

纳米晶锐钛矿相 TiO_2 的非简谐效应和声子局域^{*}

赵建华 陈 勃 王德亮[†]

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(2007年9月8日收到 2007年10月18日收到修改稿)

对晶粒尺寸为 19.4、8.6 和 5.6 nm 的纳米晶锐钛矿相 TiO_2 , 进行了从 83 到 723 K 的变温拉曼散射测量, 并对 $E_{g(1)}$ 模式进行了详细研究。根据非简谐效应和声子局域模型, 对 $E_{g(1)}$ 拉曼峰进行了拟合与计算。结果表明, 以上三种纳米晶粒的晶格振动机理, 在本质上是相同的。三声子过程对频率蓝移起主要作用。为了得到很好的拟合, 需要同时考虑三声子和四声子过程。随着温度的升高, 四声子过程增强, 并对三声子过程起抵消作用。与非简谐衰减相关的声子寿命随着晶粒尺寸的减小而增加, 晶粒尺寸越小衰减越慢。在低温区, 声子局域是导致 5.6 nm 晶粒的声子寿命非常短的原因。声子局域引起 $E_{g(1)}$ 模式在高波数段非对称展宽和频率蓝移, 其对 $E_{g(1)}$ 峰展宽的影响要大于对峰位移动的影响。

关键词: 纳米晶 TiO_2 , 拉曼散射, 非简谐耦合, 声子局域

PACC: 6146, 7830, 6320R, 6320P

1. 引 言

由于纳米尺寸效应, 相对于块状晶体, 纳米晶的晶格振动特征可能会呈现出其新奇之处^[1-8]。由于存在晶粒表面或界面, 晶格振动波会在纳米颗粒的界面处发生反射或衰减, 从而局域在纳米颗粒内(声子局域效应)。因而, 纳米晶体中的声子波函数不能以布洛赫波的形式存在, 可以用在纳米晶粒边界处衰减到非常小的高斯局域函数, 与布洛赫型的波函数相乘, 来描述这一效应^[1,3,5-7]。只有当晶粒尺寸小于约 20 个晶格参数时, 声子波函数的空间限制才能较为显著。这种限制, 导致一级拉曼过程的 $q \approx 0$ 选择定律被破坏, 在布里渊区中心附近 $\Delta q \sim \pi/d$ 内的所有声子都将能参与拉曼散射过程。取决于色散曲线, 拉曼谱通常会显示出明显的不对称性。

二氧化钛是目前研究最多的过渡金属氧化物材料之一, 广泛应用于光纤、光波导、化学传感器和太阳能电池等领域^[9-11]。在实验和理论上, 单晶和纳米晶 TiO_2 的晶格振动和光学性质, 都进行了广泛的研究^[12-19]。一方面, 晶体基本结构决定了单晶和纳米晶有类似的晶格振动性质; 另一方面, 纳米晶 TiO_2

应有其不同之处, 如以上所讨论的声子局域效应。有报道认为单晶中 $E_{g(1)}$ 模式的拉曼频移随温度的变化比纳米晶的更趋于线性^[18]。单晶和纳米晶 TiO_2 的拉曼频移和峰宽随温度的变化呈现出不同之处。对 $E_{g(1)}$ 模式, 在纳米晶 TiO_2 中, 仅认为三声子过程对频率蓝移和峰宽有贡献; 而在单晶中, 拉曼位移和峰宽分别来源于四声子和三声子过程^[2,20]。声子耦合在纳米尺度的晶体中是否得到增强, 报道的结果彼此不一致^[2,5]。因此需要很好的试验设计和理论拟合来澄清这些分歧。

本文对不同晶粒尺寸的纳米晶锐钛矿相 TiO_2 进行了变温拉曼散射研究。为了分析拉曼谱随晶粒尺寸和温度的变化, 考虑了声子局域、热膨胀、非简谐声子耦合、晶粒尺寸分布和表面应力等可能因素的影响。

2. 实验方法

通过溶胶凝胶法制备纳米晶锐钛矿相 TiO_2 粉末。使用钛酸四正丁脂($Ti(OBu)_4$)、醋酸、水和无水乙醇作为反应前驱物, 在溶胶中加入聚乙二醇 400 作为络合剂。将烘干的凝胶在马弗炉中 450℃ 热

* 中国科学技术大学研究生创新基金资助的课题。

† E-mail: jiedewang@ustc.edu.cn

处理2 h, 制得19.4 nm的纳米晶 TiO_2 粉末。分别在180℃和120℃下, 用高压釜对溶胶进行溶剂热反应, 制备出8.6和5.6 nm的纳米晶粉末。X射线衍射数据表明, 所有样品只有锐钛矿相的峰。当纳米晶的尺寸小于约3—4 nm时, 其声子色散曲线和布里渊区的形状可能会与 TiO_2 块材晶体有很大不同^[21]。而对于尺寸约20 nm的纳米颗粒, 其声子频率等晶格动力学性质趋近于 TiO_2 块体材料^[22]。所以, 19.4 nm的 TiO_2 可以近似看成块材 TiO_2 来作为参考。拉曼散射测量使用的实验装置为LABRAM-HR型, 激光波长为514 nm, 测量温度范围为83 K到723 K。

