

纳米 SrTiO_3 的光声光谱研究

周 岚[†] 张淑仪 傅少伟

(南京大学声学研究所, 近代声学国家重点实验室, 南京 210093)

王 志 张立德

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

(1996 年 6 月 28 日收到; 1996 年 10 月 11 日收到修改稿)

利用光声光谱技术对不同退火温度的纳米 SrTiO_3 粉末进行了研究. 结果表明, 纳米 SrTiO_3 粉末随退火温度升高, 吸收边红移, 说明能隙变窄, 这与颗粒长大、晶格参数减小有关. 在 700nm 附近出现的宽吸收带是由氧缺位俘获的电子在缺陷附加能级上的跃迁所产生的, 其变化趋势强烈地依赖于颗粒尺寸.

PACC: 7840; 8140

1 引 言

SrTiO_3 晶体在室温下是钙钛矿立方晶系结构, 是应用非常广泛的介电材料, 具有高介电常数(室温下相对介电常数为 300)、低漏电流及介电热性能稳定^[1]等优点. 其顺电-铁电相变温度为 110K^[2], 因而在室温下它又是顺电相铁电材料. 同时 SrTiO_3 晶体又是一种宽禁带(3.22eV)半导体材料^[3], 其禁带内部的能级活动非常活跃, 它的能隙及其内部的能级跃迁性质一直受到人们关注.

对纳米材料研究的广泛兴起, 为材料科学的各个领域都开拓了崭新的局面, 由于纳米材料具有颗粒小、比表面积大、键的配位不全等特点, 预期其表面效应、晶场效应、小尺寸效应和量子尺寸效应^[4]将使纳米 SrTiO_3 有更加诱人的性能, 其重要的实用和研究价值引起了人们极大的兴趣. 作者用化学共沉淀法制备了纳米级高纯 SrTiO_3 粉体, 并利用透射和漫反射光谱等手段研究了它的能隙性质^[5], 但因为一般的光谱手段对粉末样品的吸收测量存在较大的局限性, 所以实验结果尚不系统. 本文运用高灵敏度的光声检测技术^[6], 系统地测量了紫外到近红外光区不同颗粒尺寸纳米 SrTiO_3 的光声光谱, 详细讨论了其光吸收的机理.

2 样品制备

在冰浴条件下, 以 TiO_2 , H_2O_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 为主要原料, 用化学共沉淀法

[†] 扬州大学工学院访问学者.

制备纳米级 SrTiO₃ 沉淀物, 将其在 90℃ 下烘干, 分成 5 份, 分别在 500, 600, 700, 800 和 900℃ 下煅烧 1h. 对退火后的样品进行透射电子显微镜 X 射线衍射分析, 图 1 为不同温度退火得到的纳米 SrTiO₃ 的透射电子显微镜照片, 它们的平均粒径见表 1. 图 2 是 X 射线

