

纳米尺寸下 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ 的喇曼振动光谱 及软模行为的研究*

孟进芳 邹广田 崔启良

吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130023

李 熙 唐建新 赵慕愚

吉林大学化学系, 长春 130023

1992年11月15日收到

测量了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) 的喇曼光谱. 实验结果表明该体系存在着明显的晶粒小尺寸效应.

PACC: 7560J; 7830; 6300

一、引 言

PbTiO_3 和 BaTiO_3 是非常有用的铁电材料, 在常规大颗粒情况下, 人们对它们的振动光谱及相变的研究已比较完善, 例如 PbTiO_3 , 在高温或高压下的喇曼光谱表明, 它的最低频声子模 84 cm^{-1} 即 $\text{E}(\text{TO})$ 模随压力或温度的升高而软化, 当压力为 12.1 GPa 或者温度为 492°C 时, 该声子模的频率减小到零并驱动 PbTiO_3 从四方相转化到立方相^[1,2]. 然而小晶粒尺寸的 PbTiO_3 及体系 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ 的喇曼光谱还研究得很少, 通过开展这方面的工作有可能揭示出其晶格振动的新特点和晶粒小尺寸效应.

二、实验方法

本文所用样品由吉林大学化学系提供, 其合成方法为聚乙二醇凝胶法^[3], 根据粉末样品 X 射线峰的半宽确定晶粒的平均尺寸, 利用透射电子显微镜观察晶粒的形状及分布. 20 nm 左右的纳米晶 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) 在衍射角为 $10^\circ\text{--}60^\circ$ 范围内的 X 射线衍射数据表明, 它们的结构都仍为钙钛矿结构. 光谱的收集系统采用 SPEX-1403 激光喇曼光谱仪, 并配有第三单色仪^[4]. 光谱仪的扫描精度为 0.2 cm^{-1} , 氩离子激光器做为激发光源, 其输出波长为 514.5 nm , 功率为 200 mW .

* 国家自然科学基金和高等学校博士学科点专项科研基金资助的课题.

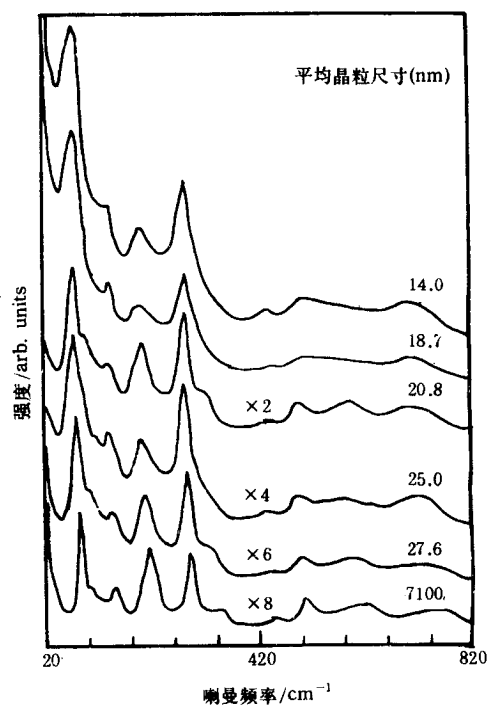
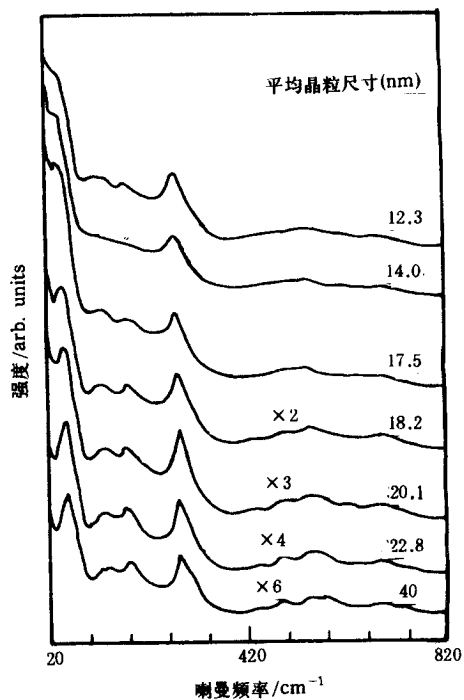
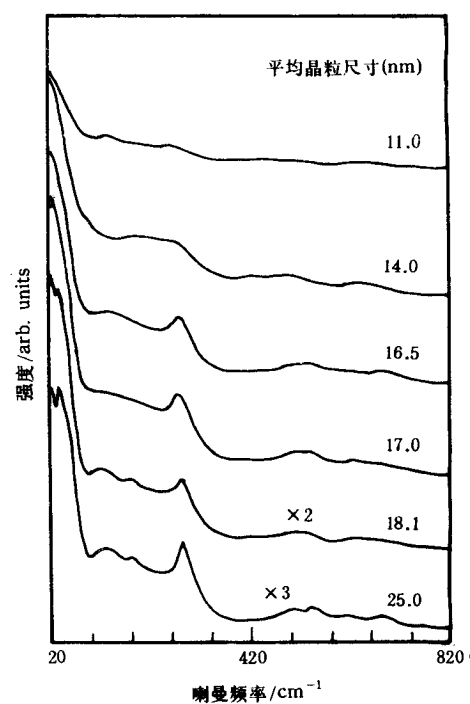
图1 PbTiO_3 在不同晶粒尺寸下的喇曼光谱图2 $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ 在不同晶粒尺寸下的喇曼光谱图3 $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{TiO}_3$ 在不同晶粒尺寸下的喇曼光谱

