

纳米材料 SnO_2 表面声子模的 红外光谱研究*

余保龙[†] 张桂兰 汤国庆 吴晓春 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

(1995年3月23日收到)

利用红外光谱法研究了球形 SnO_2 纳米微粒的表面声子模特性, 在实验上观察到了全部 Fröhlich 模, 并与理论计算结果进行了比较, 讨论了空间量子限域效应对 SnO_2 纳米微粒红外光谱特性的影响.

PACC: 6170N; 7830

1 引 言

半导体纳米材料在量子尺寸效应影响下具有奇异的光学特性, 作为可能应用的新型光电子材料而倍受注目^[1,2]. 理论研究指出^[3], 对于纳米微粒, 随着微粒粒径的减小, 在量子尺寸效应和介电限域效应影响下, 晶体结构的平移对称性被破坏, 低频声子模也具有偶极矩, 在红外吸收谱中, 声子基本吸收不再是发生在横光学频率 ω_{TO} 处, 而是发生在横光学频率 ω_{TO} 和纵光学频率 ω_{LO} 之间的剩余反射带内的表面声子模 ω_{F} . 而红外光谱作为研究纳米微粒的表面特性-表面模吸收的一种有力手段, 在理论和实验上起着重要作用^[3,4]. Hayashi 等^[5]对球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒红外光谱研究时发现, 当粒径小于 50 nm 时, 表面延迟效应消失, 表面模是纯声子模, 并且, 表面声子模吸收明显地依赖于微粒周围的介质、微粒的大小和形状等, 但是他们对实验结果的解释过于简单且样品聚集效应太强, 不能令人满意.

金红石型(rutile) SnO_2 属于强电子相关材料, 价带结构较复杂, 电子-声子耦合强, 体相 SnO_2 的光学性质研究, 已有许多文献报道^[6,7], 但是, 关于纳米尺度下 SnO_2 表面声子模的红外光谱特性研究, 还未见报道.

本文采用胶体化学方法制备了具有表面包覆的和裸的球形 SnO_2 纳米微粒, 在室温下测量了它们的近红外和远红外吸收光谱, 观察到了全部 Fröhlich 模吸收, 并给出了相应的表面模理论计算值; 探讨了量子尺寸效应和介电限域效应对 SnO_2 纳米微粒红外响应的影响.

* 国家科学技术委员会攀登计划资助的课题.

[†] 通讯联系人.

2 实 验

采用胶体化学方法合成 SnO_2 纳米微粒样品:将 SnCl_4 溶液滴到去离子的沸水中,再加适量的表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠, DBS),然后用甲苯萃取絮凝的混合液,即可得到表面包覆有 DBS 的 SnO_2 甲苯有机溶胶(样品 1, 呈棕红色). 再将溶胶样品置于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 马福炉中去掉表面包覆层,得到裸 SnO_2 微粒(样品 2). 图 1 和图 2 分别为用日立公司 H-800 透射电镜拍摄具有表面包覆溶胶样品的(样品 1)显微金相和电子衍射花样照片,微粒形状为球形,且为多晶结构,分散性和颗粒分布都较均匀. 根据 Scherrer's 方程^[8],从 X 射线衍射峰的半宽度可以确定粒子的尺寸: $D = K\lambda / B\cos\theta$ (式中 D 是微粒的直径, λ 为入射波长, B 为衍射峰的半宽度, θ 为衍射角, K 是 Scherrer 常数),结合电子衍射照片(图 1),最后得到溶胶样品中 SnO_2 纳米粒子的平均尺寸为 5 nm . 用同样方法可得到裸 SnO_2 纳米微粒(样品 2)的平均尺寸为 9 nm ,也是球形. 红外吸收光谱测量是在室温下利用 Nicolet Nx-240 FTIR 光谱仪完成的,中红外谱用 KBr ($\epsilon_m = 2.36$)压片测量,远红外用石蜡糊($\epsilon_m = 1.96$)涂层测量. 由于在测量时所用样品的量不大,表面活性剂 DBS 的浓度远小于基质浓度(KBr 或石蜡糊浓度),样品 1 的介电限域效应主要来自于 KBr 或石蜡糊.