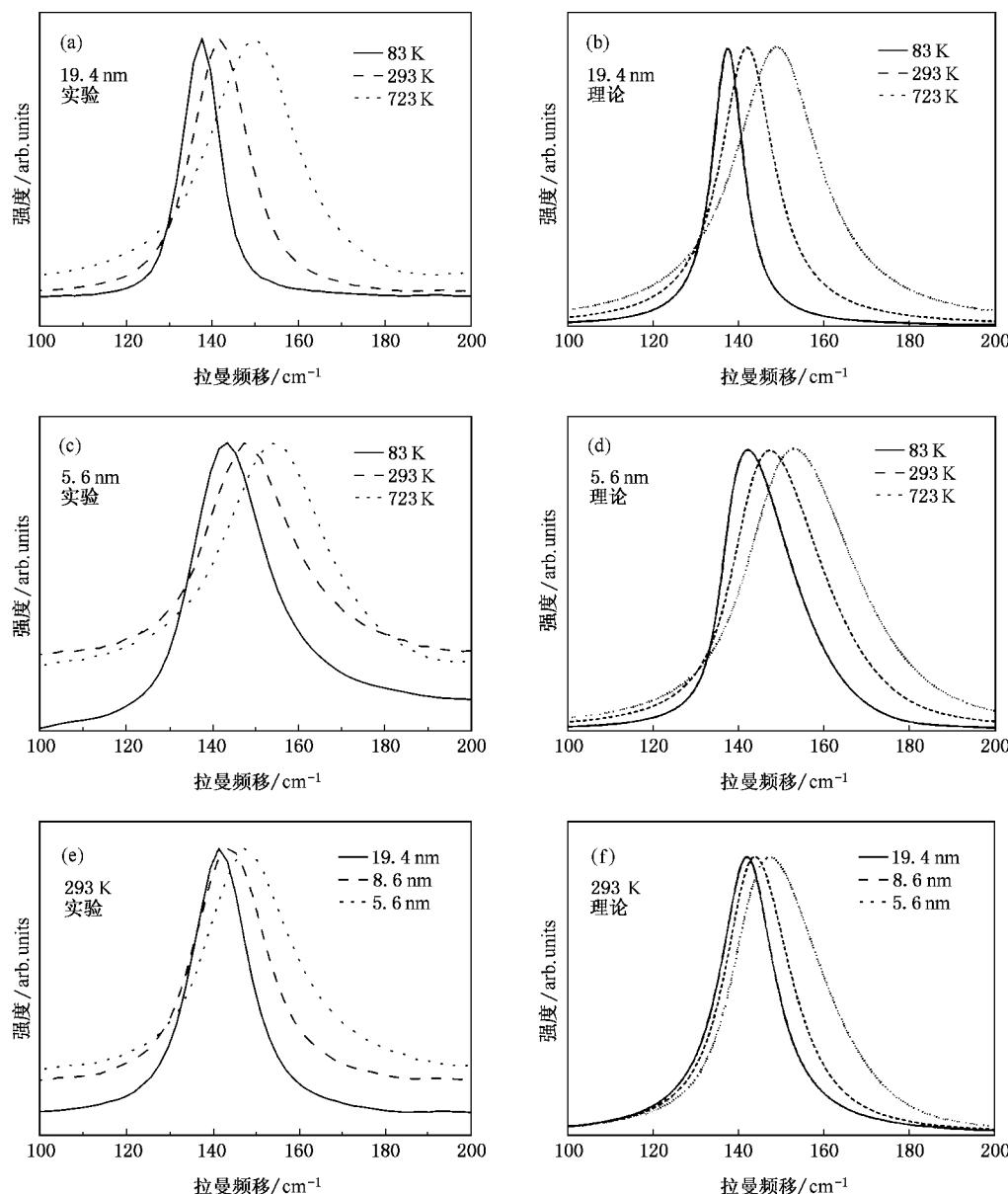


图1 $E_{g(1)}$ 模式的实验和理论拉曼谱图 (a)(b)和(c)(d)分别为19.4和5.6 nm在不同温度下的实验和理论计算拉曼谱 (e)(f)293 K下不同晶粒尺寸的实验和理论计算拉曼谱

3. 实验结果与讨论

3.1. 不同纳米尺寸晶粒 $E_{g(1)}$ 峰变温拉曼频率和线宽的拟合及讨论

图1(a)(b)和(c)(d)分别为19.4和5.6 nm样品的 $E_{g(1)}$ 模式随温度变化的实验和理论计算拉曼谱图。可以看出, 随着温度的升高, $E_{g(1)}$ 模式发生了明显的频率蓝移和线宽展宽。并且5.6 nm样品的 $E_{g(1)}$ 峰在低温下有较显著的非对称展宽。图1(e)和(f)分

别为室温下不同晶粒尺寸样品的 $E_{g(1)}$ 模式的实验和理论计算谱图。相对 19.4 nm 样品, 8.6 和 5.6 nm 样品的 $E_{g(1)}$ 峰显示出较明显的峰位蓝移和线宽展宽。从图 1 看出, 实验结果和理论计算符合得很好, 具体的拉曼谱理论计算, 将在 3.2 节介绍。