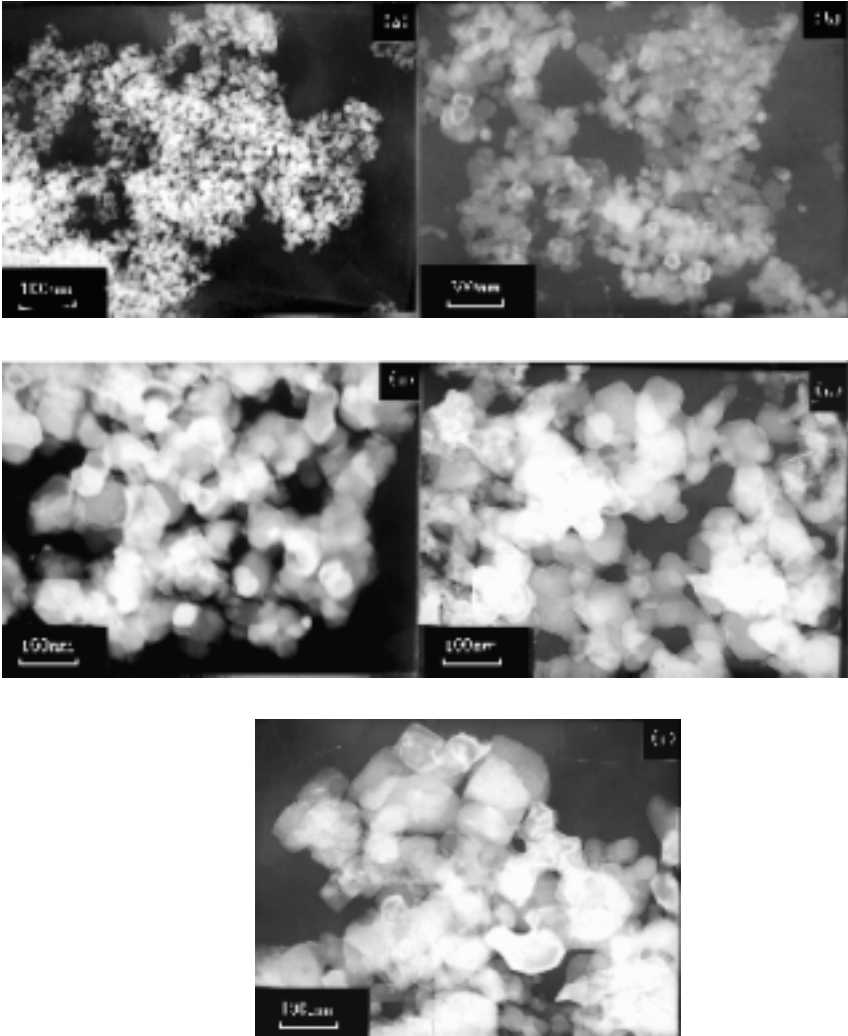


图 1 不同温度退火得到的纳米 SrTiO₃ 的透射电子显微镜照片
(a)500℃, (b)600℃, (c)700℃, (d)800℃, (e)900℃

表 1 纳米 SrTiO₃ 的退火温度、颗粒尺寸、晶格参数及“能隙”

	样品退火温度/℃				
	500	600	700	800	900
平均粒径 $\bar{d}$ /nm	11	40	55	70	80
晶格参数/nm	0.39192	0.39090	0.39080	—	0.39074
E_g /eV	3.61 ± 0.01	3.56 ± 0.01	3.54 ± 0.01	3.53 ± 0.01	3.52 ± 0.01

衍射图,与 SrTiO_3 的标准卡对比,物相单一,其晶格参数见表 1.

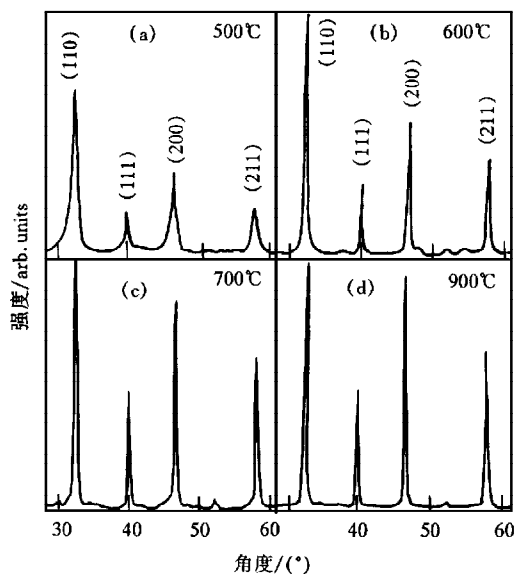


图 2 不同温度退火得到的纳米 SrTiO_3 的 X 射线衍射图 (a)500°C, (b)600°C, (c)700°C, (d)900°C

3 光声光谱测量

使用单光路光声光谱仪^[7],对以上 5 种样品的光声光谱(PAS)进行了测量,由于光声光谱技术测量的是物质吸收光能后通过非辐射复合转变为热能的这部分能量,因此有较高的灵敏度.测量中调制频率选为 30Hz.为了更清楚地观察纳米 SrTiO_3 在不同波段光吸收特性,采用不同的灵敏度分段测量其光声光谱.

