

摘 要

钙钛矿氧化物铁电体薄膜及纳米晶材料是目前国际上备受重视的功能材料,在微电子学、光电子学及光子学等应用领域里具有广阔的发展前景。本论文选取几种重要的钙钛矿铁电体薄膜及氧化物纳米晶材料,对其非线性光学、光致发光和晶格动力学等性质进行研究,取得了一些有意义的结果。主要内容如下:

1.首次采用单光束 Z 扫描技术研究了 PLD 制备的钙钛矿铁电体 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)和 PLZT 薄膜的三阶非线性光学性质,发现 SBT 和 PLZT 薄膜呈现显著的自散焦光学效应,其非线性折射率高达 10^{-6} esu 量级。SBT 薄膜大的三阶光学非线性很可能与 Bi-O 层和 Bi 特殊的电子结构有关,而 PLZT 薄膜则主要起源于 Pb-O 键和 Ti-O 键的超极化作用;

2.首次采用光学透射谱方法确定了 SBT 和 PLZT 薄膜的线性折射率和线性吸收系数,发现两个基本光学常数的色散行为遵从基于单电子振子模型的 Sellmeier 关系;

3.首次利用单光束 Z 扫描技术对 PLD 制备的铁电体 BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜的三阶非线性光学性质进行研究,发现在 $1.064\ \mu\text{m}$ 激光激发下薄膜呈现显著的反饱和吸收行为,而且,由于 Ce 掺杂能提高薄膜总的有效陷阱密度和电光系数, BaTiO_3 薄膜在 Ce ($\sim 20\ \text{ppm}$)掺杂后其非线性吸收明显被增强。这种反饱和吸收性质可以用杂质诱导的双光子吸收机制进行解释, BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜的双光子吸收系数分别被确定为 51.7 和 59.3 cm/GW ;

4.分别采用硬脂酸凝胶(SAG)法和醇盐水解法制备了粒度小至 26 nm 的 SrTiO_3 纳米晶和粒度小至 6.8 nm 的 TiO_2 纳米晶。用 XRD、FTIR 和 Raman 光谱等表征手段研究了 SrTiO_3 纳米晶的微结构,发现 SrTiO_3 纳米晶可以在较低的温度(650°C)下结晶成立方钙钛矿结构,OH 缺陷存在于 750°C 以下热处理的样品中。用 XRD 和 Raman 光谱对 TiO_2 纳米晶中锐钛矿-金红石结构转变的研究表明,结构转变的开始温度和结束温度均低于单晶和多晶样品,具有明显的尺寸效应;

5.纳米晶 SrTiO_3 在 480 nm 附近呈现一个无结构的、强的可见发光带,

发光带表现出对样品退火处理和晶粒尺寸的强烈依赖性, 700°C 退火的纳米晶样品(28.6 nm)具有最强的发光, 这个发光带用氧缺陷和自陷激子模型得到了很好的解释。室温和 77 K 下 PL 谱与激发光子能量的依赖关系表明, 在 SrTiO₃ 纳米晶的能隙中存在一系列自陷激子的能级;

6. 详细研究了纳米晶 TiO₂ 在不同退火温度、不同晶粒尺寸和不同激发能量时的光致发光性质, 发现 TiO₂ 纳米晶在 300°C 退火后(粒度为 7.9 nm)显示最强的可见光致发光, 其峰位随激发能量而改变。TiO₂ 纳米晶的发光强度 I 与激发功率 P 呈亚线性依赖关系, 当激发功率较低时, $I_{PL} \sim P$, 而当激发功率较高时 $I_{PL} \sim P^{0.3}$, 表明可见发光属于与表面态有关的辐射复合; 发光强度随辐照时间而衰减, 归因于光诱导的表面电子结构变化;

7. SrTiO₃ 纳米晶的 Raman 谱具有单晶样品的宽带谱特征, 由于晶粒表(界)面张应力效应, 所有耦合模都向低频端移动; 纳米晶还出现三个附加 Raman 峰, 被归于杂质诱导的一级 Raman 模。Ca 和 Ba 掺杂对 SrTiO₃ 纳米晶的晶格动力学有较小的影响, 而 Pb 由于具有特殊的电子结构, 导致 SrTiO₃ 纳米晶的 Raman 谱发生较大改变; 显示了强的掺杂效应。Y 和 La 的掺杂改变了 SrTiO₃ 的电子结构, 增加了 Ti-O 键伸缩振动和弯曲振动的简谐性, 降低了声子间的非谐耦合作用, 使原来的二级 Raman 散射过程减弱。同时, Y 和 La 的掺入在 SrTiO₃ 纳米晶中引入了大量的自由电子、锶空位等缺陷态, 降低了晶体的局域对称性, 使原来受立方对称性禁止的一级 Raman 模成为活性模。对掺杂 SrTiO₃ 纳米晶声子特性的研究证实了立方 SrTiO₃ 的 Raman 谱属于二级散射过程的观点。

8. TiO₂ 纳米晶的最低频率 E_g 模随晶粒尺寸减小发生显著的蓝移和反对称展宽, 其频率从单晶时的 144 cm⁻¹ 移动到 6.8 nm 时的 151 cm⁻¹, 线宽则从单晶时的 7 cm⁻¹ 增加到 6.8 nm 时的 23.5 cm⁻¹。通过对 TiO₂ 纳米晶 Raman 谱的实验研究和理论分析, 发现最低频率 E_g 模在小尺寸下的蓝移和反对称展宽由声子限制和非化学计量比混合效应引起的。

ABSTRACT

Perovskite ferroelectric thin films and oxide nanocrystals have attracted great interest for their potential and wide applications in microelectronic, optoelectronic and photonic devices. In this dissertation, nonlinear optical properties, photoluminescence (PL) and phonon natures of these materials are investigated in detail. The main work and results are as follows:

1. Perovskite ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), PLZT, BaTiO_3 and $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ thin films were grown on fused silica substrates by using pulsed laser deposition (PLD) technique, respectively. For the first time, their third-order optical nonlinearities and dispersion properties of the basic optical constants were studied by means of single-beam Z-scan and optical transmittance methods, respectively. The SBT and PLZT films both exhibited pronounced self-defocusing effects under $1.064\text{ }\mu\text{m}$ laser irradiation, and no nonlinear optical absorption at $1.064\text{ }\mu\text{m}$. Their nonlinear indices (n_2) were determined to be 1.9×10^{-6} and 1.3×10^{-6} esu, respectively. The mechanism responsible for negative nonlinear index of the PLZT thin films was postulated to be resonant electron-transition process. The band gaps of the SBT and PLZT thin films were obtained to be 3.55 and 3.46 eV, respectively. These two thin films both have excellent optical transparency for shorter-wavelength light than absorption edge. The optical constants (linear index and absorption coefficient) were calculated and their dispersion properties were elucidated according to Sellmeier-type relationship based on the single-electron oscillator model. The BaTiO_3 and $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ (~20 ppm) thin films of ferroelectric tetragonal structure showed markedly reverse-saturation absorption properties. The Ce doping enhanced absorption effects of BaTiO_3 thin films due to the increase of effective trap density and electro-optic coefficient. The nonlinear optical absorption was well explained in terms of two-photon absorption (TPA) process induced by impurities. The TPA coefficients of the undoped and Ce-doped BaTiO_3 thin films were calculated to be 51.7 and 69.3 cm/GW, respectively. We also investigated PL and nonlinear optical properties in BaTiO_3 nanocrystals prepared by SAG method. An intense visible emission band and clear nonlinear optical absorption behaviour similar to that observed in BaTiO_3 thin films were found in the BaTiO_3 nanocrystals. The radiative recombination is completed through intermediate energy levels within the forbidden gap. Such a physical process of PL supports the impurity-induced TPA model. The obtained TPA coefficient of BaTiO_3 nanocrystals is 12.6 cm/GW, smaller than that of BaTiO_3 thin films.

2. Strontium titanate (SrTiO_3) and titanium dioxide (TiO_2) nanocrystals with various grain sizes were prepared by a stearic-acid gel (SAG) method and a hydrolysis process of tetrabutyle titanate, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, respectively. X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopies were employed to examine the microstructures of the SrTiO_3 nanocrystals heat-treated at various temperatures. The pure SrTiO_3 nanocrystals with cubic perovskite structure can be formed at 650°C , while OH defects in the SrTiO_3 nanocrystals were fully removed after heat-treatment at 750°C . X-ray diffraction and Raman scattering showed that the as-prepared TiO_2 nanocrystals are of anatase structure and the monophase anatase nanocrystals with grain sizes from 6.8 to 27.9 nm can be achieved through a series of annealing treatments below 650°C . The anatase-rutile structural transformation in the TiO_2 nanocrystal was investigated by XRD and Raman spectroscopy, and displayed some new characteristics, different from a bulk TiO_2 emerged, for instance, both the beginning and ending temperatures of anatase-rutile transformation are reduced for smaller-size nanocrystals.

3. PL properties of the SrTiO_3 and TiO_2 nanocrystals were investigated at different annealing temperatures and grain sizes. The SrTiO_3 nanocrystals exhibited a broad and structureless band appearing around 480 nm, strongly dependent on annealing and grain size. This PL band is attributed to the radiative recombination of self-trapped excitons (STE's) associated with oxygen vacancies. The dependences of the PL band on excitation photon energy investigated at room temperature and 77 K, respectively, manifested that there exist a series of the STE levels within the forbidden gap. We measured PL spectra of anatase TiO_2 nanocrystals at various annealing temperatures and grain sizes. Under 2.41-2.71 eV laser irradiation, TiO_2 nanocrystals gave strong visible emission bands located at 2.15-2.29 eV. The PL spectra exhibited clear dependence on annealing temperature and grain size. The strongest emission appeared in the TiO_2 nanocrystals annealed at 300°C , with a grain size of 7.9 nm. The PL spectra also displayed a sublinear intensity dependence on the excitation power, a peak-position dependence on the excitation photon energy, and a large decay with laser-irradiation time. These experimental data enable to us to conclude that observed visible luminescence in the anatase TiO_2 nanocrystals is governed by the recombination via the localized levels within the forbidden gap of some defect-related centers which presumably reside in the surface region of TiO_2 of nanocrystallites.

4. The lattice dynamics of pure and Ca, Ba, Pb, Y, and La-doped SrTiO_3 nanocrystals was studied by Raman scattering. The Pb-doping has a large influence on the phonon features of SrTiO_3 nanocrystals for its different electronic configuration from those of Ca and Ba. The doping with Y and La reduces intensities of the broad

second-order Raman band of the SrTiO_3 nanocrystals and induces first-order Raman scattering which is forbidden due to cubic-symmetry in bulk SrTiO_3 . The trivalent ion doping causes the appearance of Sr^{2+} vacancies and the formation of the associate defects $\text{Y}^{3+}-\text{V}_{\text{Sr}}$ or $\text{La}^{3+}-\text{V}_{\text{Sr}}$ which distorted the oxygen octahedra and produced more than one off-center position for some Ti^{4+} ions. And the off-center La^{3+} ions and $\text{La}^{3+}-\text{V}_{\text{Sr}}$ centers will form dipoles and thus set up local electric fields and/or strain fields, leading to the change of local symmetry. Raman investigations on TiO_2 nanocrystals showed that the evolution of the anatase phase in the TiO_2 nanocrystals was characterized by the change of the lowest-frequency E_g Raman mode with annealing treatment. With a decrease of grain size, the frequency and linewidth of the lowest-frequency E_g mode was increased and reduced, respectively. A combined mechanism involving phonon confinement and nonstoichiometry effects was proposed to interpret the blueshift and broadening of the lowest-frequency E_g Raman mode in TiO_2 nanocrystals. The influence of interfacial vibrations on the Raman linewidth was also considered.