3.1.1. 不同纳米尺寸晶粒 $E_{g(1)}$ 峰变温拉曼频率的拟合及讨论

不同晶粒尺寸样品 $E_{g(1)}$ 峰的拉曼频移随温度的变化如图 2 所示。大多数文献认为, 拉曼频移随温度变化的原因来自于热膨胀和光学声子与其他声子支发生的非简谐振动耦合^[5, 23–26]。拉曼频率随温度的变化可表达为^[23]

$$\begin{aligned} \omega(T) = & (\omega(0) - p_1 - p_2) \\ & \times \exp \left[-\gamma \int_0^T (2\alpha_{\perp}(T') + \alpha_{\parallel}(T')) dT' \right] \\ & + p_1 \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) \\ & + p_2 \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right), \quad (1) \end{aligned}$$

其中 γ 是格临爱森参数, α_{\parallel} 和 α_{\perp} 分别是平行和垂直于 c 轴的热膨胀系数, 文献[23]和[27]给出了它们随温度变化的关系式。 $\omega(0)$ 是温度为 0 K 时的拉曼频率。 p_1 和 p_2 是 0 K 时, 非简谐项对拉曼频移的贡献。方程(1)中第一项包含热膨胀对频移的贡献, 第二和第三项是声子间的非简谐耦合引起的频移。根据 Klemens 模型, 第二项描述了一个光学声子和两个低能声学声子的耦合(三声子过程), 第三项表示光学声子和三个声学声子的耦合(四声子过程), 其中 $x = \hbar\omega(0)/2k_B T$, $y = \hbar\omega(0)/3k_B T$ ^[24, 28]。

取 $\omega(0)$, p_1 和 p_2 为拟合参数对拉曼频移进行三参数拟合^[23]。先用二次多项式的最小二乘法进行拟合, 外推出 0 K 时的拉曼频率 $\omega(0)$, 然后取 p_1 和 p_2 为拟合参数进行两参数拟合。这种拟合过程在高于 200 K 时, 给出好的拟合曲线, 而当低于 200 K 时, 拟合点总是小于或者大于实验点^[3, 25]。因此, 我们采用三参数拟合。

图 2(a) 是不同晶粒尺寸的 $E_{g(1)}$ 峰的拉曼频移随温度变化的实验数据与拟合曲线。拟合曲线表明, 三参数拟合法对拉曼频移的拟合结果非常好。图 2(b) 和(c) 是基于拉曼实验数据, 对 19.4 和 5.6 nm 样品 $E_{g(1)}$ 峰的拉曼频移三参数拟合。 $E_{g(1)}$ 模式的拉曼频移随温度增加而强烈地蓝移。表 1 列出了拟合参数。19.4, 8.6 和 5.6 nm 的样品在 0 K 时的拉曼频率

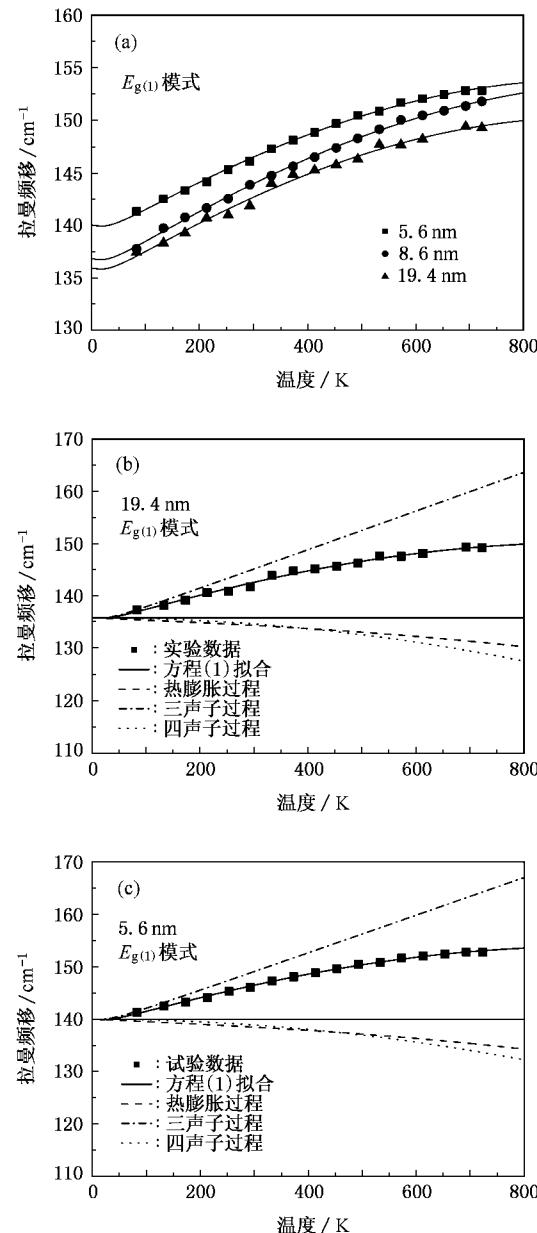


图 2 $E_{g(1)}$ 模式拉曼频移的实验数据与三参数拟合为 (a) 三种晶粒尺寸的拉曼实验数据和拟合 (b) 19.4 nm 样品的三参数拟合 (c) 5.6 nm 样品的三参数拟合(图中分别给出热膨胀、三声子和四声子过程的贡献)

