

表面包覆的 SnO_2 纳米微粒的红外振动特征*

吴晓春 汤国庆 张桂兰 邹炳锁 余保龙 陈文驹
(南开大学现代光学所, 天津 300071)

摘 要 测定了裸的和表面包覆有阴离子表面活性剂的 SnO_2 纳米微粒的红外吸收光谱。发现后者存在着一个随频率升高而增大的红外背景吸收带, 其强烈影响材料的各振动模式的红外吸收强度, 并对此现象进行了初步解释。

关键词 SnO_2 纳米微粒, 界面极化效应, 红外吸收光谱。

1 引 言

纳米微粒作为一种新的量子固体材料, 其电子结构及功能特性呈现了与体相十分不同的特征, 在近十多年中引起了广泛关注。除了空间量子限域外, 由于材料表面积的增大, 界面状况和界面介质对其性质也有很大的影响^[1]。对纳米材料声子谱的理论研究已有一些报道^[2], 但由于所采用的量子点的具体物理图象不同, 得出的结论也不尽相同; 对纳米材料振动光谱的研究, 报道也比较少, 一般都采用共振拉曼光谱技术^[3], 用红外光谱研究的报道则更少^[4]。总的看来, 由于从实验上测得的微晶的键长与体相材料相比, 几乎没有变化, 因此认为力常数和振动频率应该与体相类似。从现有的一些实验结果来看, 纳米微晶的振动光谱整体形貌都与体相类似。但由于微晶尺寸下的电子, 声子局域化, 界面面积的增大, 其电子-声子耦合作用和界面状况对振动的影响都会与体相有所差别^[4], 这些差异也必将在其振动光谱中显示出来。

迄今为止, 对纳米材料振动光谱的研究主要集中在两个方面。一是与体相相比, 纳米材料电子-LO 声子耦合是增大还是减小; 二是纳米材料电子-LO 声子耦合随粒径的变化。现有的实验报道基本上都是关于 II-VI 半导体纳米晶的, 都采用共振拉曼技术, 不同的作者得出的结论不尽相同。而对纳米尺度下材料振动光谱的变化规律还不甚清楚。对于纳米微粒在表面存在强的界面偶极场的情况下, 其振动光谱及电子-LO 声子耦合作用的变化, 报道则更少^[5]。无疑, 这方面还需要更深入地进行研究。

2 实 验

采用胶体化学方法制备了表面包覆阴离子表面活性剂的 SnO_2 纳米微粒, 其中阳离子用

* 国家自然科学基金资助和国家科委攀登计划课题。

收稿日期: 1994 年 9 月 16 日; 收到修改稿日期: 1994 年 11 月 1 日

量(Sn^{4+})大于阴离子用量(OH^-),使生成的纳米微粒表面带正电荷,吸引阴离子表面活性剂吸附于其界面上,防止了微粒之间的作用,从而形成均匀分散于有机溶剂的稳定的纳米微粒。为了使生成的氢氧化物脱水,反应过程中需要适当的热处理(200°C),这进一步加强了纳米微粒与表面活性剂之间的相互作用,生成的纳米微粒也更加稳定。蒸去溶剂,得表面包覆的 SnO_2 纳米微粒,其外观呈棕红色,通过荷兰飞利浦 EM-400 电镜观测微粒基本呈扁球形,粒度分布较窄,平均粒度 5 nm。将部分样品置于 400°C 马福炉中去掉表面包覆有机层,得裸的 SnO_2 纳米微粒,其外观呈白色略带浅黄。灼烧后,微粒粒度有所增大。平均粒度为 8 nm。通过理学 D/MAX-RA 转靶 X 射线衍射仪测定二者晶体结构皆为四角金红石型。对两种样品进行红外光谱测量,测试是在 Nicolet NX-240 FT 红外光谱仪上完成的,波数精度为 0.1 cm^{-1} 。因为 SnO_2 在波数高于 900 cm^{-1} 时,就没有吸收,故只测量了波数低于 900 cm^{-1} 的波段。两种样品取相同浓度。中红外($910\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波段)采用 KBr 压片,远红外($500\sim 90\text{ cm}^{-1}$ 波段)采用石蜡油涂层。中、远红外谱的吸收强度经计算机归一化后合并为一张图。

3 结果与讨论

图 1 中曲线 a, b 分别为表面包覆的 SnO_2 纳米微粒(样品 1)和裸的 SnO_2 纳米微粒(样品 2)的红外光谱。由图可看到有如下结果:

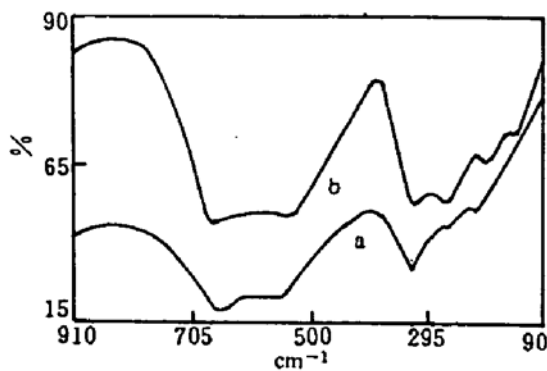


Fig. 1 The IR absorption spectra of SnO_2 nanoparticles
(a) capped with a layer of anionic surfactant,
(b) bare SnO_2 nanoparticles