图1, 2和3分别为 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) 在常温常压下的喇曼光谱。

三、结果与讨论

图1中最下边的一条谱带对应体材料 PbTiO_3 的情况,最上边的一条谱带对应晶粒尺寸为14 nm 的情形. 从下到上不难发现整个喇曼谱带的强度逐渐减弱并有消失的趋势,各声子模的线宽增宽,尤其最低频声子模(软模)最为明显,它的频率从 84 cm^{-1} 减小到 70 cm^{-1} . 考察图2和图3亦可得到类似的规律.

根据透射电子显微镜照片发现,小晶粒尺寸的 PbTiO_3 样品呈部分球状颗粒分布^[5],这与晶粒尺寸为30 nm 的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 的粒子分布情形相类似^[6]. 因此,本文利用球状颗粒模型来研究上述现象. 对于一个无限大的晶体,波矢为 q_0 的声子波函数可以写成^[7]

$$\Phi(q_0, r) = u(q_0, r) \exp(-iq_0 \cdot r), \quad (1)$$

其中 $u(q_0, r)$ 具有晶格的周期性, r 为一位置矢量,为了描述纳米尺寸下 PbTiO_3 的结构特征,设球状颗粒的线度为 L ,此时描述波矢 q_0 的声子波函数不再是(1)式,而被局域化在每个球体内($r \leq L$ 内). 新的波函数设为 $\Psi(q_0, r)$, 则有

$$\Psi(q_0, r) = W(r, L), \Phi(q_0, r) = \Psi'(q_0, r) u(q_0, r), \quad (2)$$

其中 $W(r, L)$ 为声子权重函数, $\Psi'(q_0, r) = W(r, L) \exp(-iq_0 \cdot r)$.

为研究球状颗粒对喇曼光谱的影响,把 Ψ' 用傅里叶级数展开

$$\Psi'(q_0, r) = \int d^3q C(q_0, q) \exp(iq \cdot r), \quad (3)$$

其中傅里叶系数可由下式确定:

$$C(q_0, q) = 1/(2\pi)^3 \int d^3r \Psi'(q_0, r) \exp(-iq_0 \cdot r). \quad (4)$$

此式表明纳米晶的声子波函数是一个中心在 q_0 具有波矢为 q 的本征函数的叠加,对于球状颗粒,设声子具有高斯型的权重函数,即 $\exp[-(r/2)/(L/2)^2]$, 则傅里叶系数为

$$|C(q_0, q)|^2 \propto \exp(-q^2 L^2/4), \quad (5)$$

且 $|\Psi|^2 = A^2 \exp[-r^2/(L/2)^2]$. (6)

根据上述局域化的选择, Ψ 或 Ψ' 都不再是波矢为 q_0 的本征函数,这意味着声子跃迁矩阵元 $|\langle q_0 | \hat{Q} | q \rangle|^2$ 对于 $q \neq q_0$ 也有非零值,即

$$|\langle q_0 | \hat{Q} | q \rangle|^2 = |\langle q_0 | \hat{Q} | q_0 \rangle|^2 C(q, q_0)^2, \quad (7)$$

