

PbTiO₃ 纳米晶粒子的喇曼光谱及尺寸效应*

周歧发 张清琦 张进修

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 研究了不同晶粒尺寸下钛酸铅 (PbTiO₃) 超微粒的喇曼振动光谱, 发现 PbTiO₃ 超微粒在纳米晶尺寸下最低声子模频率漂移, 相关的喇曼振动峰宽化, 其振动强度随晶粒尺寸发生明显变化. 实验结果表明纳米晶粒子存在明显的小尺寸效应.

关键词 钛酸铅, 喇曼光谱, 尺寸效应

分类号 O 648. 17

钛酸铅 (PbTiO₃) 是一种十分有用和十分典型的铁电材料, 人们曾开展了许多有意义的研究工作^[1,2]. 然而, 当 PbTiO₃ 作为小晶粒尺寸体系时, 其有关的光学性能和尺寸效应还研究甚少. 本文主要报道了不同晶粒尺寸下 PbTiO₃ 喇曼光谱及其软模行为, 并对相应的物理机制进行了探讨.

1 实验方法

纳米晶的 PT 微粉由溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 方法合成, 采用 DTA 和 XRD 分析表明, 凝胶粉末样品经 450°C 热处理后可以生成四方相的钙钛矿钛酸铅^[3]. 根据 Scherr 方程^[4]:

$$D = K\lambda / B \cos\theta, \quad (1)$$

式中 D 是粒子的晶粒大小, λ 为入射光波波长, U 是衍射峰的半高宽, θ 为衍射角, K 是 Scherr 常数, 通过不同热处理温度下的 X 射线半高宽可以求出晶粒的平均尺寸, 它们的结构仍为钙钛矿结构, 空间群为 $4mm$. 光谱收集系统采用 SPEX-1403 激光喇曼光谱仪, 氙离子激光器做为激发光源, 输出波长为 514.5 nm, 功率为 200 mW, 光谱仪的扫谱精度为 0.2 cm^{-1} .

2 结果和讨论

图 1 为纳米晶 PT 超微粒在不同晶粒尺寸下的喇曼光谱. 从图中可以看出, 晶粒尺寸的大小对喇曼光谱的结果有较大的影响.

从图 1 可见, 纳米晶 PT 在不同晶粒尺寸下的喇曼光谱有下列结论:

(1) PT 微粒的喇曼振动峰值随着晶粒尺寸的减小其对应的振动频率减小, 尤其是最低声子模 $E(1T_0)$ 最为明显, 它的频率从 86 cm^{-1} 减小到 74 cm^{-1} , 其中部分喇曼振动模如 E

* 广东省自然科学基金和中山大学“211工程”前沿课题资助项目
收稿日期: 1995-11-09 周歧发, 男, 34岁, 副教授

图 1 纳米晶 PT 超微粒子在不同晶粒尺寸下的喇曼光谱

Fig. 1 Raman Spectra of PT Ultrafine partictie under different grain size

(2T0), E(3T0+ 2L0)+ B₁ 等喇曼声子模在晶粒为 15.5 nm 时消失.

(2) 随着晶粒尺寸的减小, PT 喇曼振动声子模的线宽增宽.

(3) 随着晶粒尺寸的变化, PT 微粒的喇曼振动峰值强度发生明显的变化, 特别是 E(2T0), E(3T0+ 2L0)+ B₁^[5] 两声子模对应的峰值强度相应变化最为明显.

根据我们对 PT 超微粒子的 TEM 分析结果, 小晶粒尺寸的 PT 样品大部分呈球状颗粒分布^[3], 本文将利用量子力学的基本理论来讨论纳米晶喇曼峰的漂移和宽化.