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪 论.....	1
1.1 钙钛矿结构氧化物.....	1
1.2 铁电体与铁电相变.....	2
1.3 铁电薄膜的物理性能及应用.....	4
1.4 纳米材料的基本概念和物理效应.....	7
1.5 本论文工作的目的和意义.....	10
参考文献.....	12
第二章 实验研究方法.....	13
2.1 氧化物纳米晶材料的制备技术.....	13
2.2 铁电体薄膜的制备技术.....	14
2.3 脉冲激光淀积(PLD)技术.....	15
2.4 薄膜材料的光学透射谱及色散关系.....	16
2.5 单光束 Z 扫描测量技术.....	19
2.5.1 概述.....	19
2.5.2 Z 扫描方法的基本装置.....	20
2.5.3 Z 扫描方法测量非线性折射率.....	21
2.5.4 Z 扫描方法测量非线性吸收.....	23
2.6 本论文所用的测试仪器.....	25
参考文献.....	26
第三章 铁电体 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 和 PLZT 薄膜的光学性质研究.....	29
3.1 引言.....	29
3.2 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜的制备和结构表征.....	30
3.3 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜的光学透射谱.....	31
3.4 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜的非线性光学性质.....	33
3.5 PLZT 薄膜的光学透射性质.....	34
3.6 PLZT 薄膜的非线性光学性质.....	36
参考文献.....	38
第四章 铁电体 BaTiO_3 和掺铈 BaTiO_3 薄膜及 BaTiO_3 纳米晶的非线性光学吸收研究.....	40

4.1 BaTiO ₃ 和 Ce:BaTiO ₃ 薄膜的制备及结构表征	41
4.2 BaTiO ₃ 和 Ce:BaTiO ₃ 薄膜的光学透射性质	42
4.3 BaTiO ₃ 和 Ce:BaTiO ₃ 薄膜的非线性光学吸收	43
4.4 BaTiO ₃ 纳米晶的非线性光学吸收	47
参考文献	52
第五章 SrTiO ₃ 纳米晶的光致发光和晶格动力学研究	54
5.1 引言	54
5.1.1 SrTiO ₃ 单晶的光学性质	54
5.1.2 SrTiO ₃ 单晶的晶格动力学分析	55
5.2 SrTiO ₃ 纳米晶的制备及微结构表征	57
5.3 SrTiO ₃ 纳米晶的光致发光	60
5.4 SrTiO ₃ 纳米晶的晶格动力学	66
参考文献	72
第六章 TiO ₂ 纳米晶的声子限制、结构转变及光致发光研究	75
6.1 引言	75
6.2 TiO ₂ 纳米晶的制备与微结构表征	77
6.3 TiO ₂ 纳米晶的锐钛矿-金红石结构转变	80
6.3.1 概述	80
6.3.2 TiO ₂ 纳米晶的 Raman 谱	80
6.3.3 TiO ₂ 纳米晶中锐钛矿-金红石相转变	83
6.4 TiO ₂ 纳米晶的声子限制和非化学计量效应	86
6.4.1 纳米晶声子限制效应的基本概念和理论	86
6.4.2 TiO ₂ 纳米晶的声子限制效应	86
6.5 TiO ₂ 纳米晶的光致发光	90
6.5.1 概述	90
6.5.2 TiO ₂ 纳米晶发光对退火处理和晶粒尺寸的依赖性	90
6.5.3 TiO ₂ 纳米晶发光的表面态起因	93
参考文献	97
结 论	100
攻读博士学位期间已发表和递交的论文	101
致 谢	103

第一章 绪 论

1.1 钙钛矿结构氧化物

钙钛矿是以俄罗斯地质学家 Perovski 的名字命名的,它起源于 CaTiO_3 矿石。典型的钙钛矿氧化物的化学通式为 ABO_3 , 其晶胞如图 1.1(a)所示。A 离子的半径通常比 B 离子的大, A 位于立方体的八个顶角上, B 位于立方体的体心, 氧则位于六个面的面心。每一个 A 被 12 个最近邻氧离子包围, 每一个 B 周围有 6 个八面体配位的氧离子, 而每个氧离子与 4 个 A 离子和 2 个 B 离子配位。在这种晶体结构中离子半径间满足关系: $r_A + r_B = t\sqrt{2}(r_A + r_B)$, 式中 $t=0.9\sim 1.1$, 称为容限因子。 $t>1.1$ 时, 晶体将变为方解石或霏石型; $t<0.9$ 时则变为刚玉型。6 个氧离子包围 B 离子形成八面体, 结晶学中常使用氧八面体晶胞模型, 如图 1.1(b)所示, 各八面

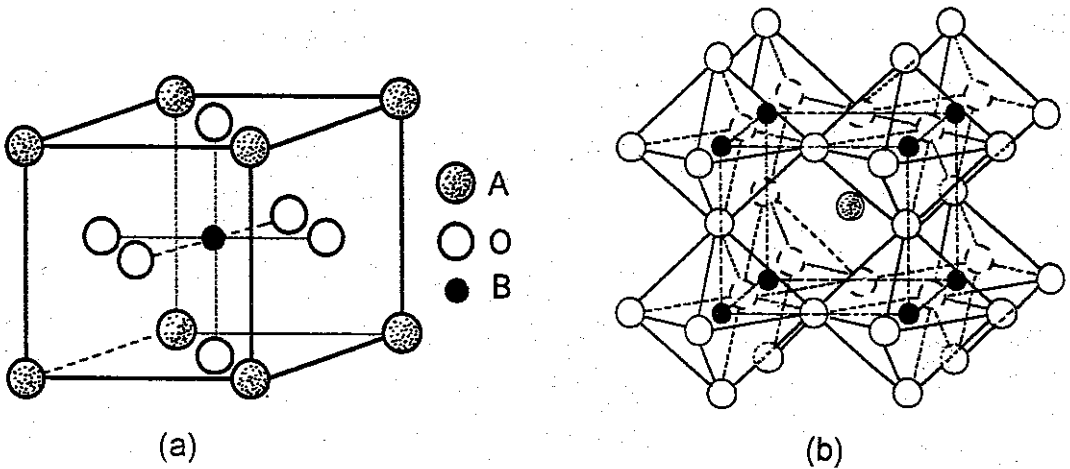


Fig. 1.1 (a) Cubic perovskite structure of ABO_3 ;
(b) Arrangement of oxygen octahedra.

