



In₂O₃ 八面体的碳还原法制备及其发光性能研究

黄在银^{*,1,2} 柴春芳² 谭学才¹ 吴健¹ 袁爱群¹ 周泽广¹ 刘绍刚¹

(¹ 广西民族大学化学与生态工程学院, 南宁 530006)

(² 广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

关键词: In₂O₃; 八面体; 碳还原; 光致发光

中图分类号: O611.4; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0499-05

Carbothermal Reduction Synthesis and PL Property of In₂O₃ Octahedrons

HUANG Zai-Yin^{*,1,2} CHAI Chun-Fang² TAN Xue-Cai¹ WU Jian¹ YUAN Ai-Qun¹

ZHOU Ze-Guang¹ LIU Shao-Gang¹

(¹School of Chemistry & Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006)

(²School of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract: In₂O₃ octahedrons were synthesized by carbothermal reduction using In₂O₃ nanoparticles as the source material. The as-synthesized products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), energy dispersive X-ray (EDX), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), selected-area electron diffraction analysis (SAED) and Room-temperature photoluminescence (PL) spectroscopy. The results show that the products are single-crystalline In₂O₃ octahedrons, the length of the octahedrons is in the range of 400~3 000 nm; the PL patterns display two peaks located at 447nm and 555 nm upon excitation at 380 nm, and the other two peaks located at 444 nm and 550 nm upon excitation at 325 nm; the excitation pattern shows two peaks located at 274 nm and 371 nm, respectively. The growth mechanism of the In₂O₃ octahedrons is discussed, and the high supersaturation ratio is considered as the key factor.

Key words: In₂O₃; Octahedrons; Carbothermal Reduction; PL

纳米材料作为一种新兴的高科技材料具有一系列特殊的性质,其性质与材料的形貌有密切的联系。在实际应用中,不同的场合需要有不同的形貌与之相匹配,因此,实现不同形貌纳米材料的可控制备一直是人们追求的目标^[1-4]。随着研究的不断深入,人们已经基本实现了采用一种制备方法,通过控制不同的实验条件制备出同一种物质的不同形貌,例如用直接氧化法^[5-10]制备 ZnO 的纳米带、纳米线、纳米

棒及纳米纤维等形貌。近年来,用碳还原法制备纳米材料越来越受到人们的关注,人们采用该法不仅实现了多种物质的形貌可控制备^[11-13],还制备出了一些特殊的形貌^[14,15]。

In₂O₃ 是一种重要的 n 型宽能隙半导体材料(3.55~3.75 eV,因制备方法不同,带隙各不相同),具有高导电性、高可见光透过率、对某些有毒气体有强相互作用等特点。因此,In₂O₃ 在光电子器件、气体探

收稿日期:2006-08-29。收修改稿日期:2006-12-18。

广西自然科学基金(No.桂科基 0575030,桂科基 0639025)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hzy210210@163.com

第一作者:黄在银,男,54岁,教授;研究方向:纳米材料的制备及应用。

测器、透明导电电极等方面获得广泛应用^[16-21]。由于不同的应用领域需要不同的形貌,因此,目前人们正致力于研究制备各种各样的 In_2O_3 纳米结构,如纳米线^[22]、纳米带^[23]、金字塔结构^[24]、金属 In 填充的 In_2O_3 纳米管^[25]以及纳米晶链^[26]等。本工作用碳还原法制备了微米级的 In_2O_3 正八面体颗粒,探讨了其形成机理,并对其进行了室温发光测试。

1 实验部分

首先以 In 颗粒为原料在管式炉中制备了大量的 In_2O_3 纳米颗粒,然后将制备得到的纳米颗粒和石墨以 1:1.2 的物质的量比混合,取 0.3 g 该混合物移入陶瓷舟中,再将该舟及另一装有 Si 片的陶瓷舟分别置于一陶瓷管(长约 75 cm,内径约 3 cm)的中部和下游。加热前先向系统内通入流量为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的高纯 Ar 以尽量排尽系统内的空气;然后启动管式炉迅速升温至 1100°C (6 min),并保持该温度 1 h;另外,在整个升温、保温及冷却过程中,作为载气的 Ar 的流量保持在 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。待系统自然冷却至室温后,取出陶瓷舟,发现在距离药品原位约 12 cm 处的 Si 片及陶瓷舟壁上有大量的黄色沉积物,收集供进一步的测试分析。

