

标识纳米材料的喇曼新谱线的观察与研究*

刘方新 吴佑实** 左 健 许存义 陈祖耀 钱逸泰

(中国科技大学基础物理中心, 合肥 230026)

提 要

报道纳米材料 ZrO_2 和 SnO_2 在各种微晶粒度下的喇曼谱峰, 进行了对比观察和分析标识。

关键词 纳米材料, 喇曼谱线。

1 引 言

纳米固体是由尺寸为纳米级的超微颗粒经凝聚压缩或其他加工方法制备而成。它由两种结构成分构成, 即由所谓“晶体原子”构成的晶体成分和“晶界原子”构成的界面成分组成。因此, 纳米固体展现出比传统晶体、非晶体更丰富、更独特的物理、化学和力学性质, 引起了许多科学工作者的注意^[1,2]。

由于纳米固体中既有由约 50% 的原子组成的长短程均有序的晶粒, 又有由约 50% 原子组成的既无长程秩序、又无短程秩序的界面。这是一种无定形固体材料, 可以预料, 该材料会有某些其他固体所没有的很独特的体相性质和界面性质。如进行喇曼光谱测量, 则可观察到标识纳米固体的新喇曼谱线。

Scaott 等^[3] 最早观察 CdS 喇曼谱线对微晶粒度的依赖关系, 随后 Schlecht^[4] 对 MgO 进行了同样的工作, 观察到谱线强度对粒度有明显的依赖关系, 并观察到在一定粒度以下, 有不很明显的新喇曼谱线峰出现。

ZrO_2 和 SnO_2 是当今应用前景很广泛的非常重要的材料, 国内外学者对这两种材料进行了广泛深入的研究, 但至今尚未见到对该两种材料各种微晶粒度下的喇曼谱峰进行对比观察的报道。作者在 SPEX-1403 型激光喇曼光谱仪上, 对不同粒度的 ZrO_2 和 SnO_2 粉体进行了喇曼光谱分析。这两种粉体材料在粒度为纳米量级时, 均发现新的喇曼谱峰。

2 实验和结果

本实验的单斜 ZrO_2 纳米粉末是采用水热反应法制得的^[5], 而四方 SnO_2 纳米粉末是采用低温等离子体化学方法, 从无水 $SnCl_4$ 和纯氧体系合成获得^[6]。

用日本理学 D/MAX-rA X 射线衍射仪分别测得两种粉体的 X 射线衍射图如图 1 所示。由图 1 中实线可见, 虽然各个衍射峰大大展宽, 但其所有衍射峰都能为单斜 ZrO_2 相所

收稿日期: 1991年11月4日; 收到修改稿日期: 1992年2月24日

* 国家自然科学基金资助项目。

** 现在地址: 安徽机电学院, 芜湖 241000。

指标化. 对(111)衍射峰进行慢扫描, 依据谢乐公式 $D = K\lambda / \Delta B \cdot \cos \theta^{CT}$ 确定其平均晶粒度在 5 nm 以下. 经 philps X 射线衍射仪及专用的傅里叶分析程序分析, 其微观应力造成的傅里叶系数为 4.42%. 由图 1 中虚线作类似分析知 SnO_2 纳米粉体属四方晶系, 其平均粒度在 5 nm 左右.

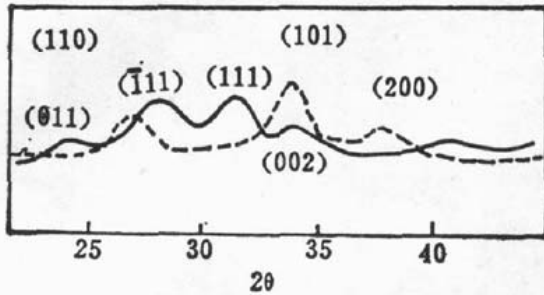


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of nanocrystalline materials (solid: 5 nm monoclinic zirconia; dash: 10 nm tetragonal SnO_2)

