

钛酸锶纳米颗粒界面层特性的光谱学研究^{*}

吴雪炜 刘晓峻[†]

(南京大学电子科学与工程系, 近代声学教育部重点实验室, 南京 210093)

(2007 年 12 月 29 日收到, 2008 年 1 月 16 日收到修改稿)

利用拉曼光谱和紫外—可见光漫反射吸收光谱研究了颗粒度为 10—80 nm 的钛酸锶纳米颗粒的界面层特性。研究发现, 当样品颗粒度从 80 nm 减小至 10 nm 时, 一阶极化 TO_2 模的拉曼强度有显著增加, 表明在样品边界层中存在由增强表面缺陷偶极子造成的微极化区。相反, 一阶非极化 TO_3 模的拉曼强度随颗粒度的减小而降低。同时, 发现 TO_2 和 TO_3 模的频率随着颗粒度的减小而发生软化, 表明 Ti—O 键的键长随颗粒度减小而增加, 与 XRD 观察到的晶格扩张相符合。紫外—可见光漫反射吸收光谱的检测结果表明, 钛酸锶纳米颗粒的晶格扩张导致能隙宽度变大, 与 Harrison 能带结构理论一致。位于 ~ 359 nm 处的附加能级吸收峰强度随颗粒度减小而增加, 表明界面层微极化区扩张造成表面缺陷态的增加。

关键词: 纳米钛酸锶颗粒, 微极化区, 晶格扩张, 表面缺陷态

PACC: 3640, 6830, 7800, 7155

1. 引 言

近年来, 纳米金属氧化物由于在太阳能电池和塑性陶瓷等众多技术方面具有潜在的应用价值而备受关注^[1]。到目前为止, 许多关于纳米金属氧化物结构以及光学特性的研究已见诸报道^[2], 结果表明这类材料的晶格结构以及光学特性与其颗粒大小有密切关系。进一步研究发现^[3], 当材料的颗粒度减小至纳米尺度时, 由于纳米材料中量子限制效应、表面应力以及缺陷中心的存在, 这类纳米材料表现出独特的物理特性。

在室温下, 钛酸锶晶体呈钙钛矿立方晶系结构, 是一种量子顺电相金属氧化物, 其光学能隙为 3.22 eV。目前, 关于钛酸锶的研究热点主要集中在物理特性的尺寸效应及其温度依存性, 包括量子顺电态至铁电态的相变^[4]、光学及介电特性的变化^[5, 6]、界面层和形态特性^[7]。研究结果表明, 当颗粒度降低至纳米尺寸时, 纳米钛酸锶颗粒呈现出与体材料相异的物理特性。例如, 由于本征表面态和缺陷中心的形成, 纳米钛酸锶颗粒的光致发光强度随着颗粒度的减小而增强^[8]。此外, 与量子振荡相关的临界温度

T_c 随颗粒度的减小而上升^[9], 表明在纳米钛酸锶颗粒中存在增强的偶极子交换相互作用。最近, Petzelt 等^[10]发现颗粒度为 150 nm 的钛酸锶纳米陶瓷在边界层出现极化区域, 其对材料的介电、红外和拉曼特性都有重要影响, 如造成低温下介电常数的大幅度降低, 拉曼软模的硬化等。此现象被归结为钛酸锶纳米颗粒的边界效应。

拉曼光谱是检测材料表面局域对称性变化最精确的方法之一。本文研究结果表明, 颗粒度大小为 10—80 nm 的钛酸锶纳米颗粒存在明显的界面层特性。当样品颗粒度从 80 nm 减小至 10 nm 时, 一阶极化拉曼 TO_2 模的强度显著增加, 表明在样品边界层中存在微极化区。另一方面, 一阶极化拉曼 TO_2 和 TO_3 模的频率随着颗粒度的减小而发生软化, 表明 Ti—O 键的键长随颗粒度减小而变长, 这与 XRD 观察到的晶格扩张相符合。紫外—可见光漫反射吸收光谱的研究结果表明, 钛酸锶纳米颗粒的晶格扩张会导致样品能隙宽度的增大, 与 Harrison 能带结构理论一致。位于 ~ 359 nm 处的附加能级吸收峰强度随颗粒度减小而增加, 表明界面层微极化区扩张造成表面缺陷态的增加。