所得样品(黄色沉积物)的表征分别在 X 衍射仪(XRD, Philips PW 1710, Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.015406 \text{ nm}$, 管压 40 kV, 管流 40 mA)、场发射扫描电镜(FE-SEM, JEOL JSM-6700F)、配有 X 衍射能量散射谱(EDX, OXFORD)的透射电镜(TEM, JEOL JEM-200CX, 200 kV)及高分辨透射电镜(HRTEM, JEOL JEM-2010, 200 kV)上进行;此外,还对样品进行了室温发光测试(PL Spectroscopy, Edinburgh luminescence spectrometer FLS 920, NEXUS),激发光波长分别为 325 nm 和 380 nm,并对其进行激发光谱测试。

2 结果与讨论

产物的 XRD 图如图 1(a)所示。图中各峰的峰位及峰强均与体心立方结构 In_2O_3 的标准图(JCPD 89-4595)一致,晶格参数 $a = 1.011 \text{ nm}$;同时在图中没有其它杂峰出现,说明该产物中不含其它任何杂质。图 1(b)为该产物的 EDX 谱图。由图可以看出该产物由 In 及 O 两种元素组成,其中 In、O 原子个数比为 36.24:62.57;图中 C 和 Cu 来源于 TEM 样品制备过程中引入的污染物和透射电镜铜网。因此,综合 XRD 及 EDX 分析结果可以判断所得产物为 In_2O_3 。

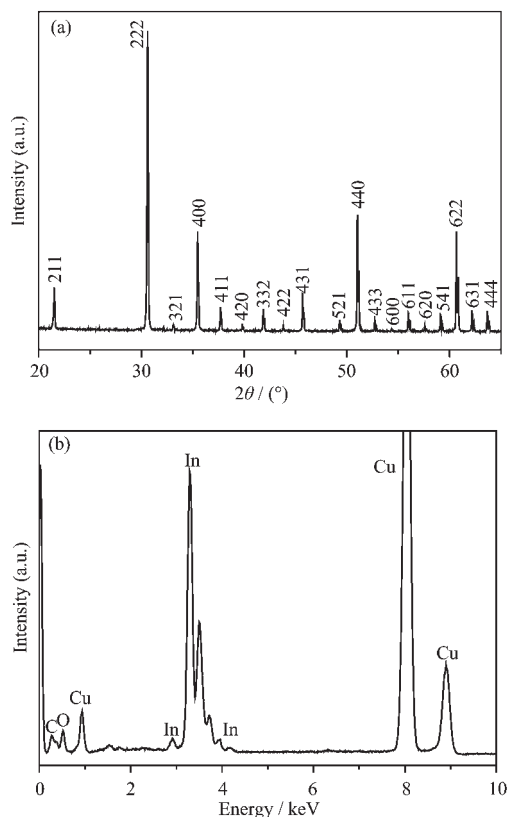


图 1 所得产物(a)XRD 图和(b)EDX 谱图

Fig.1 (a) XRD pattern and (b) EDX pattern of the as-synthesized products

通过对所得产物的 FESEM 观察发现,产物为完整的正八面体结构,如图 2 所示。图 2(a)为产物的低倍放大照片,从图中可以看到大量的正八面体颗粒。图 2(b)为该产物的放大照片,从图中可以清楚地看出产物的正八面体形状,单个颗粒的每个面均接近正三角形,但不同八面体的棱长非常不一致,约为 400~3 000 nm 左右。图 2(b)中插入小图为该 In_2O_3 单个八面体的高倍放大照片,可以看到该八面体表面平整,没有明显的结构缺陷,且各个顶端也较为圆滑。

