , 15 mmol/L)与水合肼( $N_2H_4 \cdot H_2O$ , HH, 1 mL)用去离子水在磁力搅拌情况下配置成 40 mL 的前驱液,将其转入到聚四氟乙烯内胆的水热反应釜中密封,然后在 180 °C 水热反应 12 h 后,随炉冷却到室温。收集到的沉淀用去离子水和乙醇多次离心分离,最

后在 90 °C 空气气氛下烘干得到最终产物。

### 2.2 测试与表征

产物的晶相、形貌、结构、成分和光致发光特性分别用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-Ra, Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418$  nm)、场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6700F, 5 kV)、透射电子显微镜/选区电子衍射(TEM/SAED, Hitachi H-800, 200 kV)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JEM-2100F, 200 kV)和室温光致发光(PL)光谱(LabRam HR-800, He-Cd 激光器,  $\lambda = 325$  nm)进行表征。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构与形貌分析

图 1 是水热反应后收集的  $Zn_2SnO_4$  产物的 XRD 谱,与立方尖晶石结构  $Zn_2SnO_4$  标准谱(JCPDS No. 24-1470)进行对照,可以看出图中的衍射峰均与标准卡相吻合,而且没有观察到其它杂质衍射峰的存在,表明水热反应后得到的产物为纯相的尖晶石构型的  $Zn_2SnO_4$ 。

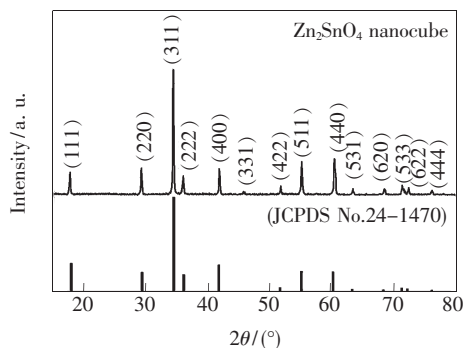


图 1 所合成的  $Zn_2SnO_4$  立方体产物的 XRD 谱图与  $Zn_2SnO_4$  XRD 标准谱(JCPDS No. 24-1470)

Fig. 1 XRD pattern of the as-prepared  $Zn_2SnO_4$  cubes and standard XRD pattern of  $Zn_2SnO_4$  (JCPDS No. 24-1470)

图 2(a)为  $Zn_2SnO_4$  产物的低倍率 FESEM 图像。由图可知,通过水热合成的产物由大量的  $Zn_2SnO_4$  颗粒组成,单个颗粒为完整的立方几何结构,表面较光滑,形貌一致性较好,边长约为 100 ~ 400 nm。图 2(b)为放大的单个  $Zn_2SnO_4$  立方体的 FESEM 图像,可以看出立方体的几何构型完整,表面光滑无缺陷。进一步对这种结构和形貌的  $Zn_2SnO_4$  产物进行了 TEM、SAED 和 HRTEM 表征。图 2(c)和(d)分别是几个和单个典型的

$\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  立方体的 TEM 照片,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  立方体的尺寸和结构与 FESEM 结果相符。从图中还可以看到,立方体的中心部分与边缘不存在明显的明暗区别,表明  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  立方体是实心结构。图 2 (c) 左下角的插图是单个  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  立方体的典型 SAED 图案,它是由规则而分离的点阵构成,表明通过水热合成得到的  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  立方体是单晶结构。由图 2 (d) 中的 HRTEM 图像可知  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  晶体中的晶格条纹取向有序,晶格条纹之间的间距约为 0.302 nm,与尖晶石结构  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  的 (220) 面的面间距相吻合,也证明  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  立方多面体实际上是一种单晶结构。