体由共有的氧离子联结, 而 A 离子占据八面体之间的空隙, 氧八面体在空间有规则排列组成整个晶体。A 可以为一价、二价或三价离子如 K^+ 、 Li^+ 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Y^{3+} 和 La^{3+} 等, B 可以为三价、四价或五价离子如 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ta^{5+} 和 Nb^{5+} 等。理想的钙钛矿晶体是绝缘体, 所有格点均被占据并被强烈的离子键牢固地束缚在格点上, 表现为高硬度和高熔点, 并且有各向同性。但是, 偏离理想晶体结构往往可导致各向异性和许多

新性能的出现。研究表明, 钙钛矿氧化物具有相当丰富的电学、磁学和光学性能, 在众多钙钛矿氧化物中已经发现了顺电体、铁电体、反铁电体、压电体、热释电体; 顺磁体、铁磁体、反铁磁体; 绝缘体、半导体、快离子导体、金属导体、超导体。钙钛矿氧化物也呈现出优异的光学特性如电光效应、声光效应、磁光效应、光折变效应、非线性光学性质等。钙钛矿氧化物已经成为现代科学研究和工业技术领域里的重要功能材料。

近年来, 还发现一类多元体系氧化物材料, 是由钙钛矿结构基元(ABO_3)与其它类型结构基元(主要是 AO 或 B_2O_3)组合而成的一种超结构复合氧化物, 称为类钙钛矿结构氧化物。这种结构由于是两种不同结构基元的交替组合, 所以除了具有类似于钙钛矿结构的一些重要性质外, 还有其独特之处, 如层状结构、超导电性等, 典型的材料有 La_2CuO_4 、 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 、 $YBa_2Cu_3O_7$ 等^[1,2]。与之相关的还有另一类重要的层状氧化物, 其结构由氧化铋层(Bi_2O_2)²⁺与类钙钛矿层($A_{m-1}B_mO_{3m+1}$)²⁻交替组合而成, 其中 A 离子可以是 Na^+ 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb 和 Bi^{3+} , B 离子可以是 Ti^{4+} 、 Ta^{5+} 和 Nb^{5+} , m 是整数或半整数, 这类层状材料中有很多属于铁电体材料, 如 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $BaBi_2Ta_2O_9$ 、 $SrBi_2Nb_2O_9$ 等。

1.2 铁电体与铁电相变

许多具有钙钛矿结构的氧化物晶体(包括多晶陶瓷)具有自发极化并且自发极化的取向能在外电场中重新定向, 称其为铁电体, 例如 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 等。铁电体材料有三个重要特征, 一是其电极化强度、热电系数和压电系数等与外加电场之间呈类似于铁磁材料的磁滞回线那样的关系; 二是存在一个被称为居里点的结构相变温度 T_c 。当晶体从高温下降经过 T_c 时, 要经过一个从顺电相到铁电相的结构相变, 伴随着某种结构的对称破缺和有序态的出现; 第三个重要特征是具有临界特性, 即指铁电体的介电性质、弹性性质、光学性质和热学性质等在居里点附近出现反常现象, 最为显著的是“介电反常”。大多数铁电体的介电常数在居里点附近有很大的数值, 其数量级可达 $10^4 \sim 10^5$ 。当温度高于居里点时, 铁电体的介电常数 ϵ 与温度 T 的关系服从居里-外斯定律:

$$\varepsilon = C/(T - T_0) \quad (1-1)$$

式中 C 是居里-外斯常数, T_0 是居里-外斯温度, 在二级相变中 $T_0 = T_c$, 在一级相变中 T_0 略小于 T_c 。

BaTiO_3 是第一个被发现的钙钛矿结构铁电体, 自发极化是由晶胞中 Ti 离子的位移引起, 对应于位移型顺电-铁电相变。属于这一相变类型的还有钙钛矿结构铁电体 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 等。但光散射研究结果表明, BaTiO_3 的铁电相变和 KTaO_3 、 KNbO_3 、 LiTaO_3 一样亦具有有序-无序的特征^[3-6]。自发极化和铁电相变是一个复杂而又有趣的问题, 人们发现具有相

表 1-1 立方 BaTiO_3 、 CaTiO_3 和 SrTiO_3 晶体的结构参数(单位: Å)。

	A	$D_{\text{Ti-O}}$	$R_{\text{Ti-O}}$
BaTiO_3	4.01*	2.005	1.96
CaTiO_3	3.80	1.90	1.96
SrTiO_3	3.92	1.96	1.96