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10574071)资助的课题。

[†] 通讯联系人, E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn

2. 实 验

采用溶胶-凝胶法制备钛酸锶纳米颗粒^[11]. 将 $\text{Ti}(\text{I-OC}_3\text{H}_7)_4\text{-Si}(\text{OCH}_3\text{OC}_2\text{H}_4)_2$ (钛酸四异丙脂-异丙醇-水-钛酸锶体系) 以化学计量比混合, 用 2-methoxyethanol (2-甲氧基乙醇) 稀释, 然后回流加热 24 h. 待产物凝胶化后, 分别以 600, 700, 800 和 900°C 的温度热解煅烧 3 h 而得到颗粒度不同的钛酸锶纳米样品. 钛酸锶纳米样品的晶格结构由日本理学电机 D/max 2500 (Cu $K\alpha$ 靶) X 衍射仪测定. 衍射仪扫描步长为 $2\theta = 0.02^\circ$, 取样时间为 1 s. 图 1 为煅烧温度分别是 900°C 和 600°C 的钛酸锶纳米颗粒的 X 射线衍射图. 可以发现, 钛酸锶纳米样品具有良好的立方结构. 样品的平均颗粒度由谢乐公式 $D = 0.9\lambda/B \cos(\theta)$ 通过计算 (110) 峰所得^[12], 其中 D 是平均颗粒度, $\lambda (= 1.5405 \text{ \AA})$ 为 X 射线波长, B 为 (110) 峰的半高宽, θ 为衍射角. 由此得到样品的颗粒度分别是 10, 40, 70 和 80 nm, 与透射电镜的观察结果相一致. 对于不同颗粒度样品的晶格参数计算则采用最小二乘法计算所得. 图 2(a) 为室温下钛酸锶纳米颗粒晶格常数 a 随颗粒度大小的变化. 可以发现, 当颗粒度由 80 nm 减小至 10 nm 时, 晶格常数 a 由 3.907 Å 增大至 3.922 Å. 图 2(b) 表示由颗粒度为 10 nm 的钛酸锶纳米颗粒的五个强衍射峰计算得到的 $B \cos \theta / \lambda$ 与 $\sin \theta / \lambda$ 的关系. 有效应力大小 η 由 Williams-Hall 方程 $B \cos \theta / \lambda = 1/D + \eta \sin \theta / \lambda$ 求得^[13]. 可以发现, 颗粒度大小为 10 nm 的钛酸锶纳米颗粒中有效应力 η 几乎为零, 而且在颗粒度为 40

nm 的样品中也发现类似情况, 其应力可以忽略不计. 在拉曼光谱实验中, 采用背向散射模式, 波长为 514.5 nm (2.41 eV) 的 Ar 离子激光器作为光源. 为了防止样品损坏, 激光功率密度被控制在 40 W/cm^2 以下. 散射光由装有光子计数系统的双光栅光谱仪 (JobinYvon-U1000) 检测. 紫外—可见光漫反射吸收光谱是利用岛津公司紫外—可见光分光光度计 UV-2550 测定, 采用硫酸钡标准白板作为参照.