4 实验结果及讨论

图 3 是平均粒径为 40nm 的 SrTiO_3 在 250—800nm 范围的光声光谱.图中短波区的强吸收是纳米 SrTiO_3 晶体中电子从最高分子轨道能级占据态(HOMO)向最低分子轨道能级未占据态(LUMO)跃迁引起的光吸收,吸收边缘陡峭,无精细结构.在长波区 700nm 附近有一宽度约为 150nm 的弱吸收带,其精细结构十分丰富.在纳米 SrTiO_3 的漫反射谱中未发现此吸收带^[5],这说明光声光谱仪对检测微小的结构及其变化是十分灵敏的.

图 4 为不同粒径的纳米 SrTiO_3 在短波段(250—550nm)光声光谱.从图中清楚可见,随粒径增加(11—80nm)吸收边向长波方向移动(344—352nm),HOMO 与 LUMO 之间的宽度(“能隙”)变窄.精确地估算“能隙” E_g 的大小应利用公式^[8]

$$(\hbar\omega\alpha)^2 = B(\hbar\omega - E_g),$$

式中 B 为常数, α 为吸收系数, $\hbar\omega$ 为入射光能量. 作 $(\hbar\omega\alpha)$ 和 $\hbar\omega$ 的关系曲线, 从曲线中可求得 $E_g^{[8]}$. 从光声光谱上可以直接读取样品的吸收边, 获得其“能隙”的信息^[9], 表 1 中列有用这种方法测得的不同粒径纳米 SrTiO₃ 的“能隙”. 文献[3]中报道大块单晶 SrTiO₃ 的能隙为 3.22eV. 可见, 颗粒越小, “能隙”越大, 与单晶能隙偏离越远.

文献[10]认为, 在非晶向微晶转变过程中, 退火使原子间距减小, 极化、电子-空穴相互作用降低, 以致能隙减小. 在本文的工作中, 纳米 SrTiO₃ “能隙”随颗粒长大而减小是与其晶格参数的减小密切相关的, 我们根据 Harrison 描述的能带^[11]对此作定性的解释.

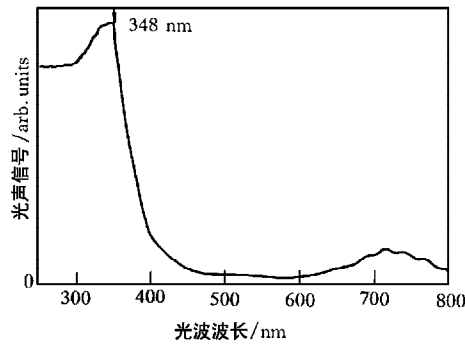


图 3 40nm SrTiO₃ 完整的光声光谱

图 5 是钙钛矿结构材料 (如 SrTiO₃, BaTiO₃) 电子结构能隙图, 上面的是导带, 下面的是价带, 最高价带与最低导带之间的能量之差为能隙 E_g , 最低的导带能量为

$$\Gamma_{25} = \epsilon_d,$$

最高的价带能量为

$$\Gamma_{15+} = \epsilon_p + 2^{3/2} (V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}).$$

因此

$$\begin{aligned} E_g &= \Gamma_{25} - \Gamma_{15+} \\ &= \epsilon_d - \epsilon_p - 2^{3/2} (V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}), \end{aligned}$$

这里 ϵ_d 是钛原子 3d 电子态的能量, ϵ_p 是氧原子 2p 电子态的能量, $V_{pp\sigma}$ 是相邻氧原子 2p 态 σ 结合能, $V_{pp\pi}$ 是相邻氧原子 2p 态 π 结合能, 随着原子间距的增加, $V_{pp\sigma}$ 和 $V_{pp\pi}$ 都减小, 即

$$\begin{aligned} V_{pp\sigma} + V_{pp\pi} &= (\eta_{pp\sigma} + \eta_{pp\pi}) \\ &\times \left(\frac{\hbar^2}{m} \right) d^{-n}, \quad n > 0, \end{aligned}$$

式中 $\eta_{pp\sigma}$, $\eta_{pp\pi}$ 和 n 为无量纲的系数, $\hbar$ 为 Planck 常数, m 为电子质量, d 为相邻两氧原子