*为稍高于 120°C 的值

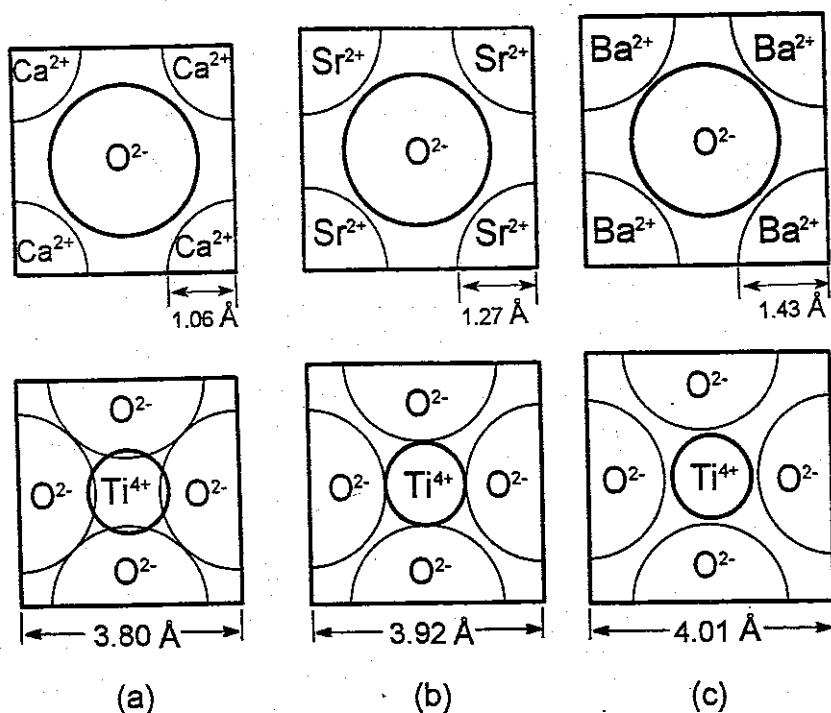


Fig. 1.2 Cell sections of (a) CaTiO_3 , (b) SrTiO_3 , and (c) BaTiO_3 crystals.

似晶体结构的材料却表现出完全不同的相变性质。例如, SrTiO_3 、 CaTiO_3 和 BaTiO_3 同属于钙钛矿氧八面体族晶体, 但 BaTiO_3 是铁电体, 而 SrTiO_3

和 CaTiO_3 却没有铁电性。表 1-1 列出了这三种钛酸盐氧化物的晶体结构参数。在 BaTiO_3 晶体中, 钛氧离子间的距离 $D_{\text{Ti-O}}$ 为 $2.005 \text{ \AA}$, 而钛离子与氧离子的半径之和 $R_{\text{Ti-O}} = R_{\text{Ti}} + R_{\text{O}} = 0.64 \text{ \AA} + 1.32 \text{ \AA} = 1.96 \text{ \AA}$, 表明 $D_{\text{Ti-O}}$ 比 $R_{\text{Ti-O}}$ 大 $0.045 \text{ \AA}$, 即晶格中的氧八面体空隙要比钛离子大, 如图 1.2(c) 所示。因此, 钛离子有条件在八面体空隙中位移, 且当其位移不大于 $0.045 \text{ \AA}$ 时, 所受恢复力很小, 此时, 可近似地把钛离子看成是处在底部平坦的非谐势阱中作非谐振动。对于 CaTiO_3 , 钛氧离子间距离为 $1.90 \text{ \AA}$, 较钛氧离子半径和 ($1.96 \text{ \AA}$) 小了 $0.60 \text{ \AA}$, 也即晶格中氧八面体的空隙比钛离子小得多, 钛离子与氧离子的电子壳层发生强烈的相互渗透, 如图 1.2(a) 所示, 这样, 若钛离子运动时, 其所受到的恢复力相当大, 可以近似地把钛离子看成是处于抛物线型势阱中作谐振动。而 SrTiO_3 则刚好处于临界的状态下, 钛氧离子间距为 $1.96 \text{ \AA}$, 恰好等于钛氧离子的半径和, 如图 1.2(b) 所示。如果钛离子的位移不是很大, 那么钛氧离子间电子壳层的相互渗透情况不致于很严重, 恢复力就不会很大, 此时仍可近似地视钛离子处于非谐势阱中作非谐振动, 只是势阱的形状已经非常接近抛物线型了。从晶体结构的角度来对照 BaTiO_3 、 CaTiO_3 和 SrTiO_3 三种晶体, 只有 BaTiO_3 和 SrTiO_3 才具有导致自发极化的可能, 而 CaTiO_3 则没有导致自发极化的可能性。实际上 SrTiO_3 是顺铁电体, 但在掺入微量极性杂质后可以在较低的温度下发生铁电相变, 这种性质是由它的临界结构所决定的。铁电性起源问题是一个富有吸引力的研究课题, 人们已经利用许多实验方法如光电子发射谱、电子顺磁共振、光散射技术和局域密度泛函近似、正交化平面波方法等第一性原理计算对自发极化的起因和铁电相变的实质进行了大量研究^[7-10], 取得了不少进展。然而要全面理解铁电性的起源, 还需开展更深入的研究工作。

1.3 铁电薄膜的物理性能及应用

70 年代到 80 年代, 随着激光技术、半导体技术和计算机技术的飞速发展, 对薄膜材料的研究成了材料科学研究领域的一个重要方向, 铁电薄膜物理与材料学就是在这样的背景下逐步建立和发展起来的。相对于铁电体块材料, 铁电薄膜除了具有尺寸小、重量轻和易于集成的明显优势外, 同时还增加了许多新的特点, 如较低的工作电压使之可与 Si 集成

电路相容、较高的工作速度、存储的“不挥发性”以及抗辐射等。更为重要的是,由于近几年制膜技术的进展,使得人们能够在较低的衬底温度下生长高质量的外延或择优取向的薄膜,实现了铁电薄膜工艺技术与半导体工艺技术的兼容,为研制开发新型铁电薄膜器件奠定了基础。

铁电薄膜具有许多优良的物理性质和效应,如铁电开关特性、压电效应、热释电效应、电光效应、声光效应、光折变效应、非线性光学效应等。可以单独利用上述诸效应制作功能不同的器件,也可以综合利用两个或几个效应,通过不同效应之间的交叉耦合制作多功能器件,还可通过铁电材料与半导体、超导体等材料之间的复合或集成,制作具有独特功能的所谓 Smart 器件或集成器件。因此,铁电薄膜在微电子、光电子、

表 1-2 铁电薄膜按物理效应的应用分类.