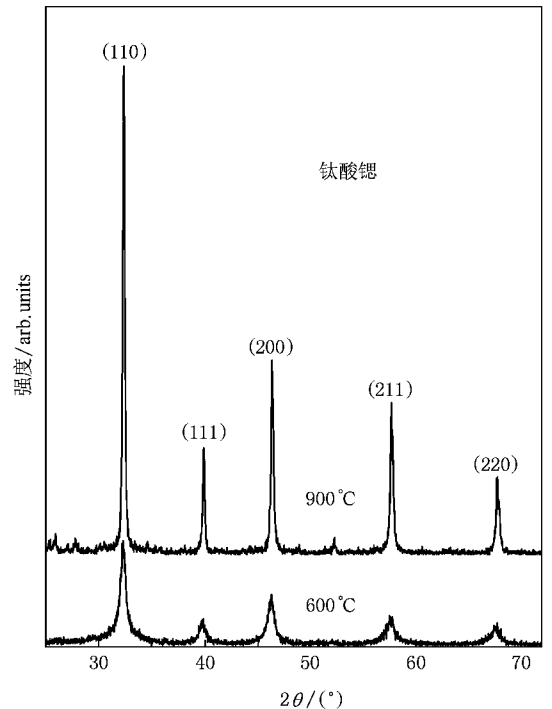


图 1 煅烧温度分别为 900°C (上) 和 600°C (下) 钛酸锶纳米颗粒 XRD 图

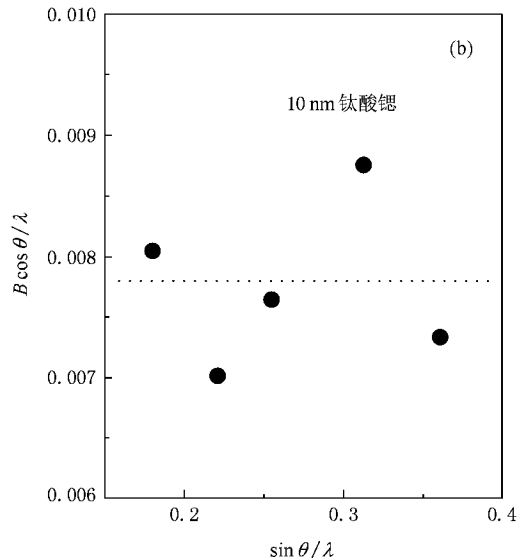
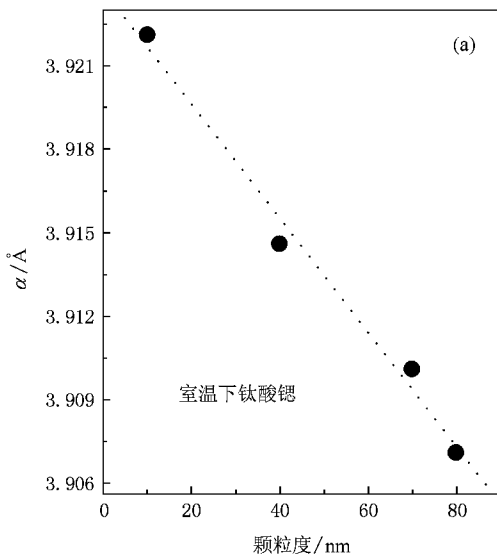


图 2 (a) 室温下钛酸锶纳米颗粒晶格常数 a 随颗粒度大小的变化 (b) 10 nm 钛酸锶颗粒衍射峰的 $B \cos \theta / \lambda$ 与 $\sin \theta / \lambda$ 关系