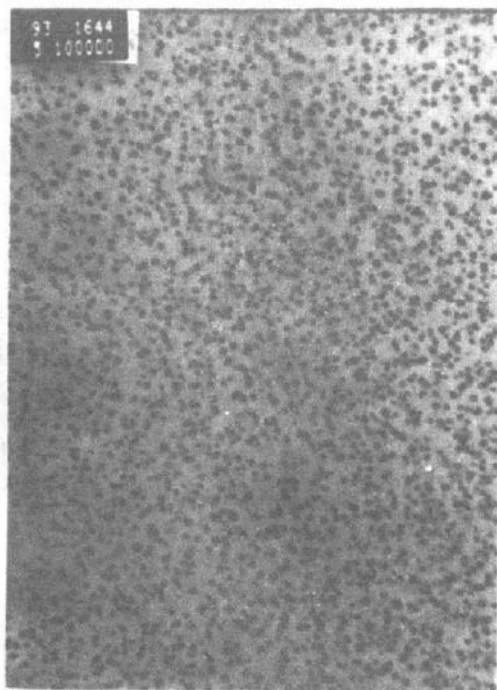


图 1 SnO_2 纳米微粒的透射电子显微镜照片(10 万倍)

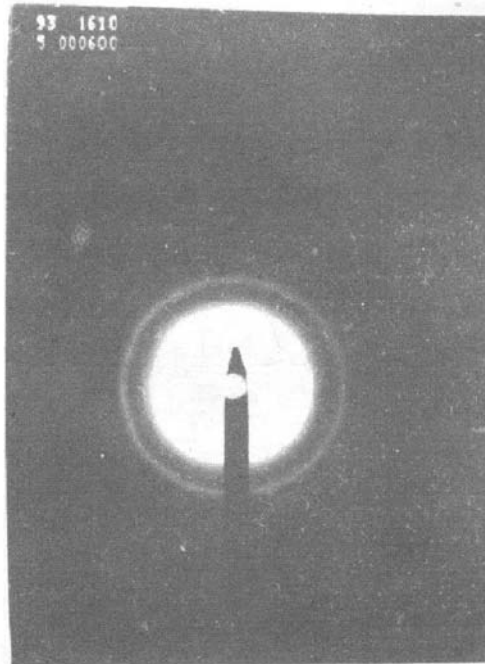


图 2 SnO_2 纳米微粒的电子衍射图样

3 结果与讨论

图 3 为体相 SnO_2 单晶在室温下的红外吸收光谱,图 4 和图 5 分别为具有表面包覆的球形 SnO_2 纳米微粒(样品 1)和裸微粒(样品 2)的红外透射光谱(为方便起见,这里将中红外和远红

外透射谱画在一张图上),为了排除浓度对测量结果的影响,经过多次变换微粒浓度,光谱结构不变.在测量中,无论是 KBr 压片还是石蜡糊涂层,微粒在基质中分布都是均匀的.为了讨论问题方便,不妨选取任一球形微粒为研究对象,假设坐标系的 3 个轴方向分别与所讨论的微粒的 3 个晶轴的方向重合,入射光的电场矢量 E 总可以分解为平行 C 轴的分量 $E_{\parallel}$ 和垂直 C 轴分量 $E_{\perp}$.类似于多原子立方结构离子微粒的情况^[9],对 $E \parallel C$ 配置,如果忽略载流子屏蔽效应,仅考虑晶格振动贡献,则 SnO_2 纳米微粒表面声子模频率为

$$\epsilon(\omega_n)_{\parallel} = -(n+1)\epsilon_m/n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1a)$$

或

$$\epsilon(\omega)_{\parallel} + \frac{S_0 \omega_{0, \text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\gamma_0 \omega} = -(n+1)\epsilon_m/n. \quad (1b)$$