铁电薄膜的物理效应	主要应用示例
介电性	动态随机存取存储器, 薄膜电容器, 介电缓冲层, 与硅太阳能电池集成的储能电容器, 微波谐振及探测器, 薄膜传感器, AC 电致发光器件
压电性	压电传感器, 声表面波器件, 微型压电驱动器, 微型压电马达
热释电性	红外探测及红外成像元件
铁电性	铁电随机存取存储器, 铁电激光光盘, 铁电神经网络元件
电光效应	光开关, 光波导, 光偏转器, 空间光调制器, 光记忆与光显示器
声光效应	声光偏转器
光折变效应	空间光调制, 光放大, 光存贮和图像处理等器件
非线性光学效应	光学倍频, 参量振荡, 相共轭

集成光学和微机械学等领域里有着重要的或潜在的应用。表 1-2 给出了铁电薄膜的一些重要应用。

目前铁电薄膜的主要研究内容突出地表现在以下几个方面:

(1) 铁电薄膜的制备研究

重点是优化工艺条件、发展新的工艺和方法制备新型的铁电薄膜材料。在这部分研究中, 选择适当的衬底或电极材料, 生长外延单晶的铁

电薄膜, 提高铁电薄膜的性能是一个核心问题;

(2) 有关铁电薄膜结构和性质的基础研究

有些铁电体材料的单晶不易生长, 但往往可以利用薄膜技术获得它们的外延单晶薄膜, 通过研究外延薄膜的微观结构以及薄膜与衬底的相互作用, 而从物理上弄清楚这类材料的铁电特性。与铁电薄膜应用有紧密联系的一些基本物理问题, 如铁电薄膜中铁电畴的形成、畴的结构、畴反转动力学机制以及铁电薄膜的相变行为等, 也是铁电薄膜基础研究的重要内容。有关铁电薄膜研究中的基本问题, 列于表 1-3 中。

表 1-3 铁电薄膜的性能和重要表征.

铁电薄膜的主要性能和相关参数		实验方法和仪器
组分及价态	薄膜的组分, 组分沿薄膜表面和纵向的分布以及薄膜中各组分的化学价态	XPS, AES, RBS, SIMS, EPMA
结晶学性能	晶体结构与取向, 晶格常数及其随温度的变化, 外延生长及外延关系	XRD, Raman, IR
形貌与微结构	表面与断面形貌, 晶粒尺寸, 晶粒边界, 电畴及取向, 薄膜中缺陷, 晶格失配, 界面原子的互扩散等	SEM, XRD, TEM, AFM, HRTEM
介电性	电导率, 介电常数, 介电损耗, 介电温度谱, 介电频率谱	阻抗分析仪
压电性	压电系数, 机电耦合系数	RT6000, AFM
热释电性	热释电系数	测热释电电流
铁电性	电滞回线及其矩形度, 自发极化强度, 剩余自发极化强度, 矫顽电场	RT6000
光学常数测定	折射率, 消光系数, 吸收系数	测透射光学谱
电光系数测定	线性电光系数, 二次电光系数	测位相延迟
非线性光学系数测量	二次谐波发生(SHG)测量	测倍频光强度

(3) 关于集成铁电学的研究

围绕不挥发性铁电存储器和铁电集成场效应器件的研究与开发, 一门新的学科—集成铁电学已经形成, 其核心是将铁电薄膜与现有的半导体集成技术相结合, 发展铁电薄膜的成膜技术, 研究铁电薄膜与集成电路的兼容工艺, 利用新的原理和新的效应, 设计和研制新型微电子和光

电子器件;

(4) 铁电复合材料与人工调制结构材料的研究

铁电复合材料和人工调制结构材料是经过特殊的材料设计,因而具有独特性能的一类功能材料。常见的铁电复合材料多采用两相复合,例如铁电晶体/聚合物复合薄膜等。人工调制结构包括同质调制结构和异质多层结构两大类,如铁电/导电或超导氧化物薄膜异质结、铁电(介电)多层膜、光学超晶格和声学超晶格等。随着铁电薄膜制备工艺的完善与发展,这类材料很容易在微米以至纳米尺度上实现,并将在发展新颖的光电子学和声电子学器件方面发挥重要作用。

1.4 纳米材料的基本概念和物理效应

在原子、分子和宏观物体之间存在着三维尺寸都很小的细小体系,它们具有许多既不同于宏观物体,也不同于微观体系的奇异性质。80年代中期,团簇的研究引起了人们的关注,并成为凝聚态物理和材料科学研究中的热点课题。团簇是尺寸范围在1 nm以下的原子聚合体,它由几个到几百个原子所构成。 C_{60} 和 C_{70} 是被发现的重要原子团簇,它奇特的电学和光学性质至今仍吸引着科学工作者的研究兴趣,并激发了人们研究碳纳米管和纳米丝的极大热情。

在团簇和亚微米级体系之间人们还发现一个十分引人注目的新的微小体系,即纳米体系,这个体系的范围通常定义为1-100 nm左右,纳米微粒是这个体系的典型代表。研究发现,纳米微粒具有壳层结构,粒子的表面层结构不同于内部“完整”的单晶结构。表面振动模式占有较大比重,表面原子的热运动比内部原子激烈,表面原子能量一般为内部原子能量的1.5~2倍。纳米微粒结构的特殊性导致了它有许多独特的性质,而且由它构成的纳米固体材料(包括二维薄膜)也表现出不同于常规块状材料和常规薄膜的性质,它们可以简要地归纳为以下六个主要方面:

(1) 小尺寸效应(又称体积效应)

由于纳米微粒的尺寸小,与激子玻尔半径、光波的波长、电子的德布罗意波长及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相比拟,电子、声子和与之相关的各种元激发被限制在一个体积十分微小的纳米空间,增强了它们的局域性和相干性。另外,尺度下降使纳米体系包含的