3. 结果与讨论

室温下,钛酸锶晶体具有理想的立方钙钛矿结构,其空间群为 $Pm\bar{3}m (O_h^1)$. 其光学模为 $3F_{1u} + F_{2u}$ [14], 而 F_{2u} 和 F_{1u} 模均为拉曼非活性模,故在室温下立方相钛酸锶不具有拉曼活性. 随着温度降低至 76 K, 钛酸锶表现出四方对称性 (C_{4v}^1 或 $P4mm$), 每个 F_{1u} 模式分裂成双重简并的 E 模和非简并的 A_1 模, 同时 F_{2u} 模分裂成 E 模和 B_1 模. 因此 $\Gamma_{C_{4v}^1}^{opt} = 3(A_1 + E) + E + B_1$, 其中所有的 A_1 模和 E 模都是拉曼和红外活性的, 而 B_1 模只具有拉曼活性. 由于长程静电力的存在, 每个 A_1 和 E 模进一步分裂成横向 (TO) 和纵向 (LO) 光学模式 [14]. Nilsen 等 [15] 已经详细研究了钛酸锶单晶材料的拉曼特性, 并且将位于 117, 194, 328, 473, 544 和 807 cm^{-1} 的拉曼模依次确定为一阶 $TO_1, TO_2, TO_3, LO_2, TO_4$ 和 LO_4 模. 上述一阶拉曼活性模在钛酸锶单晶中由于拉曼选择定则而被禁止, 而由两个一阶模的耦合或分裂会导致二阶拉曼模的出现. 近年来, 诸多关于钛酸锶拉曼光谱的研究表明, 表面应力、氧原子缺位以及样品外部条件变化等因素可以改变其拉曼特性, 特别是激活一阶拉曼模. Du 等 [16] 在聚晶钛酸锶中观察到一阶拉曼 TO_2, LO_2 和 LO_4 模, 并将此归结为应力效应和氧原子缺位. Akimov 等 [17] 在单晶钛酸锶中也发现了一阶拉曼模, 其由单晶材料中杂质和应力效应造成.

图 3 (a) 是单晶钛酸锶及颗粒度分别为 (b) 80 nm (c) 40 nm 和 (d) 10 nm 的钛酸锶颗粒拉曼光谱及洛伦兹拟合曲线. 图中实线和虚线分别表示一阶和二阶拉曼模. 对于钛酸锶单晶, 位于 239, 285, 385, 617, 667 和 722 cm^{-1} 处的六个宽谱拉曼模属于二阶模, 与前人报道结果相似 [15]. 在 80 nm 钛酸锶颗粒拉曼光谱中, 位于 168, 335, 536, 475 和 795 cm^{-1} 处的拉曼峰分别被归结为一阶 TO_2, TO_3, TO_4, LO_2 和 LO_4 模, 与先前的报道一致 [15]. 随着颗粒度的下降, 一阶模的强度有显著增加, 而位于 380, 665 和 722 cm^{-1} 处的二阶模强度有明显减小. 因此, 钛酸锶纳米颗粒的一阶拉曼模强度可以反映其尺寸效应. 为了更详细地研究拉曼模的变化, 我们采用洛伦兹线型 (对 TO_2 模式采用 Fano 线型 [18]) 对全谱进行了拟合. 如图 3 所示, 实线和虚线分别表示一阶、二阶拉曼模.

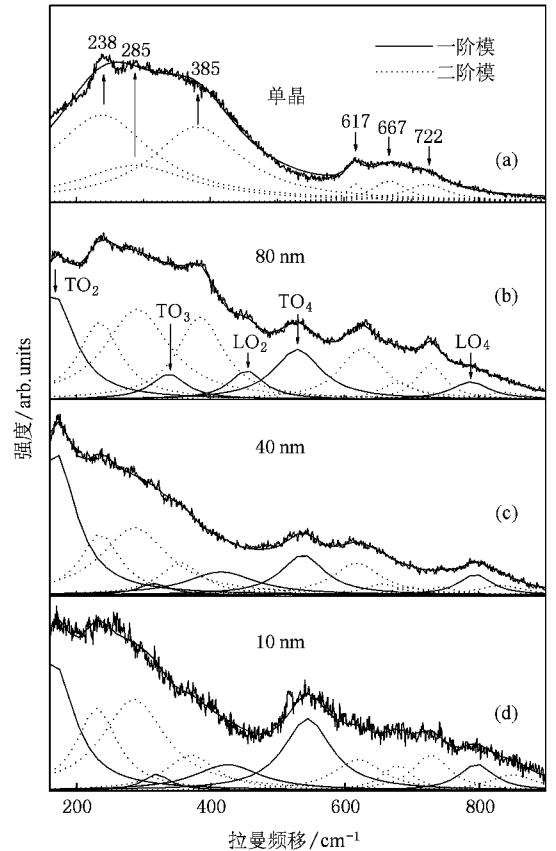


图 3 (a) 单晶钛酸锶及颗粒度分别为 (b) 80 nm (c) 40 nm 和 (d) 10 nm 的钛酸锶纳米颗粒拉曼光谱及洛伦兹拟合曲线 (实线和虚线分别表示一阶和二阶拉曼模)