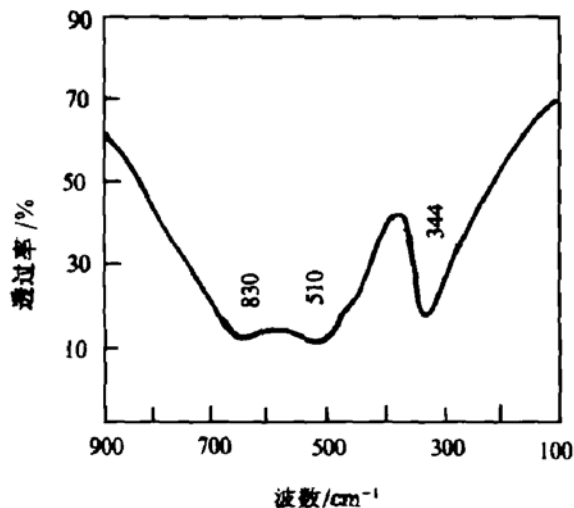


图3 SnO_2 单晶红外透射光谱

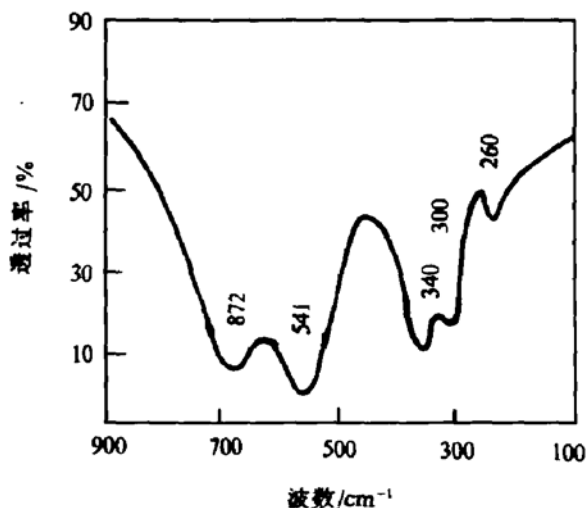


图4 粒径为 5 nm 的 SnO_2 微粒红外透射光谱

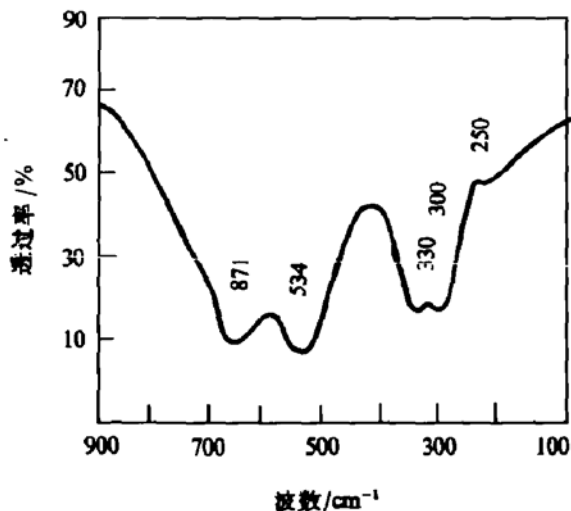


图5 粒径为 9 nm 的 SnO_2 微粒红外透射光谱

同理,对 $E \perp C$ 时的表面模吸收频率由下式决定:

$$\epsilon(\omega)_{\perp} + \sum_{j=1}^3 \frac{S_j \omega_{j, \text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} = -(n+1)\epsilon_m/n. \quad (2)$$

这里, $\epsilon(\omega_n)_{\parallel}$ 为 $E \parallel C$ 时 SnO_2 纳米微粒的介电函数, $\epsilon(\omega)_{\parallel}$ 和 $\epsilon(\omega)_{\perp}$ 分别为电矢量平行或垂直 C 轴时 SnO_2 高频介电函数, γ_j ($j = 0, 1, 2, 3$) 为阻尼因子, $\omega_{j, \text{TO}}$ 为横光学频率, S_j 为振子强度;(1),(2)两式等式左边分别代以 $E \parallel C$ 和 $E \perp C$ 时的单晶 SnO_2 的经典振子参数.从(1),(2)式可以看

出,表面模明显依赖于微粒周围的介质,并随周围介质介电常数 ϵ_m 的变化而变化. 对于一给定的 n 值, (1)和(2)式应总共给出四个解,即应有四个表面声子模. 由于我们制备的样品粒径不大于 10 nm, 远小于外界光场的波长, 对于 $n \geq 2$ 的高阶表面模, 极化在微粒内随着与表面距离的增加, 以该距离的 $n-1$ 次幂式快速衰减, 通常观察不到, 只有 $n=1$ 的表面模(即 Fröhlich 模^[10]) 在微粒内均匀极化, 在理论和实验中都有重要意义. 表 1 给出了由单晶 SnO_2 经典振子参数^[7]和(1), (2)式计算得到的 Fröhlich 模频率, 实验测得的表面模频率亦在表 1 中给出, 表 2 为金红石型单晶(rutile) SnO_2 的经典振子参数^[7].