对于一个无限大的晶体, 其声子的波函数可写成^[6]:

$$H(\vec{q}_0, \vec{r}) = U(\vec{q}_0, \vec{r}) e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}} \quad (2)$$

其中 $U(\vec{q}_0, \vec{r})$ 具有晶格的周期性, \vec{r} 为位置矢量, \vec{q}_0 为波矢. 为了描述纳米晶 PT 的结构特征, 设 PT 颗粒直径为 R (nm), 此时描述波矢 \vec{q}_0 的声子波函数不再为 (2) 式, 而是被局域在每个微小的颗粒内 ($\ll R$), 则新的波函数 $J(\vec{q}_0, \vec{r})$ 为:

$$J(\vec{q}_0, \vec{r}) = A \exp[-\frac{r^2}{2} / (\frac{R}{2})^2] H(\vec{q}_0, \vec{r}) = J'(\vec{q}_0, \vec{r}) u(\vec{q}_0, \vec{r}) \quad (3)$$

$$|J|^2 = A^2 \exp[-r^2 / (\frac{R}{2})^2] \quad (4)$$

为了研究球状颗粒对喇曼光谱的影响, 把 J' 用傅里叶级数展开,

$$J'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d\vec{q}^3 c(\vec{q}_0, \vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (5)$$

其中傅里叶系数可由下式得出:

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = [1 / (2c)^3] \int d^3 r J(\vec{q}_0, \vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (6)$$

将方程 (3) 代入, 则

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{AR}{(2c)^{3/2}} \exp[-\frac{1}{2} (\frac{R}{2})^2 (\vec{q} - \vec{q}_0)^2] \quad (7)$$

上式表明纳米晶的声子波函数是一个中心在 \vec{q}_0 , 具有波矢为 \vec{q} 的本征函数的叠加. 对于球形颗粒, 设声子具有高斯型的权重函数, 即 $\exp[-(\frac{r}{2}) / (\frac{R}{2})^2]$, 则有:

$$|J|^2 = A^2 \exp[-r^2 / (R/2)^2] \quad (8)$$

根据上述局域化的选择, J 或 J' 都不再是波矢为 q_0 的本征函数, 表明声子跃迁矩阵元 $|\langle \vec{q}_0 | \hat{Q} | \vec{q} \rangle|^2$ 对于 $\vec{q} \neq \vec{q}_0$ 时有非零本征值, 即

$$|\langle \vec{q}_0 | \hat{Q} | \vec{q} \rangle|^2 = |\langle \vec{q}_0 | \hat{Q} | \vec{q}_0 \rangle|^2 C(\vec{q}, \vec{q}_0)^2 \quad (9)$$

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 $q = 0$ 的偏移. 我们知道 PT 发生铁电相变是由布里渊区中心 q_0 为 0 的软光学模驱动的, 而对于纳米微晶来讲, 由于晶粒尺寸效应的影响, 而产生了 q 不等于零的声子振动将内声子模线宽化以及它的振动峰值频率 k 有一附加贡献和红移分量, 故导致在通常条件下纳米晶随晶粒尺寸的减小, 其声子模的线宽宽化和频率减小. 另外, 随着 PT 晶粒尺寸的减小, 球状颗粒表面上的断键原子数目增加, 各类不饱和配位的断键原子将不断增加, 从而离子的配位情况以及化学键距离的分布要发生变化, 从而造成谱带在小晶粒尺寸下宽化. 纳米晶表面断键原子的增多, 使其离子性增强, 从而也导致谱线的红移.

纳米微粒的另一显著效应就是纳米粒子的表面和界面效应, 当微粒的尺寸很小时, 其表面积很大, 位于表面的原子数占有相当大的比例. 图 2 为 PT 超微粒的 $E(3T_0+2L_0)+B_1$ 与 $E(2T_0)$ 两振动模强度的比值和 PT 晶粒尺寸的关系, 结果表明, 随着 PT 晶粒尺寸的增加, $E(2T_0)$ 振动模强度迅速增加, $E(3T_0+2L_0)+B_1$ 的振动模强度减小. 当 PT 粉经过高温处理后, 即晶粒尺寸达到 115 nm 时, $E(2T_0)$ 振动模强度超过 $E(3T_0+2L_0)+B_1$ 模的强度. 图 3 为纳米晶表面原子数与整个原子数的比值随不同晶粒尺寸的变化关系. 它非常类似于小颗粒尺寸硅的喇曼振动行为^[7], 从图 2 和图 3 可知, 两条曲线的变化趋势十分相似, 可以认为 PT 喇曼振动光谱中 $E(3T_0+2L_0)+B_1$ 声子模主要与晶粒的表面层有关, 而 $E(2T_0)$ 声子模主要与晶粒内部的振动模有关, 当晶粒尺寸增加时, 表面原子数迅速减少, 晶粒内部原子数迅速增加, 因此, 对应表面声子的散射强度相对减弱, 而内部晶格声子的喇曼散射强度相对增强, 这正好与我们观察到的实验现象一致.