图 3 中 TO_2 模表现出明显的 Fano 不对称性, 这是由于极化模在极化区与极化波动之间的相互作用造成的 [19]. Petzelt 等 [10] 发现位于 620 cm^{-1} 处的二阶模强度和峰形随着颗粒度的减小没有明显变化, 故可以通过与 620 cm^{-1} 模相比较来讨论一阶模如 TO_2 和 TO_3 模的强度随颗粒度大小的变化.

图 4 为一阶拉曼模相对强度 A_1/A_{620} 和频率随颗粒度的变化 (a) TO_2 模和 (b) TO_3 模. A_1 和 A_{620} 分别为一阶拉曼峰与 620 cm^{-1} 峰的积分强度. 图中虚线为最小二乘法拟合曲线. 可以发现, 当颗粒度由 80 nm 减小到 10 nm 时, TO_2 模相对强度 A_1/A_{620} 从 2.8 增加到 3.8, 而 TO_3 模相对强度由 0.45 减小至 0.28. 众所周知, TO_2 模为拉曼极化模, 可用来表征钛酸锶纳米颗粒中微极化区的极化波动 [19]. 因此 TO_2 极化模强度的变化表明钛酸锶纳米颗粒中极化特性的改变, 即微极化区随着颗粒度的减小在边界区形成并且面积逐渐增大. 这种微极化区域的增大可归结为钛酸锶纳米颗粒边界层中表面缺陷偶极子

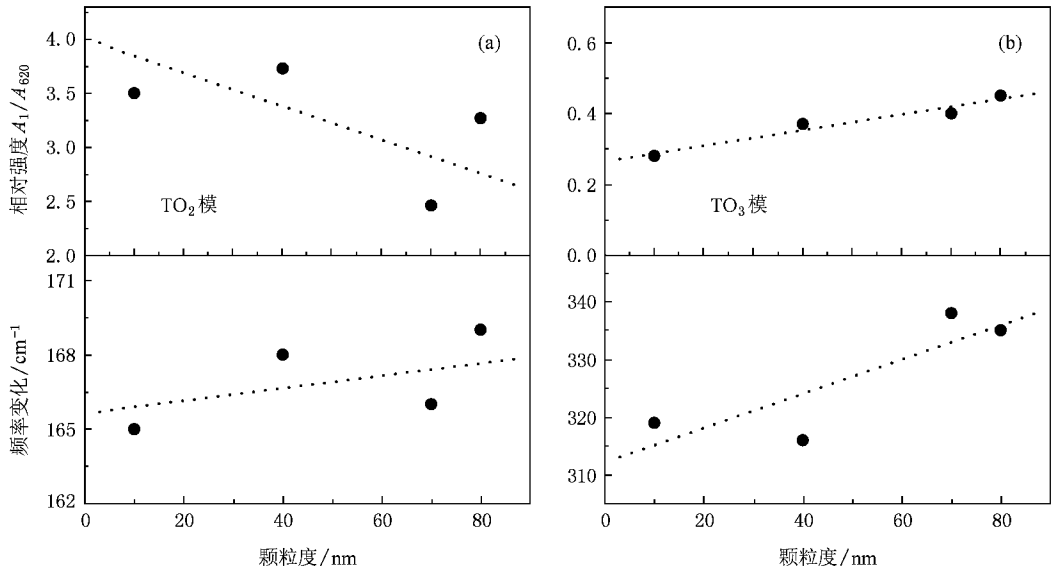


图4 一阶拉曼模相对强度 A_1/A_{620} 和频率随颗粒度的变化 (a) TO_2 模 (b) TO_3 模 (A_1 和 A_{620} 分别表示一阶拉曼模以及 620 cm^{-1} 模的积分强度, 虚线为最小二乘法拟合线)