$\omega(0)$ 分别是 135.9, 136.8 和 140.0 cm⁻¹。图中拟合曲线分别表示出热膨胀、三声子和四声子过程对频率蓝移的贡献, 水平线为参考线。从图中可以看到, 在低温下(约低于 300 K)频率蓝移的主要贡献来自于三声子过程。随着温度的增加, 由于热膨胀和四声子过程的抵消作用, 蓝移过程减慢。从图 2(a) 可以看出, 随着晶粒尺寸的减小, 蓝移程度越弱。即纳米晶样品的尺寸越小, 其蓝移程度越弱。由于纳米晶与块材 TiO_2 的格临爱森参数彼此非常相近^[4, 22],

所以在计算中我们使用了文献[4]中块材的数值。

表1 $E_{g(1)}$ 模式的拉曼频率和线宽与温度关系的拟合参数

$E_{g(1)}$ 模式	$\omega(0) \text{ cm}^{-1}$	p_1/cm^{-1}	p_2/cm^{-1}	Γ_0/cm^{-1}	$\Gamma(300 \text{ K}) \text{ cm}^{-1}$	q_1/cm^{-1}	q_2/cm^{-1}
19.4 nm	135.9	1.809	-0.018	2.7	9.4	1.687	-0.022
8.6 nm	136.8	1.869	-0.016	6.1	12.3	1.477	-0.019
5.6 nm	140.0	1.813	-0.018	11.7	17.4	1.552	-0.032

3.1.2. 不同纳米尺寸晶粒 $E_{g(1)}$ 峰变温拉曼线宽的拟合及讨论

拉曼线宽与温度的关系式可表达为^[23]

$$\Gamma(T) = (\Gamma(0) - q_1 - q_2) + q_1 \left(1 + \frac{2}{e^T - 1}\right) + q_2 \left(1 + \frac{3}{e^T - 1} + \frac{3}{(e^T - 1)^2}\right), \quad (2)$$

与方程(1)相似,方程(2)中的第二和第三项分别对应于三声子和四声子过程。 q_1 和 q_2 是 0 K 时非简谐项对拉曼线宽的贡献, $\Gamma(0)$ 是温度为 0 K 时的拉曼线宽。同样,取 q_1 , q_2 和 $\Gamma(0)$ 为拟合参数进行三参数拟合。

图3(a)是不同晶粒尺寸的 $E_{g(1)}$ 峰的峰宽随温度变化的实验数据与拟合曲线。图3(b)和(c)是基于拉曼实验数据,对 19.4 和 5.6 nm 样品 $E_{g(1)}$ 峰的峰宽的三参数拟合。从图中可以看出,对于 $E_{g(1)}$ 模式,线宽增加的主要贡献来自于三声子过程。随着温度的增加,四声子过程的作用越来越强,并且部分抵消三声子过程的作用。对于三个晶粒尺寸的样品,当温度趋于 0 K 时,拉曼线宽均趋于常数。19.4, 8.6 和 5.6 nm 晶粒在 0 K 时的拉曼线宽 $\Gamma(0)$ 分别是 2.7, 6.1 和 11.7 cm^{-1} 。另外,线宽的变化并不是像文献[2]和[20]中所报道的那样,随着温度的增加而线形增加。与拉曼频移的拟合类似,为了得到很好的线宽拟合结果,必须同时考虑三声子和四声子过程。而且,与其他两个样品相比,5.6 nm 样品的峰宽变化最小。

在室温下,块材和 19.4 nm TiO_2 的 $E_{g(1)}$ 模式的峰位分别是 144 和 141.8 cm^{-1} ,线宽分别为 7.0 和 9.4 cm^{-1} 。考虑到由仪器引起的误差,可以认为 19.4 nm 纳米晶的值与块材晶体的有关参数接近。把 19.4 nm 样品当作基准样品,在室温下 8.6 和 5.6 nm 样品的峰位蓝移分别为 2.0 和 4.3 cm^{-1} ,线宽展宽分别为 2.9 和 8.0 cm^{-1} 。其中对于纳米晶颗粒的拉曼频移,必须考虑表面应力的贡献和氧空位的存在^[5]。表面应力与表面自由能相联系,而纳米颗粒的