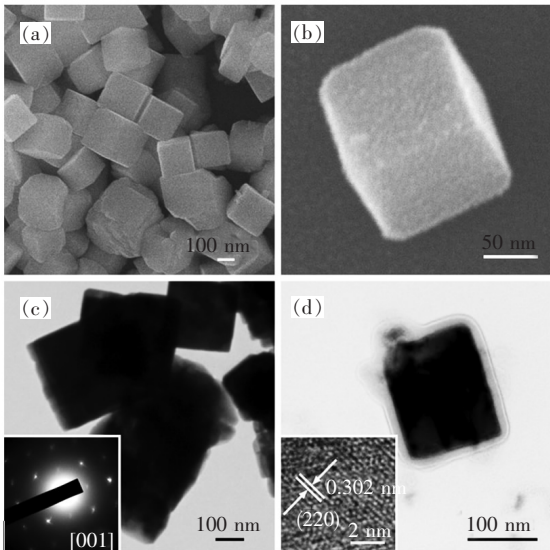


图 2  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  纳米立方体的低倍率 FESEM (a) 和 TEM 照片 (c), 单个  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  立方体的 FESEM (b) 和 TEM 照片 (d)。图 (c) 和 (d) 中的插图分别为典型的 SAED 图案和 HRTEM 照片。

Fig. 2 Low-magnification FESEM (a) and TEM images (c) of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanocubes, FESEM (b) and TEM images (d) of a single  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanocube. The insets of (c) and (d) are corresponding to the SAED pattern and HRTEM image of the nanocube, respectively.

### 3.2 生长机制

$\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  是立方尖晶石结构,其  $\{111\}$  面的重复单元为一层氧负离子一层四或六配位的金属离子,在其表面的垂直方向有偶极运动,因而表面能量高;而  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  的  $\{100\}$  面是稳定面<sup>[14]</sup>,即表面能  $\gamma\{111\} > \gamma\{100\}$ 。从结晶学的观点看,表面能越大的晶面,其反应活性越高,沿着该方向的生长速率也越快;但是从能量的角度讲,稳定的晶体

结构总是趋于减少表面能较高的晶面面积而增大表面能相对低的晶面面积。因此,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  的稳定面为  $\{100\}$ ,而表面能较高的  $\{111\}$  和  $\{110\}$  面在晶体生长过程中容易消失。但是  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  产物的最终尺寸和形貌不但受其本征晶体结构影响,还受到水热环境的影响。我们对纳米  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  立方结构的可能合成机制进行了如下探讨:反应初期,前驱液中可溶性的  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Sn}^{4+}$  离子与碱性环境中的  $\text{OH}^-$  离子迅速生成了  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  絮状沉淀。 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  并不稳定,在水热条件下容易进行脱水反应,得到  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  晶核。水合肼在这里起到了缓释型碱性源与络合剂的作用,与生长单元  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  和  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  形成配位体,不但减缓了反应速率,使得产物的尺寸更均匀,更能够控制  $\{100\}$  和  $\{111\}$  晶面生长速率的相对大小,获得形貌均一的  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  立方体。

### 3.3 光致发光光谱

图 3 为室温条件下  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  立方体的光致发光光谱,其中 (a) 和 (b) 分别是样品不退火与 400 °C 空气气氛中退火 1 h 的光谱图。从图 (a) 中可以看出,退火前的样品在可见光范围内有一个强而宽的蓝-绿光发射带,该发光带的中心位于 590 nm。而 400 °C 退火后,发射带的强度明显降低,发射带的峰位没有移动。这里观察到的蓝-绿光发射带明显不是带间跃迁发射峰<sup>[15]</sup>。根据目前有关  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  纳米结构发光原因的分析,其 PL 光谱发光机制主要归因于纳米结构中的氧空位以及生长过程中的残余应力<sup>[16-17]</sup>。我们这里的发射峰主要是因为  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  微晶是在水热溶液中合成

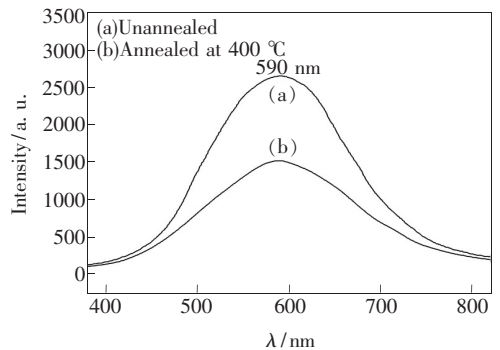


图 3  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  立方体产物的室温不退火 PL 光谱 (a) 和在空气中 400 °C 退火 1 h 后的 PL 光谱 (b)

Fig. 3 Room temperature PL spectra of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  cubes (a) unannealed, and (b) annealed at 400 °C for 1 h, respectively.