1) 在 $910\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波段,样品 1 和样品 2 表现为两个分立峰。样品 1 中为 $672, 561\text{ cm}^{-1}$; 在样品 2 中为 $671\text{ cm}^{-1}, 534\text{ cm}^{-1}$ 。样品 1 在此区域低频部分的吸收较样品 2 有蓝移。

2) 在 $400\sim 90\text{ cm}^{-1}$ 波段,样品 1 和样品 2 出现了较明显差异。样品 1 在此区域的相对红外吸收强度(相对于 $910\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波段吸收强度)与样品 2 相比,大为减弱。而且振动频率越低,减弱越严重。

3) 就整个红外谱图来看,在样品 2 中基本无背景吸收;而在样品 1 中存在着一个随频率升高而吸收增大的背景吸收带。

体相 SnO_2 是四角金红石结构,空间群为 $P4_2mm$,点群为 D_{4h} ,单位晶胞有两个分子,是直接禁阻的宽带隙半导体。根据对称性分类^[6],其红外活性模共有四个,三个 E_g 模,一个 A_{2g} 模,其 TO 声子(横光学声子模式)振动频率分别为 $E_{g_3} 236\text{ cm}^{-1}$, $E_{g_2} 297\text{ cm}^{-1}$, $E_{g_1} 651\text{ cm}^{-1}$ 及 $A_{2g} 512\text{ cm}^{-1}$,相应的 LO 声子(纵光学声子模式)的频率分别为 $E_{g_3} 268\text{ cm}^{-1}$, $E_{g_2} 377\text{ cm}^{-1}$, $E_{g_1} 750\text{ cm}^{-1}$ 及 $A_{2g} 687\text{ cm}^{-1}$ 。在体相材料中,红外光谱主要体现为能与光发生直接相互作用的 TO 声子模式。但在纳米尺度下,情况会有所不同。由于短程序和局域化,振动较多地体现为局域振动,LO 声子和 TO 声子的劈裂不很明显;而且,在量子限域下,电子-LO 声子耦合增大,故微粒的红外振动光谱中,LO 声子特征的模式的吸收会增大。此外,由于界面积的增大,界面状态的不同,界面声子的影响在光谱中也会有所反映。

根据其红外活性模式的频率范围,样品 1 和样品 2 在 $910\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波段的吸收相应于 E_{g_1} 和 A_{2g} 振动对称性模式的响应。在高频段 672 cm^{-1} 出现的劈裂峰可能是具有 A_{2g} 对称性的

纵模的吸收。其振动方向沿着 c 轴, 在量子限域下, 其与电子相互作用进一步增强, 因而在红外吸收谱中体现出来。样品 1 在此区域低频吸收峰与样品 2 相比向高频蓝移说明在强的界面极化条件下, 一方面, 电子-LO 声子的耦合进一步增大^[7], 使振动和背景吸收作用增强, 吸收向高频端移动。另一方面, 振动频率的蓝移也可能与晶胞参数的变化有关。表面包覆下可能导致其晶格收缩, 极化能力增大, 因而振动频率蓝移。

在 $400\sim 90\text{ cm}^{-1}$ 波段, 样品 1 出现了三个峰, 分别为 321 cm^{-1} , 257 cm^{-1} , 209 cm^{-1} ; 样品 2 出现四个峰, 分别为 313 cm^{-1} , 258 cm^{-1} , 190 cm^{-1} 和 145 cm^{-1} 。前面两个峰相应于具有 E_{u_2} 和 E_{u_3} 振动对称性的模, 第三个峰可能是 E_{u_3} 模由于对称性降低造成的劈裂。在样品 2 中 145 cm^{-1} 的峰可能为 ω_{ro} 为 140 cm^{-1} 的振动^[6], 而该峰在样品 1 中淹没于背景中了。