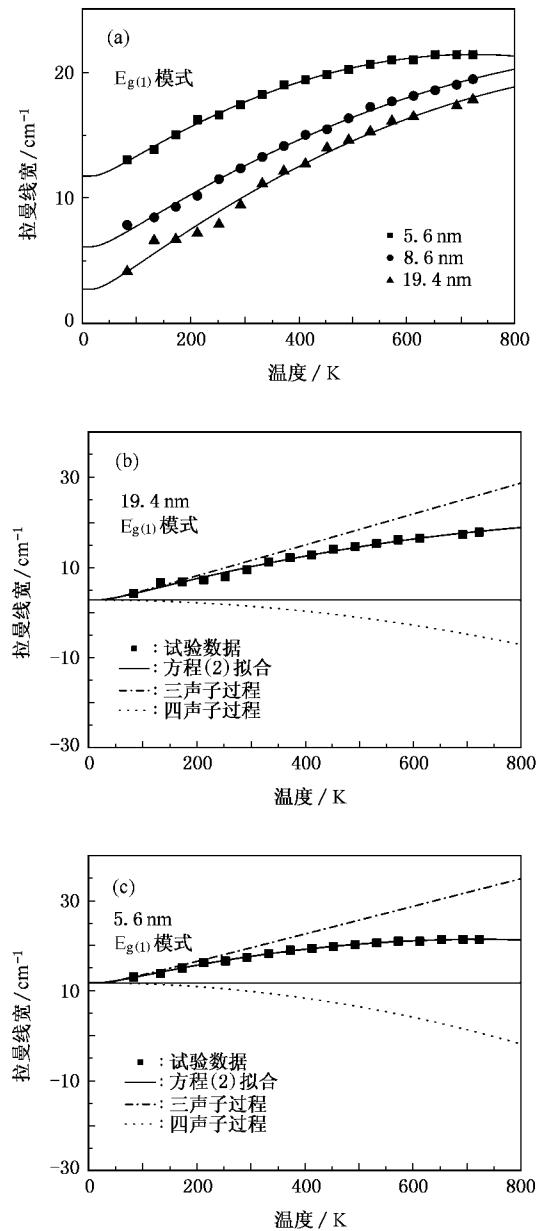


图3 $E_{g(1)}$ 模式拉曼线宽的实验数据与三参数拟合 (a)三种晶粒尺寸的拉曼数据和拟合 (b)19.4 nm 样品的三参数拟合 (c) 5.6 nm 样品的三参数拟合(图中分别给出三声子和四声子过程的贡献)

总自由能的很大一部分来自于其表面自由能的贡献。对直径为 d 的球形颗粒,表面应力造成的内外压

强差 P , 可以写成 $P = 4f/d$, 其中表面张应力 $f \sim 1.5 \text{ Jm}^{-2}$ ^[4-29]。由氧空位引起的静水压应力会导致 $E_{g(1)}$ 模式的拉曼频移的蓝移。这两种效应的总体结果反映在晶格参数的变化上。我们的 X 射线衍射测量表明, 随着晶粒尺寸的减小, 纳米晶的晶格参数增大。19.4 nm 和 5.6 nm TiO_2 的 a 和 c 分别是 0.3780, 0.3791 和 0.3803 nm 和 0.9383 和 0.9571 nm, a 和 c 的相对变化, 即 $\Delta a/\Delta c$, 为 0.302。这与理论报道的沿 a 和 c 方向线性压缩的比值严格一致^[17]。这就意味着, 在球形颗粒中, 这种拉伸应力是静水压类型。原子力显微镜图象显示 TiO_2 纳米颗粒非常近似球形^[30]。拉伸应力引起 $E_{g(1)}$ 模式的红移。纳米晶锐钛矿相 $E_{g(1)}$ 频率随压强的变化关系为 $d\nu/dP = 2.58 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ ^[4]。同样把 19.4 nm 的样品当作基准样品, 张应力引起的 8.6 nm 和 5.6 nm 样品的峰位红移分别是 1 和 2 cm^{-1} 。

3.2. $E_{g(1)}$ 拉曼峰的拟合计算及讨论

在纳米尺度的晶体中, 声子波函数在空间上被限制在单个纳米颗粒内。可以用一局域函数与布洛赫型的波函数相叠加, 来描述纳米晶中的振动波函数, 即

$$\varphi(\mathbf{q}, \mathbf{r}) = u(\mathbf{r}, d)\psi(\mathbf{q}, \mathbf{r})\exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad (3)$$

其中, $u(\mathbf{r}, d)$ 是局域函数, $\psi(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ 是一个反映晶体周期性的函数, \mathbf{q} 是波矢, \mathbf{r} 是实空间的位置矢量。只有当晶粒尺寸小于约 20 个晶格参数时, 这种声子局域效应才变得较为显著。对于 TiO_2 , 在 a 方向上, 这相当于晶粒尺寸约为 7.6 nm。依照量子理论的不确定性原理, 在纳米晶体中, 对波函数的空间限制会破坏拉曼过程的 $\mathbf{q} \approx 0$ 选择定则。在布里渊区中心附近 $\Delta\mathbf{q} \sim \pi/d$ 内的所有声子都将参与一级拉曼散射过程。在下面的讨论中, 我们假设第一布里渊区内所有声子都参与拉曼散射过程^[7, 21]。从而, 波函数 $\varphi(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ 是整个布里渊区内所有波矢的本征函数, 经过傅里叶系数 $C(0, \mathbf{q})$ 加权后的叠加, 偏离中心的声子的权重随着晶粒尺寸的减小而增加。对球形的纳米晶和一级拉曼散射, 假设 $u(\mathbf{r}, d)$ 是高斯局域型函数, 拉曼强度 $I(\omega)$ 可以表达为^[7, 21, 31-33]

$$I(\omega) = \int_{BZ} \frac{|C(0, \mathbf{q})|^2 d^3 \mathbf{q}}{[\omega - \omega(\mathbf{q}, T)]^2 + (\Gamma_o(T)/2)^2}, \quad (4)$$