原子数大大降低, 宏观固体的长程有序和周期性边界条件被破坏, 导致纳米体系出现许多新奇的光、热、电、磁、声特性。例如, 纳米金属微粒的电阻率随尺寸减小而升高, 原来的绝缘体在纳米尺寸下变成了良导体, 原来的铁磁体变成了超顺磁体等等。特别是当纳米微粒的尺度足够小时, 电子的隧穿过程将不能发生, 即出现库仑阻塞现象, 利用这个现象可制作有重要应用价值的单电子器件。

(2) 表面与界面效应

纳米微粒的表面原子与总原子数之比随着纳米粒子尺寸的减小而大幅度增加, 大的比表面, 使粒子表面能及表面张力增加, 引起晶粒表面和内部晶格结构的变化, 进而引起表面电子结构和表面电子自旋构型和能谱的变化。另外, 纳米粒子的表面原子所处的晶场环境和结合能与内部的原子不同, 键态严重失配, 于是在粒子表面形成许多活性中心, 这些中心在光电转换和光催化过程中起重要作用。因此, 表面与界面效应是纳米晶粒和纳米固体材料中相当重要的效应。

(3) 量子尺寸效应

所谓量子尺寸效应是指当粒子尺度下降到某一值时, 金属费米能级附近的准连续能级变为离散能级的现象。Kubo^[11]给出了金属微粒能级间距与晶粒直径的关系式:

$$\delta = \frac{4}{3} \cdot \frac{E_F}{N} \quad (1-2)$$

其中 δ 为能级间距, E_F 为费米能级, N 为材料中总电子数。常规金属材料中包含大量原子, 所包含的电子数 $N \rightarrow \infty$, 由上式可得 $\delta \rightarrow 0$, 也就是说, 常规金属材料的电子能级为准连续。而纳米晶金属包含的原子数有限, 电子数 N 很小, 所以能级间距 δ 取一定值, 即能级发生离散。当能级间距大于热能、磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时, 导致了纳米晶材料的磁、声、光、热、电、超导和催化等性质与宏观特性的显著差异。对于半导体纳米晶粒, 由于载流子限制在一个小尺寸的势阱中, 导带和价带能带过渡为分立的能级, 因而有效带隙(E_g)增大, 吸收光谱阈值向短波方向移动(即蓝移), 称为半导体纳米微粒的量子尺寸效应。Brus^[12]假设电子处于以空穴为球心的球形势箱中, 运用量子力学处理, 推导出激子的最低激发态能量为

$$E(R) = E_g(R \rightarrow \infty) + \frac{h^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^* \quad (1-3)$$

式中 $E(R)$ 为纳米半导体粒子的吸收带隙, $E_g(R \rightarrow \infty)$ 为体相半导体带隙, R 为粒子半径, $\mu = \left[\frac{1}{m_e^-} + \frac{1}{m_h^+} \right]^{-1}$ 为激子的折合质量, 其中 m_e^- 和 m_h^+ 分别为电子和空穴的有效质量, 第二项为量子限域能(蓝移), 第三项为电子-空穴对的库仑作用能(红移), $E_{Ry}^* = \frac{ue^4}{2e^2 h^2}$ 为有效里德伯能量。由上式可以看出, 随着粒子尺寸的减小, 其吸收光谱发生蓝移。载流子的有效质量越小, 电子和空穴能态受到的影响越明显, 则吸收阈越向更高能量偏移, 量子尺寸效应则越显著。在 CdS 纳米粒子、多孔 Si、纳米晶 Si 和 Ge 中已经观察到了强的量子尺寸效应。

量子尺寸效应不仅导致纳米微粒的光学性质发生变化, 而且它的电学性质也有明显的不同, 随着粒度的减小, 有效带隙增大, 与体材料相比, 其光生电子具有更负的电位, 相应地具有更强的还原性, 而光生空穴因具有更正的电位而具有更强的氧化性。这些特点使得半导体纳米粒子在光催化、光电化学和太阳能电池研究领域里有重要的应用价值。例如, 人们已经开始利用 TiO_2 、CdS、ZnS、CdSe 等纳米微粒进行光解水、光催化有机合成和太阳能电池的研究工作。

(4) 介电限域效应

当在半导体纳米微粒表面上修饰某种介电常数较小的材料时, 微粒的电子性质与光学特性将发生变化, 这就是介电限域效应。被包覆的纳米微粒中作为电荷载体的电力线更易穿过这层包覆物质, 因此屏蔽效应减弱, 同时带电粒子间的库仑作用力增强, 结果增强了激子的结合能和振子强度。介电限域一般导致纳米微粒能隙的红移, 如果两种材料的介电常数相差较大, 介电限域效应就能明显地表现出来, 而导致蓝移的电子-空穴空间限域作用可能变为次要因素, 最终引起吸收光谱红移。

(5) 声子限制效应

在纳米尺寸下, 晶格振动即声子受到空间的限制, 原来体材料中的声子平面波函数将受到一高斯限制函数的修正, 第一布里渊区中声子跃迁的选择定则发生弛豫, 引起晶格振动谱变化, 这就是纳米晶粒的声子

限制效应。关于这个效应，在本文的第六章中进行详细讨论。

(6) 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来，人们发现一些宏观量，如超微颗粒的磁化强度和量子相干器的磁通量等也具有隧道效应，称为宏观量子隧道效应。利用它可解释纳米 Ni 粒子在低温下继续保持超顺磁性的现象。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及应用都具有重要意义，它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限，为未来微电子器件的开发提供物理基础。