的,晶体中的结构缺陷密度较大,氧空位作为  $Zn_2SnO_4$  晶体中极易形成的缺陷结构,容易在带隙间诱导形成新能级,可见光发射带是电子与光生空穴复合而产生的,因此产物有较高的可见光发射带。而在退火处理后,晶体内的结构缺陷得到修复,晶体质量提高,从而降低了可见光发射带的强度。

## 4 结 论

通过简单的水热合成方法获得了形貌和尺寸

均一的立方尖晶石结构的  $Zn_2SnO_4$  纳米立方体,其边长为 100 ~ 400 nm。水合肼在制备  $Zn_2SnO_4$  纳米立方体的过程中起了关键作用,它的引入起到了缓释型碱性源与络合剂的作用,缓慢释放生长单元,维持住了 {100} 和 {111} 晶面生长速率的相对大小,获得  $Zn_2SnO_4$  晶体的稳定结构为立方体结构。室温 PL 光谱表明,  $Zn_2SnO_4$  立方体具有较强的蓝-绿发射带,在经过适当的退火后,其可见光发光强度明显降低。

## 参 考 文 献:

- [1] Nomura K, Ohta H, Ueda K, *et al.* Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor [J]. *Science*, 2003, 300(5623):1269-1272.
- [2] Cao P, Bai Y, Qu Z, *et al.* Structural and optical properties of Mn-doped ZnO nanocolumns grown by cathodic electro-deposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):635-638 (in Chinese).
- [3] Granqvist C G, Hultaker A. Transparent and conducting ITO films: New developments and applications [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 411(1):1-5.
- [4] Segev D, Wei S H. Structure-derived electronic and optical properties of transparent conducting oxides [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 71(12):125129-1-11.
- [5] Zhu H L. Investigation of hydrothermal synthesis and properties of oxide nanostructures [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
- [6] Pan J, Xi B J, Zhou H Y, *et al.* Hydrothermal synthesis and photoluminescence of hollow octahedral  $Zn_2SnO_4$  hierarchical structures [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2010, 26(6):939-945 (in Chinese).
- [7] Xu J Q, Jia X H, Lou X D, *et al.* Hydrothermal preparation of  $Zn_2SnO_4$  gas sensing materials and its properties modification by doping metal oxide [J]. *Chin. J. Sens. Actuators* (传感技术学报), 2005, 18(4):693-696 (in Chinese).
- [8] Wang C, Wang X M, Zhao J C, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized  $Zn_2SnO_4$  [J]. *J. Mater. Sci.*, 2002, 37(14):2989-2996.
- [9] Shen X, Shen J, You S J, *et al.* Phase transition of  $Zn_2SnO_4$  nanowires under high pressure [J]. *Chin. J. High Press. Phys.* (高压物理学报), 2009, 23(5):327-331 (in Chinese).
- [10] Choi S H, Hwang I S, Lee J H, *et al.* Microstructural control and selective  $C_2H_5OH$  sensing properties of  $Zn_2SnO_4$  nanofibers prepared by electrospinning [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(33):9315-9317.
- [11] Zeng J, Xin M D, Li K W, *et al.* Transformation process and photocatalytic activities of hydrothermally synthesized  $Zn_2SnO_4$  nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(11):4159-4167.
- [12] Zhu X J, Geng L M, Zhang F Q, *et al.* Synthesis and performance of  $Zn_2SnO_4$  as anode materials for lithium ion batteries by hydrothermal method [J]. *J. Power Sources*, 2009, 189(1):828-832.
- [13] Jiang Y Q, Chen X X, Sun R, *et al.* Hydrothermal syntheses and gas sensing properties of cubic and quasi-cubic  $Zn_2SnO_4$  [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 129(1-2):53-61.
- [14] Fang C M, Parker S C, De With G. Atomistic simulation of the surface energy of spinel  $MgAl_2O_4$  [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83(8):2082-2084.
- [15] Palmer G B, Poepplmeier K R. Phase relations, transparency and conductivity in  $Ga_2O_3-SnO_2-ZnO$  [J]. *Solid State Sci.*, 2002, 4(3):317-322.
- [16] Yang H Q, He R R, Pham J, *et al.* Morphogenesis of one-dimensional ZnO nano- and microcrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(5):402-407.
- [17] Guo L, Zhao D X, Zhang Z D, *et al.* Effects of annealing treatment on ZnO nanowires used for ultraviolet detector [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(8):844-847 (in Chinese).