图 3 所示为 In_2O_3 正八面体的 TEM 照片。图(a)、(c)、(d)分别对应电子束平行于[111]、[100]、[110]晶轴时的 TEM 照片,从图中可以看出,电子束从不同方向入射得到的图形也各不相同。图 3(b)为电子束从[111]方向照射时的选区电子衍射(SAED)花样,即对应于等边三角形的面(图 3(a))。图 3(c)为八面体的尖端立于铜网上时的 TEM 照片,该角度的 HRTEM 及 SAED 很难得到。图 3(e)为对应图 3(d)的 HRTEM 照片及 SAED 花样。(111)和(101)面的晶格间距分别为 0.29 nm 和 0.72 nm。HRTEM 照片及 SAED 花样表明该 In_2O_3 八面体颗粒为单晶结构。

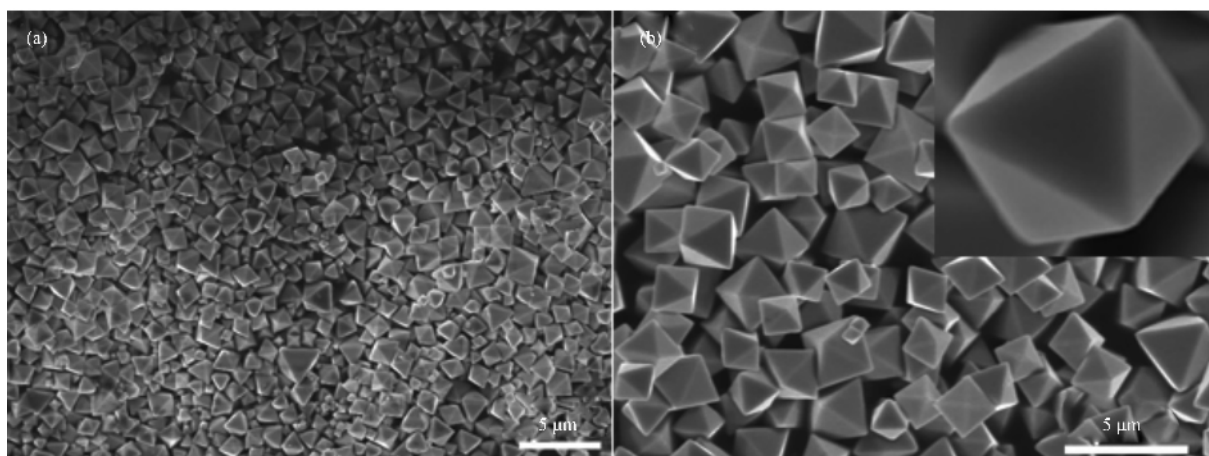


图2 In_2O_3 正八面体的 FESEM 照片. (a)低倍放大照片, (b)放大照片, 插入小图为单个的高倍放大照片
Fig.2 (a) low magnification and (b) magnified SEM image of the In_2O_3 octahedrons; the inset in (b) is the high magnification image of the single In_2O_3 octahedrons