的增强. 在钛酸锶纳米样品中, 当颗粒度下降至纳米尺度时, 因尺寸减小导致的缺陷、表面应力以及氧缺位很大程度上影响其晶格结构, 并进而导致晶粒的中心对称性降低, 即较大比例的 Ti 离子出现在颗粒的边界层, 导致在晶粒中出现正负原子中心的偏移^[2]. 这种中心偏移会导致样品边界层中表面缺陷偶极子的增强, 最终在边界层中形成微极化区. 在 TiO_2 纳米颗粒中也曾有类似的报道^[2]. 另一方面, 非极化 TO_3 模的相对强度随着颗粒度的减小而变小. 相关研究表明, TO_3 模在长程结构的扭曲增大至声子波长的量级时才能被激活^[20]. 因此, TO_3 模强度减小表明其长程结构受到抑制. 此外, 当颗粒度由 80 nm 减小至 10 nm 时, TO_2 和 TO_3 模的频率分别减小约 3 cm^{-1} 和 20 cm^{-1} , 如图 4 所示. TO_2 和 TO_3 模声子软化行为表明, 样品颗粒度的减小会导致 Ti—O 键的变长. 图 2 的结果也表明, 当颗粒度由 80 nm 减小至 10 nm 时, 晶格参数 a 由 3.907 \AA 增大至 3.922 \AA , 表明了钛酸锶纳米颗粒的晶格扩张. 因此, 拉曼光谱观察到的 Ti—O 键键长变长与 XRD 观察到的晶格扩张相一致.

图 5 为不同颗粒度钛酸锶纳米样品的紫外—可见光漫反射吸收光谱. 虚线为高斯函数拟合曲线. 当颗粒度由 80 nm 减小至 10 nm 时, 位于 313 nm 处的吸收峰蓝移至 302 nm , 强度无显著增加. 根据光吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 之间的关系

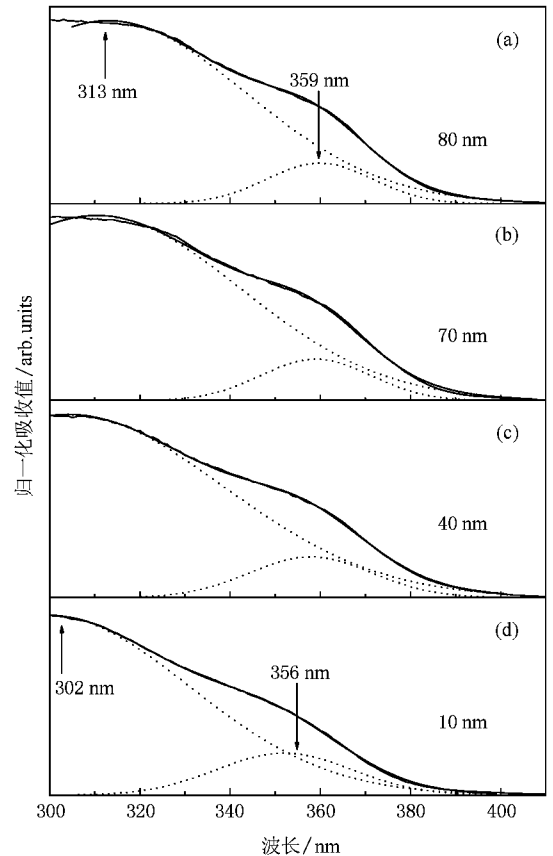


图5 不同颗粒度纳米钛酸锶颗粒的紫外—可见光漫反射吸收光谱(虚线表示高斯函数拟合峰)

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (1)$$

可以计算样品的能隙宽度 E_g , 其中 B 为材料的特征常数. 图 6(a) 为能隙宽度 E_g 随样品颗粒度的变化. 可以发现, 当颗粒度由 80 nm 减小至 10 nm 时, 钛酸锶纳米颗粒的带隙由 3.42 eV 增大至 3.54 eV. 随着晶格扩张, 钛酸锶纳米颗粒的能带结构会发生相应的变化. Harrison 等^[21] 研究了钙钛矿材料钛酸锶的能带结构, 发现其导带底和价带顶的能量可以分别表示为

$$\Gamma_1 = \epsilon_d, \quad (2)$$

$$\Gamma_2 = \epsilon_p + 2\sqrt{2}(\chi V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}), \quad (3)$$