表 1 SnO_2 纳米微粒 Fröhlich 模频率的理论与实验值

ϵ_m		1.96 (石蜡糊)	2.33 (KBr)	实验结果	
				粒径 5 nm	粒径 9 nm
$\omega_F(\text{cm}^{-1})$	$E // C$	545	540	541	534
		270	260	260	250
	$E \perp C$	320	315	340, 300	330, 300
		670	665	672	671

表 2 单晶 SnO_2 的经典振子参数^[7]

	γ_j	$\omega_{j, \text{TO}}/\text{cm}^{-1}$	$\omega_{j, \text{LO}}/\text{cm}^{-1}$	S_j	$e(\infty)$	ϵ_0
$E // C$	0.029	477	705	5.4	4.17	9.58
	0.025	244	276	4.6		
$E \perp C$	0.032	293	366	2.6	3.78	13.5
	0.05	618	770	2.1		

在图 4 所示的红外光谱图上, 5 nm 微粒表面模吸收峰位为 672, 541, 340, 300 和 260 cm^{-1} , 与理论计算结果比较, 它们均为 $n=1$ 的 Fröhlich 模吸收, 其中 541 cm^{-1} 对应于 $E // C$ 情形, 其他表面模对应于 $E \perp C$ 的吸收. 图 5 所示的为 9 nm 微粒红外吸收光谱图, 给出的表面模(Fröhlich 模) 为 671, 534, 330, 300 和 250 cm^{-1} , 与理论计算比较可知, 534 cm^{-1} 对应于 $E // C$ 的振动模式, 即 LO 声子模, 其他表面模对应于 $E \perp C$ 的吸收. 从图 4 可以看出, 541 cm^{-1} 的 $E // C$ 振动模, 即 LO 声子模吸收最强, 超过体相材料中最强的吸收峰 630 cm^{-1} 的强度. 此峰强度增大, 一方面体现了纳米微粒的电子-LO 声子耦合强度增大, 另一方面是由于垂直 C 轴的振动模式与电子相互作用受载流子屏蔽作用较大^[11], 强度相对减弱, 这种强度的相对变化主要来自于强介电限域下的晶格畸变. 在介电

限域效应作用下, Sn-O 键长缩短, 局域电荷密度增大, 电子间排斥力增大, 从而导致晶格畸变加剧. 沿垂直于 C 轴方向, 因结构因素, 电子-电子间相互作用弱, 造成此方向的振动与电子间相互耦合强度相对减弱.

比较理论计算的表面声子模频与实验测量结果, 理论上得到的 320 cm^{-1} 处表面模在实验上发生分裂, 当微粒粒径为 9 nm 时, 分裂为 330 和 300 cm^{-1} 两个吸收峰(见图 5), 当微粒粒径为 5 nm 时, 分裂为 340 和 300 cm^{-1} 两个吸收峰(见图 4), 且分裂峰相对强度比进一步加大. 对纳米微粒, 因量子尺寸效应和介电限域效应影响, 随着粒径减小, 电子离域性增大^[12], 晶格扭曲程度加剧, 晶体结构对称性降低, 从而使部分振动模发生劈裂, 下面的理论模型进一步证实这一论述的正确性. 本实验观察的振动模劈裂(即解简并)现象, 类似于 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的红外光谱模式, 后者即是由于给体 Ba^{2+} 离子造成强大局域场, 其增大的马德隆势导致结构对称性大大降低^[13].

比较图 4 和图 5 所示的两种不同粒径 SnO_2 纳米微粒表面声子模吸收曲线, 随着微粒尺寸的减小, 振动谱峰加宽, 且整个峰位向高频方向移动, 即存在频率蓝移现象. 这是由于表面声子与载流子或极化子^[14]作用的结果.

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^[15]

$$\Psi(q_0, r) = u(q_0, r)\exp(-iq_0 \cdot r), \quad (3)$$

式中 $u(q_0, r)$ 具有晶格的周期性, r 为一位置矢量. 为了描述纳米微粒 SnO_2 的结构特征, 设球状微粒的线度为 L , 此时描述波矢 q_0 的声子波函数不再是(3)式, 而是被局域化在每个球内, 即 $r \leq L$, 设新的波函数为 $\Phi(q_0, r)$, 则有

$$\Phi(q_0, r) = W(r, L)\Psi(q_0, r) = \Phi'(q_0, r)u(q_0, r), \quad (4)$$

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

为研究球状微粒对 IR 吸收光谱影响, 将 Φ' 用 Fourier 级数展开,

$$\Phi'(q_0, r) = \int dq^3 C(q_0, q)\exp(iq \cdot r), \quad (5)$$

其中 Fourier 系数可由下式确定,

$$C(q_0, q) = 1/(2\pi)^3 \int dr^3 \Phi'(q_0, r)\exp(-iq \cdot r), \quad (6)$$

此式表明, 纳米微粒的声子波函数是在晶粒尺度内, 一个中心在 q_0 , 波矢为 q 的本征函数的叠加. 假设声子权重是 Gauss 型的, 则有

$$W(r, L) = \exp[-(r^2/2)/(L/2)^2], \quad (7)$$

于是得到 Fourier 系数为

$$|C(q_0, q)|^2 \propto \exp(-q^2 L^2/4), \quad (8)$$

且

$$|\Phi|^2 = A^2 \exp[-r^2/(L/2)^2]. \quad (9)$$

根据上述局域化的选择, Φ 或 Φ' 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 $q_0 \neq q$ 也有非零值, 即

$$|\langle q_0 | \hat{Q} | q \rangle|^2 = |\langle q_0 | \hat{Q} | q_0 \rangle|^2 C(q, q_0)^2, \quad (10)$$