其中, 积分遍布第一布里渊区。 $\Gamma_o(T)$ 包括块状晶体的拉曼线宽(2)式中的非简谐项和晶粒尺寸分布的

贡献, 以及仪器和应力引起的展宽。 $\omega(\mathbf{q}, T)$ 是描述声子色散关系的函数。傅里叶权重系数为^[7, 21, 31-33]

$$|C(0, \mathbf{q})|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right), \quad (5)$$

从方程(5)可以看出, 随着波矢 \mathbf{q} 和晶粒尺寸 d 的增加, 偏离中心的声子的权重迅速变小。

图 4(a) 和(b) 分别为室温下 19.4 和 5.6 nm 样品的 $E_{g(1)}$ 模式的理论拟合与实验数据的对比。对三种晶粒尺寸的样品, 必须考虑到晶粒尺寸的分布 $F(d)$ 对拉曼线形的影响。X 射线衍射数据表明 $F(d)$ 可以看成是高斯型的函数。这样, 拉曼强度 $I(\omega)$ 可以表达为

$$I(\omega) = \int_0^\infty F(d) I(\omega, d) dd. \quad (6)$$

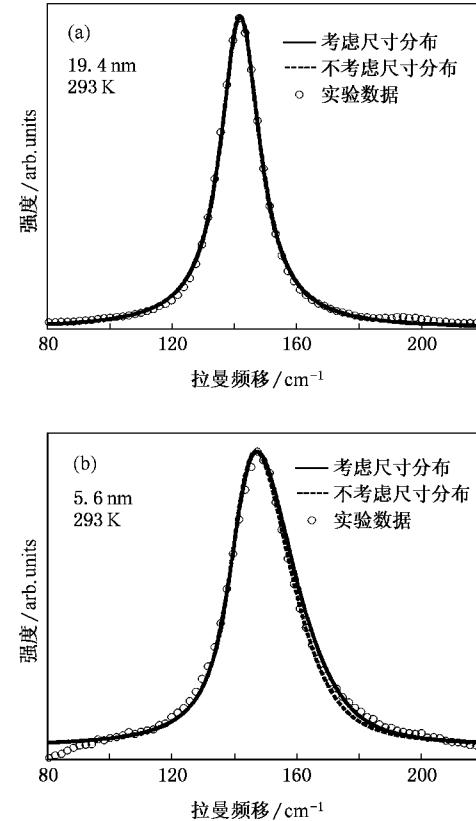


图 4 室温下晶粒尺寸分布对 $E_{g(1)}$ 模式的拉曼频移和线宽的影响 (a) 19.4 nm (b) 5.6 nm

采用球形布里渊区和各向同性色散关系, $E_{g(1)}$ 模式的色散关系可以简化为^[7, 21, 33]

$$\omega(\mathbf{q}, T) = \omega_o(T) + \Delta \times [1 - \cos(\mathbf{q} \times \mathbf{a})], \quad (7)$$

其中 $\Delta = 20 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_o(T)$ 是与温度有关的块状晶体拉曼频率。利用简化的声子色散关系和方程(6), 我

们对 $E_{g(1)}$ 模式拉曼图谱的峰位、线宽和峰形均作出了很好的计算,如图 1 和 4 所示。这说明,声子局域引起较小尺寸纳米晶 $E_{g(1)}$ 模式,在高波数段的非对称展宽和频率蓝移。

由以上讨论可知,纳米晶 TiO_2 的 $E_{g(1)}$ 模式的拉曼频移和线宽的变化,来源于多种因素的贡献,即声子局域、应力、非简谐效应、纳米晶粒尺寸分布以及氧空位的存在。如图 4(a)所示,晶粒尺寸分布对 19.4 nm 样品的拉曼频率和线宽几乎没有影响。对于 5.6 nm 的样品,图 4(b)所示的计算结果表明,尺寸分布几乎不影响其拉曼频移,仅其线宽增加 1.4 cm^{-1} 。如前所述,把 19.4 nm 的样品当作基准样品,应力引起的 8.6 和 5.6 nm 样品的峰位红移分别是 1 和 2 cm^{-1} ;所以,声子局域引起的 8.6 和 5.6 nm 样品的峰位蓝移分别是 3 和 6.3 cm^{-1} 。把 19.4 nm 的样品当作基准样品,8.6 和 5.6 nm 样品的线宽分别增加了 2.9 和 8.0 cm^{-1} 。由应力引起的线宽变化分别是 0.4 和 0.8 cm^{-1} 。所以,声子局域引起的两种样品的线宽展宽分别是 3.3 和 8.8 cm^{-1} 。因此,相对于对峰位移动的影响,声子局域对线宽展宽的作用更显著。