其中 $\hat{Q}$ 为光子-声子相互作用算符,声子的局域化实际上意味着对选择定则 $q_0 = 0$ 的偏离. 由于 PbTiO_3 发生的相变是由布里渊区中心 $q_0 \approx 0$ 的软光学模驱动的,此时由晶粒尺寸效应而产生的具有 $q \neq 0$ 的声子振动将对软模线宽以及它的平均位置 ω 有一个附加贡献 Γ_1 和红移分量,故导致在常温常压下随着晶粒尺寸的减小软模的线宽拓宽和频率减小. ω 由色散关系 $\omega(q)$ 确定.

考察图4发现, $\Delta\omega$ 随 Γ 的变化趋势与微晶硅的情况很相似^[7],只是图4中的实线不表示理论计算值,它是实验数据点的拟合,其拟合方程呈现对数规律变化:

$$\Delta\omega = 11.07 \ln(\Gamma) - 28.01. \quad (8)$$

PbTiO_3 的软模线宽随晶粒尺寸的减小而增大也可能是由于声子密度涨落造成的,不

妨先考虑温度作用在大晶粒尺寸下的情形,在温度影响下,软模的衰减是由非简谐的复自洽能量引起的,即

$$\sum(q_0, \omega, T) = \Delta - i\Gamma', \quad (9)$$

其中 q 为声子波矢, T 为温度,实数部分给出重整化的软模频率 ω_0 , $\omega_0^2 = \Omega_0^2 + 2\Omega_0\Delta$, 这里 Ω_0 为纯简谐频率, (ω_0 为实际测到的随温度或压力变化的频率), 其虚部与声子衰减常数 Γ (线宽) 有关, $\Gamma' = \omega\Gamma/2\omega_0$. 对三级非简谐相互作用, Γ' 可表示为^[8]

$$\Gamma'(qjj', \Omega) = (18\pi/h^2) \sum_{q_1, q_2, j_1, j_2} V \begin{vmatrix} q & -q_1 & -q_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{vmatrix} \times V \begin{vmatrix} -q & q_1 & q_2 \\ j' & j_1 & j_2 \end{vmatrix} S(\Omega), \quad (10)$$

其中

$$S(\Omega) = (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1)[\delta(\omega_1 + \omega_2 - \Omega) - \delta(\omega_1 + \omega_2 + \Omega)] + (n_2 - n_1)[\delta(\omega_1 - \omega_2 - \Omega) - \delta(\omega_1 - \omega_2 + \Omega)], \quad (11)$$

其中 $\bar{n}_1$ 和 $\bar{n}_2$ 是爱因斯坦分布因子, 若知道了矩阵元 V , 则可由对整个布里渊区求和得到 Γ' . 衰减函数的频率依赖关系反映了双声子密度态的结构,

$$\Gamma'(\omega) \approx 18\pi(n_1 + n_2 + 1)|W_{av}|^2\rho_2^+(\omega) + 18\pi(n_1 - n_2)|W_{av}'|^2\rho_2^-(\omega), \quad (12)$$

其中 W_{av} 和 W_{av}' 为三阶有效相互作用强度, $\rho_2^+(\omega)$ 和 $\rho_2^-(\omega)$ 分别为两个声子密度组合的和与差, 正常情况下, 带中心 TO 声子的最强的衰减通道位于一个带边声学声子的组合. 实验结果表明, 当温度趋于相变温度 T_c 时, Γ 迅速增加, 这个异常变化可解释为由于带边声学声子的不同组合而引起的频率相关效应.

而在温度保持不变情形下, 上述分析表明, 随着纳米晶粒尺寸的减小, 也有可能伴随而产生 $q \neq 0$ 的声子的弛豫, 即偏离布里渊区中心的声子发生相互作用和耦合, 因而实验中得到的喇曼谱带除一级喇曼散射外, 应含有由于声子密度涨落而引起的贡献, 即表现为软模线宽展宽, 这与温度效应相类似.

另一方面, 随着晶粒尺寸的减小, 由于球状颗粒表面上存在的各类不饱和配位的断键原子将不断增多并呈现一定的分布, 从而离子的配位情况以及化学键距离的分布要发生变化, 因此造成谱带的宽化. 纳米晶表面断键原子的增多, 使其离子性增强, 故可导致谱线的红移^[9]. 对于体材料, 由于比表面很小, 此时主要体现出体相的振动模式. 因此, 纳米晶材料的喇曼光谱特征不仅包含了体相振动贡献, 也包含了表面不饱和和配位断键原子或表面“不完整分子”振动模式的贡献, 即是二者的双重贡献^[10].