可见, 纳米粒子的尺寸效应和表面效应是相互依赖的, 小尺寸效应伴随有强烈的表面效

图 2 PT 超微粒子的 $E(3T_0+2L_0)+B_1$ 与 $E(2T_0)$ 喇曼强度的比值 (E_s/E_t) 和晶粒尺寸的关系

Fig. 2 The relation of $E(3T_0+2L_0)+B_1$ mode and $E(2T_0)$ mode intensity of PT with different grain size

图 3 纳米晶表面原子数与整个原子数的比值 (N_s/N_t) 和晶粒尺寸的关系

Fig. 3 The relation of surface and total atomic numbers with different grain size

应,这在不同晶粒尺寸下的 PT 喇曼光谱中明显体现出来(图 1).由于 PT 微晶具有极性,很容易吸附空气中游离的表面电荷,形成自由电荷吸附层,这种自由电荷会使微晶的自发极化强度下降.假设表面层电荷密度为 n_s ,经过补偿,有效极化强度可写为^[2]

$$P_{\text{eff}} = P - 2en_s \quad (10)$$

这种补偿将会进一步导致极化强度和铁电相自由能的减少;随着晶粒尺寸的进一步减小,颗粒的线度 R 也由大逐渐变小,并且大部分变成单畴粒子,每个粒子由一个晶粒组成,以至于球体的线度与元胞的线度在同一量级,原来分布在立体角上的铅离子和分布在面上的氧离子有可能形成球面分布,而根据 PT 喇曼振动模的对称性可知^[5],PT 只能出现 A_1, B_1 和 E 模,其振动来源于原子之间的相对振动或位移.当晶粒很小,具有球形颗粒时,则分布在立方相球面上的原子没有择优振动取向或发生相对位移的优势,其结果将导致喇曼光谱中的各声子模振动相互抵消,以至于一部分喇曼振动模观察不到,正如图 1(a)中所观察到的结果.当晶粒进一步减小,接近临界尺寸时,其声子模发生软化,从而失去铁电性.

由此可见,小晶粒尺寸喇曼光谱的宽化和强度变化反映了纳米晶的尺寸效应和表面效应,弄清上述机理对于纳米晶材料的研究和应用具有十分重要的作用.

参 考 文 献

- 1 周歧发,张良莹,姚熹,等.陶瓷氧化物超微粉的制备.科学通报,1991,22 1751~ 1753
- 2 Xu yuhuan. Ferroelectric Materials and Their Applications. North-Holland, 1991
- 3 周歧发,张良莹,姚熹,等.PT- ER 精细复合材料的光学特性研究.科学通报,1992,7 665~ 667
- 4 Ishikawa K, Yoshikawa K, Okada N. Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles. Phys Rev B, 1988, 37: 5852~ 5853
- 5 Melendres C A, Narayanasamy A, Siegel R W. Raman spectroscopy of nanophase TiO_2 . J Mater Res, 1989, 4 1246~ 1249
- 6 Ravichandran D, Jin B, Roy R, et al. Raman spectroscopy of sol-gel derived $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}$ perovskites, Mater Lett, 1995, 25: 257~ 259
- 7 Lee M, Halliyal A, Newnham R E. Poling of coprecipitated Lead Titanate-Epoxy 0- 3 piezoelectric composites. J Am Ceram Soc, 1989, 72 986~ 990

Study of Raman Spectra and Size Effect of PbTiO_3 Nano- Particles

Zhou Qifa* Zhang Qingqi Zhang Jinxiu

Abstract The Raman Spectra of PbTiO_3 (PT) under different grain size have been measured. It is observed that lower frequency phonon modes shift and relative intensity of PT Raman spectra change with different grain size. Experimental results show that there is an obvious small size effects of nano- crystalline.

Keywords Lead titanate, Raman spectra, size effects

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275