3.3. 不同纳米尺寸晶粒中声子寿命的讨论

图 2 和 3 所示的 $E_{g(1)}$ 模式的拉曼频率和线宽的实验数据中,包含了以上讨论的所有效应。除了非简谐耦合,其他的效应都可以认为与温度无关。我们可以认为随着温度的增加,拉曼频率与线宽的变化仅仅是由非简谐耦合引起的。因此,线宽 $\Gamma_o(T)$ 可以描述为与温度有关的 $\Gamma(T)$ 和与温度无关的 Γ_o 之和,即 $\Gamma_o(T) = \Gamma(T) + \Gamma_o^{[5,34]}$ 。把 $\Gamma_o(T)$ 外推到 0 K 可得到 Γ_o 。表 1 中列出了三种样品的 Γ_o 值。从图 2 和 3 可以看出,5.6 nm 样品的拉曼频移和线宽随温度的变化程度最小,而 19.4 nm 样品的变化程度是最大的。这说明纳米晶粒越小,其声子耦合并不见得越快;在纳米尺度的晶体中,其声子耦合的速率变慢。

在纳米尺度的晶体中,其声子耦合是否得到加强,文献中报道的结果并不一致。本文与文献 [5] 中对 CeO_2 的研究,都同时考虑了三声子和四声子过程,结果表明在纳米晶中声子耦合没有得到加强。然而文献 [2] 和 [34] 中分别对 Si 和 TiO_2 进行了拉曼研究,其结果显示,在纳米颗粒中声子耦合得到了加

强。但是文献 [2] 和 [34] 仅考虑了三声子过程,而且实验温度仅升温至 300 K。目前,在纳米尺度的晶体中,声子耦合速率较慢的具体物理图像还不清楚。在尺寸较大的纳米晶体(\geq 约 20 个晶格参数)或块材中,晶格振动波是用布洛赫型的波函数来描述的。晶体中声子衰减主要源于非简谐声子耦合和声子在缺陷中心的散射。在纳米尺度的晶体中,晶格振动波由方程 (3) 来描述,在晶体边界处发生反射从而被限制在纳米尺度的范围内。

声子寿命 $\tau_o(T)$ 可以表达成与温度有关的 $\tau(T)$ 和与温度无关的 τ_o 之和,即 $1/\tau_o(T) = 1/\tau(T) + 1/\tau_o$ 。可以通过能量-时间的不确定关系来估算声子寿命 τ ,即 $\Delta E/\hbar = 1/\tau$ 。其中, ΔE 是以 cm^{-1} 为单位的拉曼峰的半高宽, \hbar 是普朗克常数。0 K 时,与 19.4、8.6 和 5.6 nm 的纳米晶 TiO_2 相应的声子寿命分别为 2.0×10^{-12} 、 0.87×10^{-12} 和 0.45×10^{-12} s。当温度非常低时,5.6 nm 样品的声子寿命比较短,这主要是由声子局域所决定的。由波色-爱因斯坦分布函数所给出的声子数,即 $n(\omega, T) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ 随着温度的增加而增加。理论计算表明,晶粒尺寸越大,其中的声子密度越小^[35]。与非简谐衰减相关的声子寿命 $\tau(T)$,随着晶粒尺寸的减小而增加。模式局域性越强,声子寿命越长^[36]。因此,晶粒尺寸越小,非简谐衰减越慢。

尽管纳米尺度的晶体中声子耦合较慢,对三种尺寸的纳米晶来讲,其与温度相关的晶格振动机理在本质上是一样的。为了得到很好的拟合,需同时考虑三声子和四声子过程,其中三声子过程起主要作用。随着温度的升高,四声子过程增强,并对三声子过程起抵消作用。

4. 结 论

本文对晶粒尺寸为 19.4、8.6 和 5.6 nm 的纳米晶锐钛矿相 TiO_2 ,进行了变温拉曼散射研究。以上三种纳米晶粒的晶格振动机理,在本质上是相同的。为了得到很好的拟合,需要同时考虑三声子和四声子过程,其中三声子过程起主要作用。随着温度的升高,四声子过程增强,并对三声子过程起抵消作用。与大颗粒的 TiO_2 晶体相比,纳米尺度的晶体中声子耦合较慢。在低温区,声子局域是导致纳米晶体中声子寿命非常短的原因。相对于对峰位移动的影响,声子局域对线宽展宽的作用更显著。