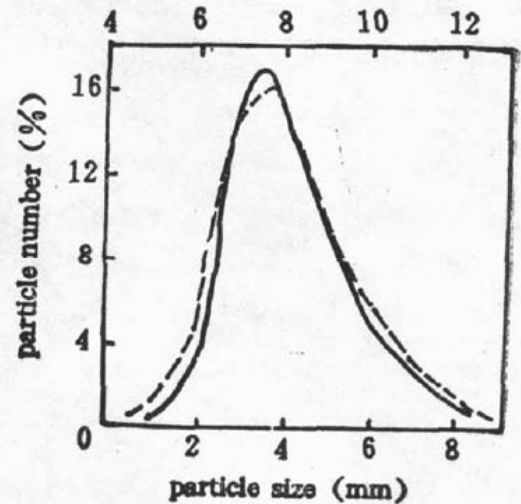
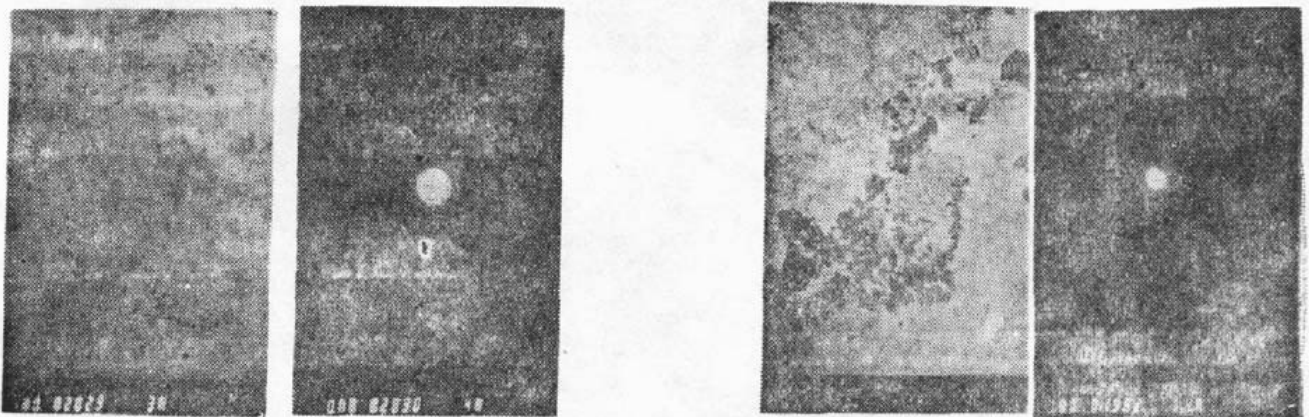


Fig. 2 Particle size distribution of two nanocrystalline materials (solid: 5 nm ZrO_2 ; dash: 10 nm SnO_2)

采用美国 PDS 型显微光密度计进行数据化处理, 采样间距 $\Delta x = 5 \mu\text{m}$, $\Delta y = 5 \mu\text{m}$; 再用 COMTAL 图象处理系统进行图象处理, 分别测定两种粉体的颗粒度分布范围. 由图 2 可见, 两种粉体颗粒度的分布范围都比较窄; ZrO_2 粉体平均粒度小于 5 nm, SnO_2 约为 5 nm.

在 0.3 GPa 压力下将两种粉体压成直径为 13 mm, 厚度为 0.5~1.0 mm 的圆片, 然后在不同温度下烧结 24 小时即可得到不同颗粒度的块状材料.

图 3 为用日立公司 H-800 透射电镜拍摄的两种粉体的显微金相和电子衍射花样照片, ZrO_2 呈球状, SnO_2 呈棒状, 它们的分散性和颗粒分布都比较均匀, SnO_2 棒状颗粒直径约 5 nm, 棒长约 10 nm, 故整体显得颗粒较大. 图 4 为几个在不同温度下烧结的 ZrO_2 样品的透射电镜显微形貌图, 由图可见, 随着烧结温度的升高, 颗粒度逐渐增大. 图 5 为颗粒度随烧