其中 ϵ_d, ϵ_p 分别为 Ti3d 和 O2p 电子态的能量, 而 $V_{pp\sigma}$ 和 $V_{pp\pi}$ 分别为相邻 O2p 电子态的 σ 以及 π 成键的结合能. $V_{pp\sigma}$ 和 $V_{pp\pi}$ 可表示为

$$V_{pp\sigma} + V_{pp\pi} = (\eta_{pp\sigma} + \eta_{pp\pi}) (\hbar^2/m) d^{-n}, \quad (4)$$

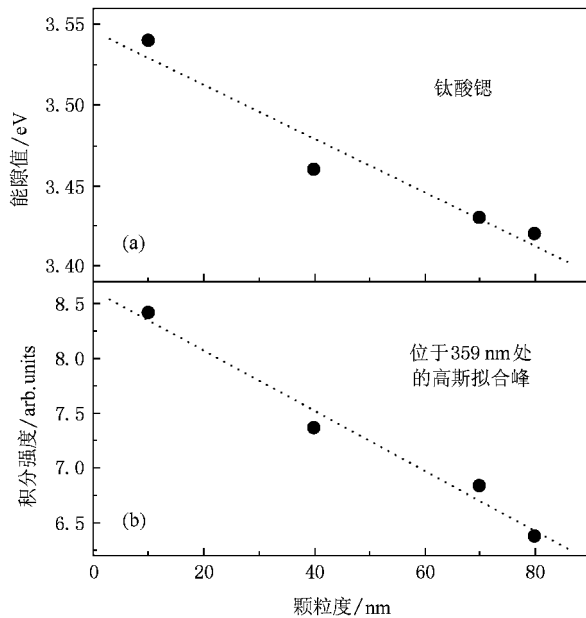


图 6 (a) 纳米钛酸锶颗粒能隙值随颗粒度的变化; (b) 359 nm 处高斯拟合峰积分强度随颗粒度的变化

其中 $\eta_{pp\sigma}, \eta_{pp\pi}$ 和 n ($n > 0$) 为无量纲系数, \hbar 是普朗克常数, m 是电子质量, d 是相邻氧原子之间的距离. 因此, E_g 可以表示为

$$\Gamma_1 - \Gamma_2 = \epsilon_d - \epsilon_p - 2\sqrt{2}(\chi \eta_{pp\sigma} + \eta_{pp\pi}) (\hbar^2/m) d^{-n}. \quad (5)$$

由此可以发现, 随着颗粒度的减小, 相邻氧原子间距由于晶格扩张而增大, 其相互作用进一步减弱, O2p 态结合能 ($V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}$) 也随之减弱, 结果导致能隙 E_g 的增大. 此外, 位于 ~ 359 nm 处的吸收肩峰无明显频移, 但其强度随颗粒度从 80 nm 减小至 10 nm 时由 6.38 增加逐渐增大到 8.42, 如图 6(b) 所示. 由于纳米材料的光学吸收不仅决定于体材料特性, 而且受到材料的界面特性和缺陷结构的影响. 位于 ~ 359 nm 处的吸收肩峰强度的增大表明钛酸锶纳米颗粒表面态和缺陷态的增加. 因此, 表面缺陷偶极子相互作用造成的晶格扩张以及界面微极化区的增大, 不仅导致能隙的增大, 而且会增加钛酸锶纳米颗粒表面态和缺陷态的光学吸收.