进一步考察图2和图3的实验结果, 同样可发现软模线宽随着晶粒尺寸的减小而拓宽, 频率发生红移. 更有趣的是随着晶粒尺寸的继续减小, $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{TiO}_3$ 各声子模的喇曼强度变得非常微弱. 图3中最上面的一条谱线对应晶粒尺寸为 11 nm 的情况, 此时大部分谱线很难读出, 这表明这些谱线可能已消失. 我们对这个现象的本质解释如下:

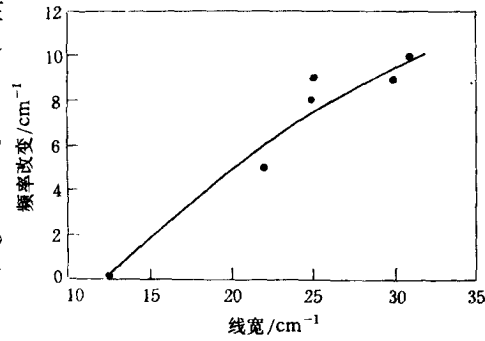


图4 PbTiO_3 软模的线宽 Γ 随频率改变 $\Delta\omega$ 的变化

根据上述模型,随着颗粒尺寸的减小,一方面这些球状颗粒的数量增多,有可能形成完全球体的堆积;另一方面,球体线度 L 也由大逐渐变小,以至球体的线度可与元胞的线度相比拟,此时原来分布在立方体角上和面心上的 Pb^{2+} 离子和 O^{2-} 离子有可能形成球面分布. 根据 PbTiO_3 振动模的对称性分类可知, PbTiO_3 只可能出现 A_1 , B_1 和 E 模,而这些振动模起源于一类原子相对于另一类原子的振动或移动,且具有方向性. 当晶粒的形状为球面颗粒时,则分布在球面上的原子没有那个方面能显示出振动或移动的优势,其结果导致喇曼谱中的各声子振动能量相互抵消,以至宏观上几乎测不到喇曼声子模的信号. 这正是本实验中所观察到的结果.

总之,随着晶粒尺寸的减小,喇曼谱带的宽化,强度的减弱和软模频率的红移可由粒子的球状模型或纳米晶表面断键原子的增多得到解释, $q \neq 0$ 或声子密度的涨落可能是导致软模线宽增宽的原因.

- [1] G. Burns, *Phys. Rev.*, **B10**(1974),1951; G. Burns and B. A. Scott, *Solid State Commun.*, **9**(1971),813.
- [2] G. Burns, J. A. Sanjurjo and E. Iopez-Cruz, *Phy. Rev.*, **B30**(1984),7170.
- [3] Xi Li, Baokun Xu, Zichen Wang *et al.*, *J. Matter. Sci. Lett.*, **11**(1992),1476.
- [4] 孟进芳、邹广田、赵永年等,中国科学(A辑),**9**(1992),949.
- [5] Xi Li, Muyu Zhao, *Materials Lett.*, (1993) (in press).
- [6] 邹广田、孟进芳、崔启良等,中国科学(A辑), (1993)(已接受发表).
- [7] H. Richer, Z. P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.*, **39**(1981),625.
- [8] J. A. Sanjurjo *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28**(1983),7260.
- [9] 山村博,日本化学会会志, (1972),2231.
- [10] 李 熙、赵慕愚、徐宝琨、王子忱,吉林大学自然科学学报,(特刊), (1992),277.

A STUDY OF RAMAN SPECTRA AND SOFT MODE BEHAVIOR IN NANOCRYSTALLINE MATERIALS $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$

MENG JIN-FANG ZOU GUANG-TIAN CUI QI-LIANG

State Key Laboratory Superhard Materials Jinlin University, Changchun 130023

LI XI TANG JIAN-XIN ZHAO MU-YU

Department of Chemistry, Jinlin University Changchun 130023

ABSTRACT

The Raman spectra of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$) have been measured. Experimental results show that there is an obvious effect of small size of crystal in the system.

PACC: 7560J; 7830; 6300