而样品 1 由于背景吸收带的影响, 其低频振动模式的吸收强度大大下降, 这一点可以从图 1 各振动模式相对吸收强度的变化看出。从样品的制备过程可知, 样品 1 的表面存在着一层带负电荷的阴离子表面活性剂, 其与内部带正电荷的纳米 SnO₂ 形成一强的界面偶极场, 大大增强了界面极化能力, 因而增强了电子-振动相互作用。不仅增强了电子-体振动模式的耦合, 更大大增强了电子-界面振动模式的耦合, 从而形成了反映这种界面极化作用的界面模式, 表现为一个随频率升高吸收增大的宽的背景吸收带。Zou^[5] 等在表面包覆的 TiO₂ 纳米微粒中也观察到了类似的宽的背景带, 并认为该带是与界面极化作用有关的一种界面模式。由于 TiO₂ 的电子-LO 声子耦合作用比 SnO₂ 更强, 因而其在光谱上体现更为明显。叠加于其上的各体相振动模式受此背景带的影响, 强度会发生变化。各体相振动模式与电子耦合系数的大小, 决定了它们的红外吸收强度。按连续极化模型, 较高频率的 LO 声子模式与电子的耦合较大。根据 Fonstad 等^[8]对体相 SnO₂ 材料 LO 声子与电子的耦合强度的理论计算, 其 E_{u_1} 750 cm^{-1} , E_{u_2} 377 cm^{-1} , E_{u_3} 276 cm^{-1} LO 声子的耦合常数分别为 0.865, 0.131, 0.003。对于纳米尺度下这些耦合系数的变化, 目前还没有计算。以体相数据从定性的角度来看, 随着频率下降, 其耦合强度迅速减小。因而其红外吸收强度也随频率降低而很快减弱。另外, 由于背景吸收带是界面声子与电子强相互作用形成的, 因而界面声子与电子的耦合系数的大小也就反映了该背景吸收强度的变化趋势。频率越低, 耦合越小, 故此背景吸收带随频率减小强度减弱。

4 结 论

综上所述, 得出如下结论:

1) 在裸的纳米微粒中, 由于量子限域, 电子, 声子局域化, 电子-声子耦合发生变化, 电子-LO 声子耦合增大, LO 声子特征模式的响应将会增大。因其强度增强的不同, 可能在红外振动光谱中显现出来, 或者导致体相 TO 声子特征的模式因其增强而向高频方向移动。但其整个红外振动光谱的形状, 各峰的相对强度, 相对位置与体相相比变化不是很大。

2) 在量子限域的条件下, 进行界面包覆后, 进一步引入了界面极化效应, 大大增强了电子-界面声子的相互作用, 形成一个宽的背景吸收带, 该背景带将强烈影响叠加于其上的各种体相振动模式。

表面包覆阴离子表面活性剂的 SnO₂ 纳米微粒, 由于空间量子限域和强的界面极化效应导致了电子-LO 声子耦合增强, 界面极化增大, 电子与界面 LO 声子和声学声子的耦合增强, 形成了宽的背景吸收带。这种界面强的极化作用不仅反映在红外吸收光谱上, 也反映在电子

吸收和发光光谱上^[9]。裸的纳米 SnO₂ 由于量子尺寸效应, 表现为光吸收边蓝移, 而表面包覆样品则表现为红移; 前者只有很弱的荧光, 而后者出现很强的光致发光。这种变化将对纳米微粒的应用产生重要影响。

参 考 文 献

- [1] Y. Wang, N. Herron, Chemical effects on optical properties of SnO₂ semiconductor particles. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**(19): 5005~5008
- [2] D. S. Chuu, C. M. Dai, Quantum size effects in CdS thin film. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(20): 11805~11810
- [3] J. J. Shiang, S. H. Risbud, A. P. Alivisatos, Resonance Raman studies of the ground and lowest electronic excited state in CdS nanocrystal. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(11): 8432~8442
- [4] 刘方新, 胡克良, 王寅生等, 纳米材料 ZrO₂ 的傅里叶变化红外光声光谱研究. *光学学报*, 1994, **14**(7): 692~695
- [5] B. S. Zou, Y. Zhang, L. Zh. Xiao *et al.*, Self-trapped state and phonon localization in TiO₂ quantum dot with a dipole layer. *J. Appl. Phys.*, 1993, **79**(9): 4689~4690
- [6] R. S. Katiyar, P. Pawson, M. M. Hargreave *et al.*, Dynamic of the rutile structure III. lattice dynamic, Infrared and Raman spectra of SnO₂. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 1971, **4**(15): 2421~2432
- [7] S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites. *Phys. Rev. B*, 1987, **35**(15): 8113~8125
- [8] C. G. Fonstad, R. H. Rediker, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals. *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**(7): 2911~2918
- [9] 余保龙, 吴晓春, 邹炳锁等, 介电限域效应对 SnO₂ 纳米微粒光学特性的影响. *物理化学学报*, 1994, **10**(2): 103~106

The Infrared Vibrational Characteristics of SnO₂ Nanoparticles Capped with a Layer of Anionic Surfactant

Wu Xiaochun Tang Guoqing Zhang Guilan
Zhou Binsuo Yu Baolong Chen Wenju

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

(Received 16 September 1994; revised 1 November 1994)

Abstract The infrared absorption spectra are measured for both the bare SnO₂ nanoparticles and the SnO₂ nanoparticles capped with a layer of anionic surfactant. A background absorption band of its intensity increasing with frequency for the capped SnO₂ was observed and explained.

Key words SnO₂ nanoparticles, interface effect, IR absorption spectra.