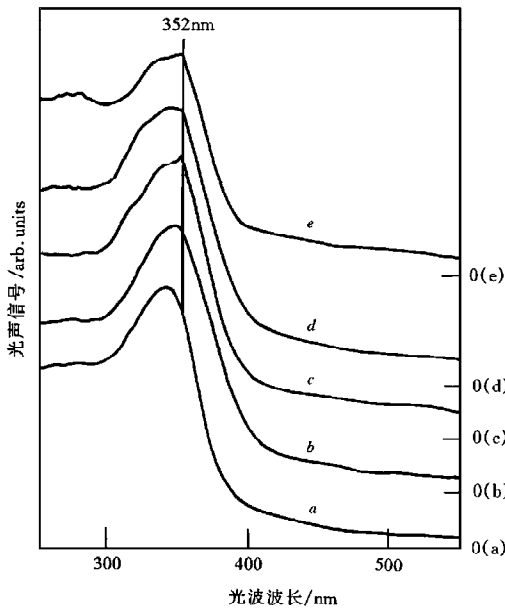


图 4 不同颗粒尺寸纳米 SrTiO₃ 在短波段的光声光谱 样品粒径: a 为 11nm, b 为 40nm, c 为 55nm, d 为 70nm, e 为 80nm

子间距离.

在纳米 SrTiO₃ 粉末中, 随着退火温度的升高, 颗粒尺寸增加, 晶格参数减小 (表 1), HOMO 上升, “能隙” E_g 减小. 此外, 退火使张应力减小, 能带变形也会引起“能隙”的变化.

图 6 为不同颗粒尺寸的纳米 SrTiO₃ 在长波区 (450—800nm) 的光声光谱. 从橙黄光开始直到近红外, 存在一个宽吸收带, 在小颗粒时, 吸收带不对称, 且有许多精细结构. 粒

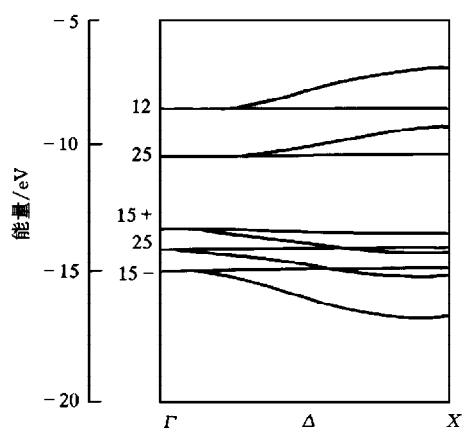


图5 钙钛矿结构材料电子结构能隙图

径为 11nm SrTiO_3 的谱线中, 出现两个最大吸收峰 $P_1(695\text{nm})$ 和 $P_2(715\text{nm})$, P_2 峰略高于 P_1 峰, 该最大吸收峰两侧均有伴峰, 尤以短波侧 P_3 峰(675nm)为明显, 长波侧 763nm 有一小峰. 随着颗粒的长大, 吸收带向长波方向移动, 吸收强度明显下降, 带形渐渐趋于对称, P_1 峰成为主峰, P_2 峰降低并演变为伴峰, 颗粒继续长大至 80nm 时, P_2 峰和 P_3 峰均以肩的形式出现, 吸收带中精细结构减少. 在纳米 TiO_2 (锐钛矿) 的光声光谱中也发现十分相似的吸收带(图 7). 另外, 在氢气中还原过的单晶 SrTiO_3 的吸收谱中也有类似的报道^[12].

根据吸收带所处的频段区域判断, 它们是与能带内附加能级有关的电子跃迁所致.