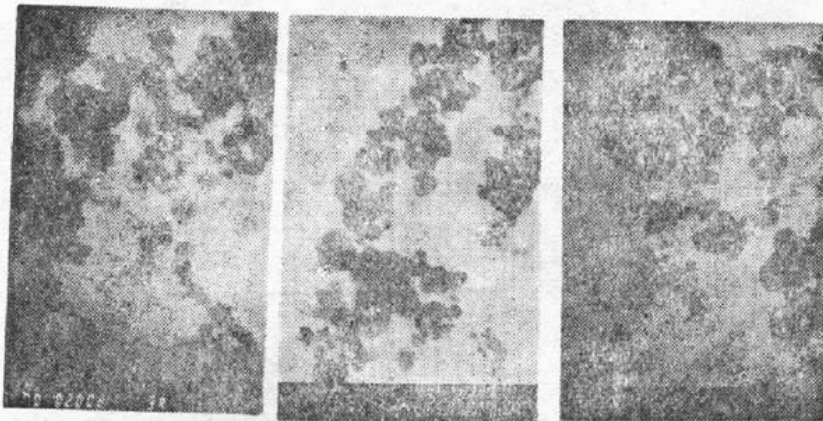
5 nm ZrO_2 left: TEM view;
right: electron diffraction pattern,

10 nm SnO_2 left: TEM view;
right: lectron diffraction pattern

Fig. 3 TEM analysis of nanocrystalline materials

结温度变化的曲线。

用 SPEX-1403 型激光喇曼光谱仪、三联单色仪系统、全息光栅, 检测系统为 RCA, C-31034 型光电倍增管, Princeton-1140 型量子光度计, 采用 180° 接收方式, 波数精度为 $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, DMIB 系统处理记录了各种样品的 $100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 谱线范围的喇曼光谱(如图 6、图 7 所示), 多次重复得到相同的结果, 即当两种粉末平均颗粒度约 5 nm 时, ZrO_2 出现了强度很强的 1048 cm^{-1} 新特征峰, SnO_2 显示出 580 cm^{-1} 新谱线(图 6、图 7)。



300°C($\times 10^5$) 700°C($\times 10^5$) 1100°C($\times 10^5$)

Fig. 4 TEM view of nano- ZrO_2 at different sintering temperature

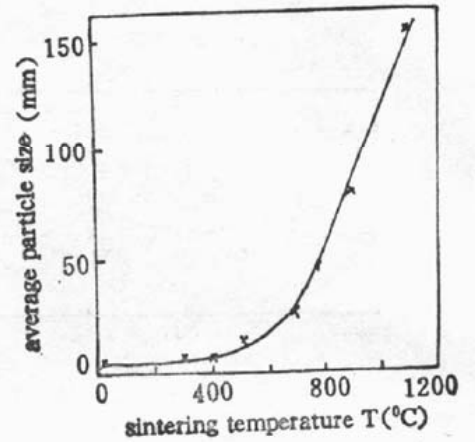


Fig. 5 Influence of sintering temperature on particle size

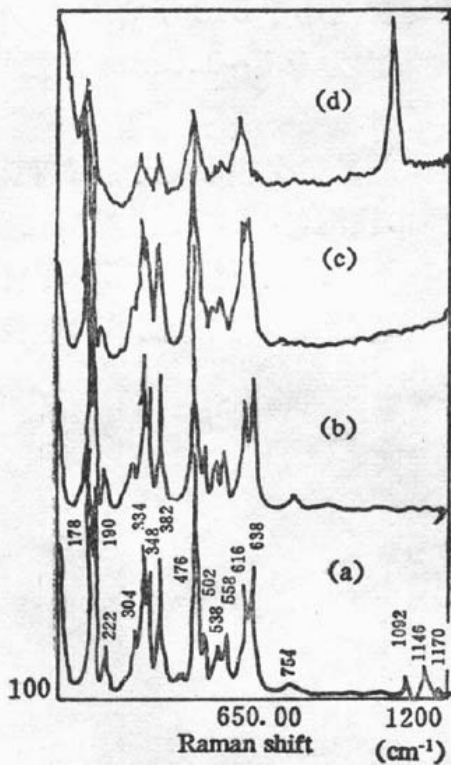


Fig. 6 Raman spectrum of ZrO_2 at different particle size
(a) rough, (b) 150nm, (c) 15nm, (d) 5nm