4. 结 论

利用拉曼光谱和紫外—可见光漫反射吸收光谱研究了纳米钛酸锶颗粒的界面层特性. 研究发现, 当样品颗粒度从 80 nm 减小至 10 nm 时, 一阶极化 TO_2 模的强度有显著增加, 表明在样品边界层中存在微极化区, 其由增强的表面缺陷偶极子之间相互作用而形成. 一阶非极化 TO_3 模的强度随颗粒度减小而减弱. 另一方面, TO_2 和 TO_3 模的频率随着颗粒度的减小而发生软化, 表明 Ti—O 键的键长随颗粒度减小而变长, 与 XRD 观察到的晶格扩张相符合. 紫外—可见光漫反射吸收光谱结果表明钛酸锶纳米颗粒的晶格扩张会导致能隙宽度的增大, 由于表面态和缺陷态导致的光学吸收随颗粒度减小而增加.

[1] O'Regan B, Gratzel M A 1991 *Nature* (London) **353** 737
 [2] Li G S, Goates J B, Woodfield B F 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2059
 [3] Freg G L, Tenne R 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2883
 [4] Kasahara M, Hasebe H, Wang R P, Itoh M, Yagi T 2002 *Ferroelectrics* **272** 15
 [5] Kim J, Chung J, Oh S J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 121406
 [6] Mochizuki S, Minami S, Fujishiro F 2005 *J. Lumin.* **112** 267

[7] Kubo T, Nozoye H 2003 *Surface Science* **542** 177
 [8] Zhang W F, Yin Z, Zhang M S 2000 *Appl. Phys. A* **70** 93
 [9] Kwun S I, Song T K 1997 *Ferroelectrics* **197** 125
 [10] Petzelt J, Ostapchuk T, Gregora I, Savinov M, Chvostova D, Liu J, Shen Z J 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 2855
 [11] Kwun S I, Song T K 1997 *Ferroelectrics* **197** 125
 [12] Cullity B D 1978 *Elements of X-ray Diffraction* (Massachusetts: Addison-Wesley) p102

- [13] Williamson G K , Hall W H 1953 *Acta Metall.* **1** 32
- [14] Venkateswaran U D , Naik V M , Naik R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14256
- [15] Nilsen W G , Skinner J G 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 2240
- [16] Du Y L , Chen G , Zhang M S 2004 *Solid. State. Commun.* **130** 577
- [17] Akimov I A , Sirenko A A , Clark A M , Hao J H , Xi X X 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4625
- [18] Fano U 1961 *Phys. Rev.* **124** 1866
- [19] Sirenko A A , Akimov I A , Fox J R , Clark A M. , Li H C , Si W D , Xi X X 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4500
- [20] Toulouse J , DiAntonio P , Vugmeister B E , Wang X M , Knauss L A 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 232
- [21] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco : W. H. Freeman and Company) p438

Grain-boundary effects on optical properties in SrTiO₃ nanoparticles^{*}

Wu Xue-Wei , Liu Xiao-Jun[†]

(Department of Electronic Science and Engineering , Key Laboratory of Modern Acoustics of MOE , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

(Received 29 December 2007 ; revised manuscript received 16 January 2008)

Abstract

The size effects of SrTiO₃ nanoparticles are investigated by Raman spectroscopy and UV-Visible absorption spectra with changing grain size in the range of 10—80 nm. It is found that the intensity for the first-order TO₂ mode increases significantly as the grain size decreases from 80 to 10 nm. Such behavior suggests the presence of the micropolar regions on the grain boundary induced by the enhanced surface-defect dipoles. Moreover , the first-order TO₂ and TO₃ modes show red-shifts , indicating the increase of the Ti—O bond-length with decreasing grain size of SrTiO₃ nanoparticles. The softening of the Raman mode is consistent with the lattice expansion investigated by XRD. In addition , the UV-Visible absorption spectra indicates the enhancement of absorption due to surface distortion states and hence the lattice expansion , which results in the increase of E_g -value.

Keywords : SrTiO₃ nanoparticle , micropolar region , lattice expansion , surface distortion state

PACC : 3640 , 6830 , 7800 , 7155

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10574071).

[†] Corresponding author. E-mail : liuxiaojun@nju.edu.cn