在钙钛矿结构的纳米 SrTiO_3 中, 由于晶粒小, 晶界占很大的比例, 钛氧间的平均配位数下

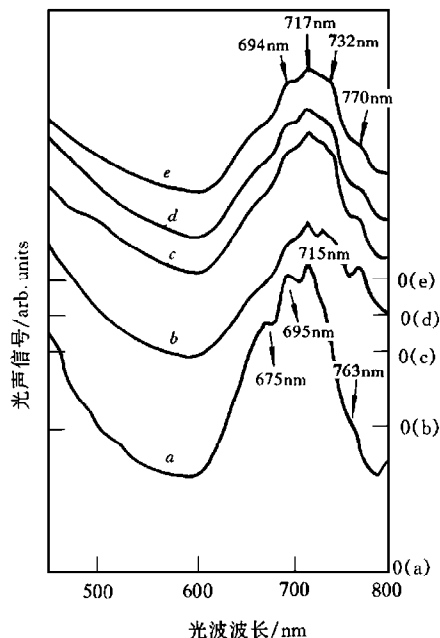
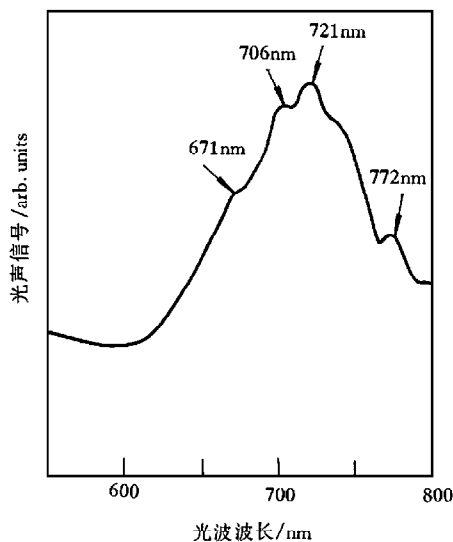


图6 不同颗粒尺寸纳米 SrTiO_3 在长波段的光声光谱 样品粒径: a 为 11nm , b 为 40nm , c 为 55nm , d 为 70nm , e 为 80nm

图7 15nm TiO_2 (锐钛矿) 的光声光谱

降, 不饱和键和悬键增多, 出现严重的氧缺位^[4], 因此其分子式实际应为 SrTiO_{3-x} . 氧缺位是带正电的缺陷, 可以俘获电子. 一个氧缺陷可以俘获一个或两个电子, 形成深浅不同

的两个缺陷能级,俘获两个电子的能级是浅能级,俘获一个电子的能级是深能级.对粒径为 11nm 的 SrTiO_3 ,“能隙” E_g 为 3.61eV ,浅能级大约在 LUMO 下 0.1eV ,深能级大约在 LUMO 下 1.83eV ,如图 8(a)所示. P_1 峰(695nm)为从 HOMO 向深能级跃迁(1.78eV)所致, P_2 峰(715nm)为从深能级向浅能级跃迁(1.73eV)所致, P_3 峰(675nm)为从深能级向 LUMO 跃迁(1.83eV)所致.随着退火温度的升高,颗粒长大,氧化作用使氧缺位得到补偿,缺陷浓度特别是俘获两个电子的氧缺位浓度降低,因而浅缺陷能级态密度大大降低.从深缺陷能级向浅缺陷能级跃迁所引起的 P_2 峰逐渐退化, P_1 峰成为主峰, P_2 峰和 P_3 峰一样演变为伴峰.缺陷浓度的降低,也使得整体吸收强度下降,吸收带高度降低.

由于退火温度升高,张应力减小,晶格参数值减小,“能隙”变窄,各种跃迁所需能量减少,峰位均向长波方向移动.在粒径为 80nm 的光声谱线中, P_1 峰在 717nm (1.73eV)处, P_2 峰在 732nm (1.69eV)处, P_3 峰在 694nm (1.79eV)处,如图 8(b)所示.

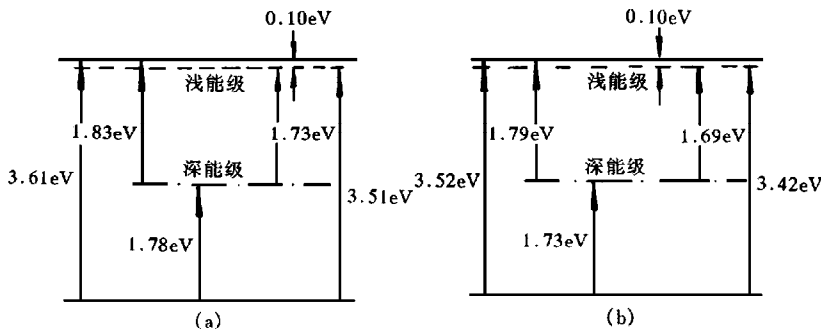


图 8 纳米 SrTiO_3 缺陷能级示意图

(a)粒径为 11nm (b)粒径为 80nm

纳米材料与单晶或常规大块材料不同,大量的原子排列混乱的晶界和缺陷可能会使其平移周期性在许多区域受到严重的破坏,因而吸收带中出现丰富的精细结构.随着颗粒的长大,纳米晶的晶格结构趋于完整,与之相关的精细结构逐渐减少,如图 6 中曲线 e 的精细结构明显比曲线 a 少.有理由认为,在完整的单晶 SrTiO_3 (不是在氢气中还原过的缺氧单晶)中,此吸收带应当消失.