式中 $\hat{Q}$ 是光-声相互作用算符, 声子的局域化实际上意味着对选择定则 $\Delta q = 0$ 的偏离. 晶体的空间对称性决定晶体的基本振动模式, 这些振动模式与辐射场的两种能量交换方式, 决定了两种研究基本振动模式不同规律的光谱-红外和喇曼光谱, 并且它们有各自严格的选择定则. 因尺寸效应导致 $\Delta q = 0$ 的偏离, 使得 SnO_2 微粒 Brillouin 区中心以外 (即 $q \neq 0$) 的振动将对 SnO_2 纳米微粒表面声子模谱线的跃迁和宽度有贡献, 因此表面声子模的线宽随晶粒尺寸减小而增大且有解简并现象出现. 早期文献中, 作者倾向于用微粒聚集成团来解释这种谱线的展宽, Yamamoto 等人^[16]考虑了 ZnO_2 的聚集态, 用针状 (needle-like) 微晶来近似微粒的聚集成链结构, 并用球状和针状混晶的混合模型较好地解释了 ZnO_2 的红外光谱. 但是我们制备的 SnO_2 纳米微粒是在表面活性剂的反向胶束, 粒度分布均匀, 微粒间聚集小, 用空间限域导致的声子局域化效应来解释纳米微粒表面声子模谱线展宽及振动模劈裂也是合理的.

4 结 论

本文发现颗粒尺寸为 9 nm 以下的球形 SnO_2 微粒的红外光谱明显不同于体相材料的情况, 理论上预言的表面声子模在实验上全部被观察到; 尺寸的量子限域效应, 导致微粒结构对称性降低, 在低频区出现红外谱带的劈裂; 尺寸效应产生的声子的局域化, 产生不为零的光子-声子相互作用可能是 SnO_2 纳米微粒红外谱带加宽的主要原因.

- [1] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **79**(1983), 5566.
- [2] Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **91**(1987), 257.
- [3] S. Mochizuni, *Phys. Stat. Sol.*, **b145**(1988), K75.
- [4] 李若林、李增发、张光寅等, 中国科学, A 辑, **21**(1990), 212.
- [5] S. Hayashi, H. Kanamori, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13**(1980), 1529.
- [6] J. Robertson, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12**(1979), 4767.
- [7] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave *et al.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **4**(1977), 2421.
- [8] K. Ishikawa, K. Yoshikawa, and N. Okada, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 5852.
- [9] R. Ruppin, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**(1969), 2349.
- [10] H. Frölich, *Theory of Dielectrics* (Oxford University Press, Oxford, 1948).
- [11] M. C. Klein, F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 11123.
- [12] 吴晓春、邹炳锁、余保龙等, 物理学报, **43**(1994), 604.
- [13] R. M. Nikolic, *Infrared Physics*, **33**(1992), 401.
- [14] A. Alexandrov and H. Capellmann, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 145.
- [15] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.*, **39**(1981), 625.
- [16] K. Yamamoto, C. D. Tron, H. Shimizu and K. Abe, *J. Phys. Soc. Japan*, **42**(1977), 587.

STUDY OF THE SURFACE PHONON MODES IN SnO_2 NANOMETER PARTICLES BY THE METHOD OF INFRARED SPECTROSCOPY

YU BAO-LONG ZHANG GUI-LAN TANG GUO-QING WU XIAO-CHUN CHEN WEN-JU

(*Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071*)

(Received 23 March 1995)

ABSTRACT

The properties of the surface phonon modes in spherical SnO_2 nanometer particles were studied by the method of infrared spectroscopy. The sum total of Frohlich modes of SnO_2 nanometer particles were reported in our experiments. The theoretical results of surface mode frequency of SnO_2 nanometer particles were presented, which agreed well with those of experiments. Finally, the effects of quantum confinement on the infrared properties of SnO_2 nanometer particles were discussed.

PACC: 6170N; 7830