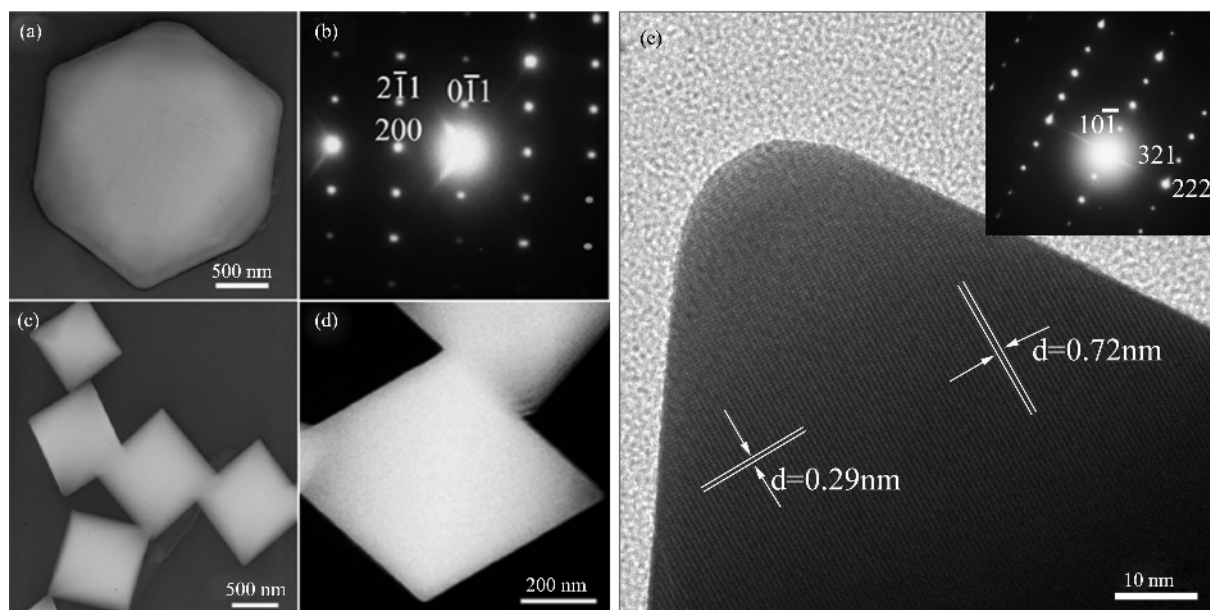
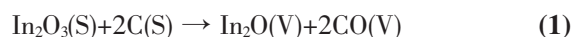


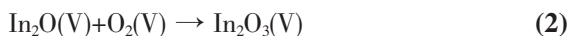
图3 In_2O_3 八面体的 TEM、HRTEM 照片及 SAED 花样. (a)、(c)、(d)分别为电子束平行于 $[111]$ 、 $[100]$ 、 $[110]$ 晶轴时的 TEM 照片; (b)为对应(a)图的 SAED 花样; (e)为(d)图 HRTEM 照片, 插入小图为对应的 SAED 花样

Fig.3 TEM, HRTEM image and SAED pattern of In_2O_3 octahedrons. (a), (c), (d) are the TEM images with the electron beams parallel to $[111]$, $[100]$, $[110]$, respectively; (b) is the SAED pattern of image (a); (e) is the HRTEM image of image (d), the inset in (e) is its SAED pattern

一般来说, 晶体生长形态的变化来源于各晶面相对生长速率的改变。垂直于不同晶面的生长速率正比于晶面的表面能, 表面能最小的面将会优先生长。对于体心立方结构的 In_2O_3 , 3 个低指数晶面的表面能一般存在如下关系: $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}}$, 当生长速率 $R_{\{100\}}/R_{\{111\}} \approx 1.73$ 时, 生成 In_2O_3 八面体; 当 $0.87 \leq R_{\{100\}}/R_{\{111\}} \leq 1.73$ 时, 生成各尖端被截断的多面体^[27]。本工作中, In_2O_3 八面体的制备在 1 100 °C 的高温下

进行, 造成加热中心附近 In_2O_3 蒸气达到很高的过饱和度和。因此, 尽管 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 面的表面能存在差距, 但过高的过饱和度使得这几个面的生长速率差别变小, 各个晶面都能获得充足的原料供给, 从而使 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 方向的生长速率差别很小, 这样就满足了 In_2O_3 八面体的生长模式。此外, 本实验中 In_2O_3 蒸气的生成可以用以下 2 个方程式来表示:





当系统被加热到一定温度时 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{S})$ 和石墨发生反应(1)生成 $\text{In}_2\text{O}(\text{V})$, 新生成的 $\text{In}_2\text{O}(\text{V})$ 进一步被氧化生成 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{V})$, 如反应(2)所示, 该 In_2O_3 蒸气被 Ar 运输至沉积区生成 In_2O_3 八面体。反应中 O_2 的可能来源有: (1) 陶瓷管内残余 O_2 及陶瓷管内壁和陶瓷舟表面吸附的 O_2 ; (2) 加热过程中从周围环境泄漏进反应系统的 O_2 。