一般而言,氧含量改变会引起晶格参数变化.但不少文献指出,氧缺位的变化对晶格点阵的影响不是太明显^[4,13],所以氧含量变化对晶格参数的影响在本文未加考虑.

5 结 论

1)纳米 SrTiO_3 的光声光谱强烈地依赖于颗粒大小,其小尺寸效应、量子尺寸效应、晶场效应、表面界面效应以及缺陷均对其光声光谱有影响.2)退火温度升高,颗粒长大,吸收边和吸收带均红移,“能隙”变窄.3)晶格参数减小是“能隙”变窄的直接原因.4) 700nm 附近宽吸收带是氧缺位产生的缺陷附加能级引起的.这些谱学特征反映了纳米材料的尺寸效应以及材料中表面、界面、缺陷所导致的光吸收.所得结果有助于理解纳米材料的物理

本质, 为纳米材料的应用提供理论基础.

光声光谱技术由于灵敏度高, 在研究纳米 SrTiO_3 的光吸收特性中显示出明显的优越性. 在光声光谱中, 我们非常清晰地观察到吸收边的蓝移和弱吸收带的变化, 这是漫反射谱所不能相比的. 特别是在研究由界面缺陷引入的低能量弱吸收中, 光声光谱是十分成功的.

- [1] B. Choudhury, K. Rao and R. Choudhury, *J. Mater. Sci.*, **24**(1989), 3469.
- [2] F. Lyte, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 2212.
- [3] T. A. Norland, *Phys. Rev.*, **94**(1954), 724.
- [4] 张立德、牟季美, 纳米材料学(辽宁科学技术出版社, 沈阳, 1994), 第 19—21, 256, 258 页.
- [5] 王 志, 中国科学院固体物理研究所硕士论文(1996).
- [6] 郑以兵、张淑仪、胡春年、朱晓天, 南京大学学报, **30**(1994), 275.
- [7] 邱树业、张淑仪、胡春年、魏澜华, 应用科学学报, **4**(1986), 207.
- [8] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*(Academic Press, New York, 1974), p. 525.
- [9] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*(John Wiley and Sons, New York, 1980), p. 171.
- [10] C. V. R. Vasant Kumar and A. Mansingh, 7th IEEE Int. Symp. on Application of Ferroelectrics (IEEE, New York, 1990), p. 713.
- [11] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*(W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980), p. 438—452.
- [12] C. Lee, J. Destry and J. L. Brebner, *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 2209.
- [13] V. A. Maroni, *J. Phys. Chem. Solids*, **49**(1988), 307.

PHOTOACOUSTIC SPECTRA STUDIES OF NANOMETER SrTiO_3

ZHOU LAN ZHANG SHU-YI FU SHAO-WEI

(State Key Laboratory of Modern Acoustics, Institute of Acoustics, Nanjing University, Nanjing 210093)

WANG ZHI ZHANG LI-DE

(Institute of Solid Physics, Academia Sinica, Hefei 230031)

(Received 28 June 1996; revised manuscript received 11 October 1996)

ABSTRACT

Photoacoustic spectroscopy has been used to study nanoscaled SrTiO_3 powder with different annealing temperature. The photoacoustic spectra show that the absorption edge of nanoscaled SrTiO_3 powder has red shift with the rise of annealing temperature, which demonstrates that the energy gap becomes narrow. The decrease of energy gap is related to the growth of grains and the reduction of lattice parameter. In addition, the absorption band appeared around 700nm is induced by the transition of the captured electrons at the additional energy level of oxygen defects. The variation of the band is strongly dependent upon the sizes of the grains.

PACC: 7840; 8140