- [1] Blaji S ,Djaoued Y ,Robichaud J 2006 *J. Raman Spectrosc.* **37** 1416
- [2] Zhu K ,Zhang M ,Chen Q ,Yin Z 2005 *Phys. Lett.* **340** 220
- [3] Scepanovic M J ,Grujic-Brojcin M ,Dohcevic-Mitrovic Z D ,Popovic Z V 2007 *Appl. Phys. A* **86** 365
- [4] Hearne G R ,Zhao J ,Dawe A M ,Pischedda V ,Maaza M ,Nieuwoudt M K ,Kibasomba P ,Nemraoui O ,Comins J D ,Witcomb M J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 134102
- [5] Spanier J E ,Robinson P D ,Zhang F ,Chan S W ,Herman I P 2001 *Phys. Rev. B* **64** 245407
- [6] Adu K W ,Gutierrez H R ,Kim U J ,Eklund P C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 155333
- [7] Adu K W ,Gutierrez H R ,Kim U J ,Sumanasekera G U ,Eklund P C 2005 *Nano Letters* **5** 409
- [8] Verma P ,Gupta L ,Abbi S C ,Jain K P 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4109
- [9] Siefering K L ,Griffin G L 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 1206
- [10] Logothetis E M ,Kaiser W J 1983 *Sens. Actuat.* **4** 333
- [11] O'Regan B ,Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [12] Asahi A ,Taga Y ,Mannstadt W ,Freeman A J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7459
- [13] Canginani G ,Baldereschi A ,Posternak M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 121101
- [14] Mikami M ,Nakamura S ,Kitao O ,Arakawa H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155213
- [15] Gonzalez R J ,Zallen R ,Berger H 1997 *Phys. Rev. B* **55** 7014
- [16] Fahmi A ,Minot C ,Silvi B ,Causa M 1993 *Phys. Rev. B* **47** 11717
- [17] Calatayud M ,Mori-Sanchez P ,Beltran A ,Pendas A M ,Francisco E ,Andres J ,Recio J M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 184113
- [18] Du Y L ,Deng Y ,Zhang M S 2006 *J. Phys. Chem. Solids* **67** 2405
- [19] Ohsaka T ,Izumi F ,Fujiki Y 1978 *J. Raman Spectrosc.* **7** 321
- [20] Ohsaka T 1980 *J. Phys. Soc. Japan* **48** 1661
- [21] Bersani D ,Lottici P P ,Ding X 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 73
- [22] Swamy V ,Kuznetsov A ,Dubrovinsky L S ,Caruso R A ,Shehukin D G ,Muddle B C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184302
- [23] Wang D ,Chen B ,Zhao J 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 113501
- [24] Balkanski M ,Wallis R F ,Haro E 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1928
- [25] Li W S ,Shen Z X ,Feng Z C ,Chua S J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3332
- [26] Alim K A ,Fonoferov V A ,Balandin A A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 53103
- [27] Krishna Rao K V ,Nagender Naidu S V ,Iyengar L 1970 *J. Amer. Ceram. Soc.* **53** 124
- [28] Klemens P G 1966 *Phys. Rev.* **148** 845
- [29] Zhang H ,Banfield J F 1998 *J. Mater. Chem.* **8** 2073
- [30] Wang D ,Zhang X ,Wu K ,Xu S 2006 *Chem. Lett.* **35** 884
- [31] Richter H ,Wang Z P ,Ley L 1981 *Solid State Commun.* **39** 625
- [32] Campbell H I ,Fauchet P M 1986 *Solid State Commun.* **58** 739
- [33] Zhang W F ,He Y L ,Zhang M S ,Yin Z ,Chen Q 2000 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **33** 912
- [34] Mishra P ,Jain K P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 14790
- [35] Voort M ,Smit G D J ,Akimov A V ,Dijkhuis J I ,Feoktistov N A ,Kaplyanskii A A ,Pevtsov A B 1999 *Physica B* **263-264** 473
- [36] Li X Q ,Nakayama I ,Arakawa Y 1998 *Phys. Rev. B* **57** 12285

Anharmonic phonon coupling and phonon confinement in nanocrystalline anatase TiO_2 ^{*}

Zhao Jian-Hua Chen Bo Wang De-Liang[†]

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University
of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 8 September 2007; revised manuscript received 18 October 2007)

Abstract

A temperature-dependent Raman scattering study of the $E_{g(1)}$ mode was carried out at 83 to 723 K for nanocrystalline anatase TiO_2 with different sizes of 19.4, 8.6 and 5.6 nm. By means of a combined model of anharmonic coupling and phonon confinement, the $E_{g(1)}$ Raman spectra were fitted and calculated. The results show that, the temperature-dependent lattice vibration fundamentals are essentially the same for the three samples. The blue shift of Raman frequencies mainly comes from the contribution of three-phonon processes. In order to get good fittings, both the three- and four-phonon processes need to be considered. With increasing temperature, the four-phonon process becomes more important and counteracts the effect of the three-phonon process. The anharmonic-decay-related phonon lifetime increases as nanocrystalline size decreases, and the smaller nanoparticles have slower anharmonic decay. At low temperatures, the phonon confinement is responsible for a much shorter phonon lifetime for the 5.6-nm nanocrystals. The phonon confinement induces a blue shift of the $E_{g(1)}$ mode and an asymmetrical broadening at high frequencies. It has a relatively larger effect on the linewidth broadening than on the peak shift.

Keywords : nanocrystalline TiO_2 , Raman scattering, anharmonic coupling, phonon confinement

PACC : 6146, 7830, 6320R, 6320P

* Project supported by the Graduate Innovation Foundation of University of Science and Technology of China.

† E-mail: eedewang@ustc.edu.cn