人们已经报道了 In_2O_3 纳米薄膜在 637 nm 处的发光峰^[28], 纳米颗粒在 480 nm 和 520 nm 处的发光峰^[29], 纳米纤维在 470 nm 处的发光峰^[30], 电沉积法所得纳米线阵列在 465 nm 处的发光峰^[31]等等。但是微米级 In_2O_3 八面体的发光性能一直没有研究报导。本工作对该由碳还原法制备的 In_2O_3 八面体进行了光致发光测试, 发现其有与其他方法制备所得的 In_2O_3 常规尺寸及纳米尺寸材料不同的光学性质。图 4(a) 为本实验用 380 nm 和 325 nm 波长激发光激发所得的光致发光谱图, 从图中可以观察到, 用 380 nm 波长激发时, 所得谱图在 447 nm 和 555 nm 处各有一个明显的发光峰, 分别对应蓝色和紫色发

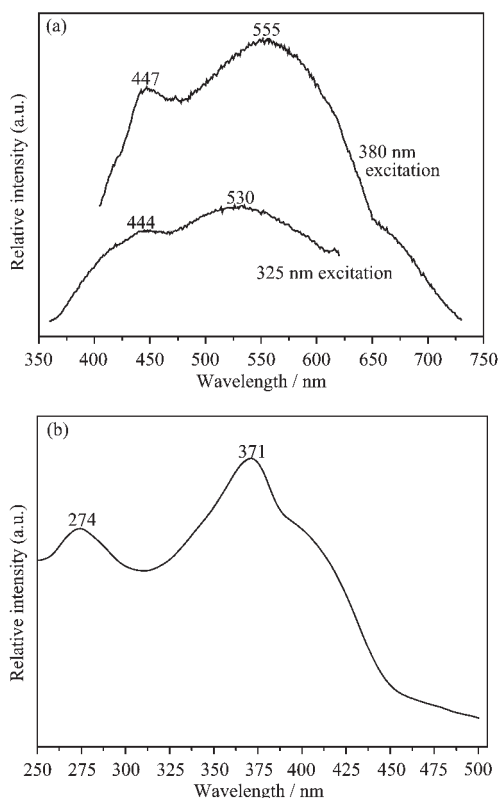
光峰; 而用 325 nm 波长激发时, 由于所用激发光能量的增加, 所得谱图峰位略有蓝移, 分别位于 444 nm 和 530 nm 处; 与用 380 nm 波长激发时相比, 用 325 nm 波长激发时各峰峰强大大减弱。图 4(b) 为该 In_2O_3 八面体的激发谱。图中 274 nm 及 371 nm 处各有一个明显的峰, 说明用 274 nm 和 371 nm 波长的激发光激发可以得到较强的发光峰, 同时该激发谱也证明了图 4(a) 用不同波长的激发光激发所得的发光谱图的准确性。在前人的研究中也有其它 In_2O_3 结构的蓝色和绿色发光峰出现^[29-32], 但峰位与我们用碳还原制备的 In_2O_3 八面体有较大的差别, 但是人们都认为这些发光现象是由于 In_2O_3 结构内部存在氧空位缘故。本实验中 In_2O_3 八面体是由碳还原法制备, 考虑到系统中 O_2 的不足及结晶过程中不可避免的会有缺陷产生, 因而该 In_2O_3 八面体中肯定会有氧空位存在, 因此, 我们认为该 In_2O_3 八面体的蓝色和绿色发光是由氧空位引起的。