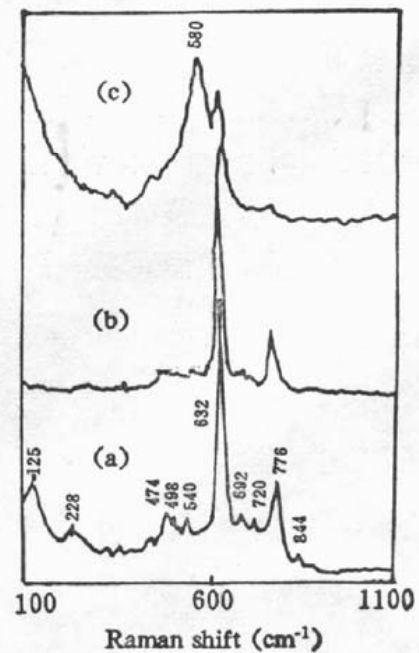


Fig. 7 Raman spectrum of SnO_2 at different particle size
(a) rough, (b) 50 nm, (c) 5 nm

4 讨 论

喇曼活性要求振动和转动过程中极化率要发生变化, 由于电子极化率对于形变的依赖性而使喇曼效应成为可能. 本实验中的两种“纳米”粉体由于约有 50% 的原子组成长, 短程均有序的小颗粒, 又有 50% 的原子组成了长、短程均无序的界面. 随着粒度的减小, 元激发逐渐遭到破坏. 光子被晶体非弹性地散射, 伴随着产生(湮灭)一个新频率的声子(磁振子), 这一喇曼新频移即为图 6、图 7 中的新谱峰. 在这里, 元激发遭到破坏的原因系颗粒尺度减小和“界面原子”急剧增多, 使得原固体中的能带发展为一种“维型能带”(半分立状), 使得表面能级准粒子化, 从而伴随着畸变云雾, 这时极化率对形变的依赖性发生改变, 导致量子效应的产生, 而在实验中可明显观察到标识纳米材料特性的喇曼新特征峰(见图 6、图 7).

参 考 文 献

- [1] Gleiter, H., On the Structure of Grain Boundaries in Metals, *Mater. Sci. & Eng.*, 1982, **52**(2): 91~131
- [2] Zhu, X., Birringer, R., Herr, U. and Gleiter, H., X-ray diffraction studies of nanometer-sized crystalline materials, *Phys. Rev. B*, 1987, **35** (17): 9085~9090
- [3] Scott, J. F., Damen, T. G., Raman Scattering from Surface Modes of Small CdS Crystallites. *Opt. Commun.*, 1972, **5** (5): 410~412
- [4] Schlecht, R. G., and Böckelmann, H. K., Raman Scattering from Microcrystals of MgO. *Phys. Rev. Lett.* 1973, **31** (15): 930~932
- [5] 陈祖耀, 钱逸泰, 赵于文等. 5-nm 单斜 ZrO₂ 微粉的水热合成及性质. 化学物理学报, 1991, **4** (3): 227~230
- [6] 陈祖耀, 胡俊宝, 张 酣等. 低温等离子体化学法制备 SnO₂ 超微粒子粉末. 硅酸盐学报, 1986, **14** (3): 326~331
- [7] 周公度. 晶体结构测定. 北京: 科学出版社, 1982: 237~243

Observation and research of new Raman spectra characterizing nanocrystalline materials

LIU FANGXIN WU YOUSHI* ZUO JIAN XU CUNYI CHEN ZUYIAO QIAN YITAI

(Structure Research Laboratory of Academia Sinica University of Science & Technology
of China, Hefei 230026)

(Received 4 November 1991; revised 24 January 1993)

Abstract

We present the Raman spectra of nanocrystalline materials of ZrO₂ and SnO₂ for various particle sizes. After comparative observation and analysis, we discover and study the new spectra characterized by nanocrystalline materials

Key words nanocrystalline material, Raman spectra.

* Scientific Research Department of Anhui Institute of Mechanics & Electrical Engineering, Wuhu 241000.