3 结 论

高产量的结构完整的 In_2O_3 八面体颗粒采用碳还原法成功制得, 其棱长约为 400~3000 nm, 通过 HRTEM 及 SAED 分析证明该产物为单晶结构。由于 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 方向生长速率的不同, 因此, 高的 In_2O_3 蒸气过饱和度是生成该八面体的重要因素。通过对该产物的室温光致发光测试发现, 激发波长为 380 nm 时, 在 447 nm 及 555 nm 处各有一个发光峰, 对应为蓝色和绿色发光峰; 当激发波长减小为 325 nm 时, 蓝色和绿色发光峰均产生蓝移, 并且强度大大减小; 产物激发谱表明激发波长为 274 nm 和 371 nm 时可以得到较强发光峰。对于 In_2O_3 微尺度结构的碳还原法制备, 迄今为止, 得到的形貌还非常少, 基于不同方法制备所得结构的性质的差异, 其它形貌的 In_2O_3 微尺度结构的碳还原法制备值得人们进一步研究开发。

参考文献:

- [1] Fang X S, Ye C H, Zhang L D, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*(1):63~68
- [2] HUANG Zai-Yin(黄在银), CHAI Chun-Fang(柴春芳), WU Jian(吴 健) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, *22*(11):2037~2042
- [3] Fang X S, Ye C H, Zhang L D, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, *17*: 1661~1665



(a) emission bands upon excitation at 380 nm and 325 nm;
(b) excitation spectrum at 370 nm

图4 In_2O_3 八面体颗粒 PL 谱图

Fig.4 PL spectra of In_2O_3 octahedrons

- [4] HUANG Zai-Yin(黄在银), CHAI Chun-Fang(柴春芳), LIAO Dan-Kui(廖丹葵). *Proceedings of the Third National Chemical and Biochemical Engineering Annual Meeting* (第三届全国化学工程与生物化工年会论文). Chemical Industry Press, Beijing, **2006**.460~465
- [5] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, **2001**, **291**:1947~1949
- [6] Wang X, Li Q W, Wang R M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**:4941
- [7] Yang H Q, He R R, Yang P D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(16):4728~4729
- [8] Wang Y W, Zhang L D, Wang G Z, et al. *J. Cryst. Growth*, **2001**, **234**(1):171~175
- [9] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**:353~389
- [10] Fang Y P, Pang Q, Wen X G, et al. *Small*, **2006**, **2**(5):612~615
- [11] Ding Y, Gao P X, Wang Z L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:2066~2072
- [12] Huang M H, Wu Y, Feick H, et al. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**:113~116
- [13] Park J H, Choi H J, Choi Y J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**:35~36
- [14] Wang X D, Song J H, Wang Z L. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **424**:86~90
- [15] Gao P X, Wang Z L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:11299~1305
- [16] Stern E, Cheng G, Klemic J F, et al. *J. Vacc. Sci. Tech. B*, **2006**, **24**:231~236
- [17] Hsin C L, He J H, Chen L J. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **88**:063111~063113
- [18] Li S Q, Liang Y X, Wang T H. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **88**:053107~053109
- [19] Gurlo A, Barsan N, Weimar U, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:4377~4383
- [20] Soulantica K, Erades L, Sauvan M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, **13**:553~557
- [21] Wan Q, Wei M, Zhi D, et al. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**:234~238
- [22] Zeng F, Zhang X, Wang J, et al. *Nanotechnology*, **2004**, **15**:596~600
- [23] Jeong J S, Lee J Y, Lee C J, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **384**:246~250
- [24] Jia H B, Zhang Y, Chen X H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **82**:4146~4148
- [25] Li Y B, Bando Y, Golberg D. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**:58~585
- [26] Lao J Y, Huang J Y, Wang D Z, et al. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**:65~69
- [27] Wang Z L. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:1153~1175
- [28] Lee M S, Choi W C, Kim E K, et al. *Thin Solid Films*, **1996**, **297**:1~3
- [29] Zhou H J, Cai W P, Zhang L D. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**:495~497
- [30] Liang C H, Meng G W, Zhang L D, et al. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**:1330~1333
- [31] Zhang M J, Zhang L D, Li G H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **29**:839~841
- [32] Chun H J, Choi Y S, Bae S Y, et al. *Appl. Phys. A*, **2005**, **81**:539~542