这些重要效应存在于许多纳米结构材料中，如金属(合金)、半导体(IV、II-VI和III-V族)、氮化物、碳化物和氧化物纳米微粒以及由这些纳米微粒构成的颗粒膜、纳米固体、纳米复合材料和介孔组装体系等，并强烈地影响着它们的物理化学性质。在 ABO_3 型钙钛矿氧化物纳米晶材料中，也已经发现这些效应极大的改变了体相材料的性质。例如， $BaTiO_3$ 在 T_c (120°C) 以下，当晶粒尺寸小于 120 nm 时由四方结构变为立方结构^[13]，铁电性消失，晶格动力学性质也随之发生变化； $PbTiO_3$ 纳米晶的铁电相变温度随晶粒尺寸减小而移向较低的温度，铁电相变的临界尺寸为 13.4 nm^[14]，低于这个尺寸，室温下 $PbTiO_3$ 的晶体结构由四方变为立方，相应的一级 Raman 谱消失；用 Raman 光谱对 $PbLaTiO_3$ 纳米晶体系的研究发现，随着晶粒尺寸的减小，软模频率发生软化，铁电相变温度降低，而且相边界浓度(引起 $PbTiO_3$ 从四方到立方结构转变的 La 掺杂浓度)也随之减小(例如从多晶时的 28% 降到 19 nm 时的 19%)^[15]。这些研究工作一方面极大地丰富了纳米科学的研究内容，另一方面为铁电薄膜器件的设计和研制提供了小尺寸下材料的结构和性能信息。

1.5 本论文工作的目的和意义

在钙钛矿铁电体薄膜方面，本文选取目前在国际上备受重视的 $SrBi_2Ta_2O_9$ 、PLZT、 $BaTiO_3$ 和 $Ce:BaTiO_3$ 薄膜材料，采用 Z 扫描技术对它们的三阶非线性光学性质进行研究，以期发现新的、重要的非线性光学和其它效应，探索它们在非线性光学、集成光学和集成光电子领域里的应用前景，为未来研制开发新型光学及光电器件提供物理基础和实验数据。

在氧化物纳米晶方面, 本文选取重要的光电功能材料 SrTiO_3 和结构及性能与之有联系的 TiO_2 作为研究对象, 在纳米晶的制备、微结构物理、晶格动力学和光致发光性质等几方面开展系统的研究工作, 以期得到一批有意义的结果, 一方面促进对 SrTiO_3 和 TiO_2 微结构和光电性能的进一步认识, 揭示它们在光物理和光电化学研究领域里的应用前景, 另一方面也希望该研究结果能有助于加深对钛氧八面体(TiO_6)簇纳米材料在结构和性质上的理解。

参考文献

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] C.W. Chu et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [3] J.P. Sololoff, L.L. Chase, and D. Rytz, Phys. Rev. B **38**, 597 (1988).
- [4] M. Maglione, R. Bohmer, A. Loidl, and U.T. Hochli, Phys. Rev. B **40**, 11441 (1989).
- [5] M. Sepiarsky, M.G. Stachiotti, and R.L. Migoni, Phys. Rev. B **56**, 566 (1997).
- [6] M.S. Zhang and J.F. Scott, Phys. Rev. B **34**, 1880 (1986).
- [7] S. Ishihara, M. Tachiki, and T. Egami, Phys. Rev. B **53**, 15563 (1996).
- [8] R.E. Cohen and H. Krakauer, Phys. Rev. **42**, 6416 (1990).
- [9] W.L. Warren, J. Robertson, D. Dimos, B.A. Tuttle, G.E. Pike, and D.A. Payne, Phys. Rev. B **53**, 3080 (1996).
- [10] D.J. Singh, Phys. Rev. B **52**, 12559 (1995).
- [11] R. Kobo, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 975 (1965).
- [12] L.E. Brus, J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984); L.E. Brus, J. Phys. Chem. **90**, 2555 (1990).
- [13] K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, J. Am. Ceram. Soc. **78**, 1555 (1989).
- [14] K. Ishikawa, K. Yoshikawa, and N. Okada, Phys. Rev. B **37**, 5852 (1988).
- [15] J.F. Meng, G. Zou, J. Li, and Q. Cui, Solid State Commun. **90**, 643 (1994).

第二章 实验研究方法

在这一章里，我们对与本论文研究课题有关的重要实验方法如氧化物纳米晶制备技术、铁电体薄膜制备技术、Z 扫描测量技术以及光学透射谱和 Z 扫描测量的分析方法进行概述。

2.1 氧化物纳米晶材料的制备技术

氧化物主要有一元氧化物如 TiO_2 、 Cu_2O 、 Fe_2O_3 等和多元氧化物如 BaTiO_3 、 LiNbO_3 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ 等。在纳米尺寸下，氧化物材料呈现出特殊结构和奇异性质，因而制备和研究氧化物纳米晶材料在电子、微电子、通信、能源、航空航天、计算机技术等领域里受到极大重视^[1]。随着纳米科学技术的发展，已经建立起许多制备氧化物纳米晶材料的方法，常见的物理方法有反应性气体蒸发法和等离子体喷射—气体蒸发等方法；常见的化学方法有化学共沉淀法、溶胶-凝胶法(Sol-Gel)、水热法、固相反应法、硬脂酸凝胶(SAG)法、醇盐(无机盐)水解法和微乳法等。表 2-1 列出了氧化物纳米晶材料的制备方法和一些具体实例。

表 2-1 氧化物纳米晶材料的制备方法及应用举例.

制备方法	材料	参考文献
反应性气体蒸发法	TiO_2	[2]
化学共沉淀法	PbTiO_3	[3]
Sol-Gel 法	CeO_2 , BaTiO_3 , SrTiO_3	[4][5][6]
水热合成法	ZrO_2 , SnO_2 , BaTiO_3	[7][8][9]
金属醇盐水解法	TiO_2	[10]
氯化物水解法	In_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2	[11][12]
微乳法	Bi_2O_3	[13]
SAG 法	BaTiO_3	[14]

硬脂酸凝胶(SAG)技术是一种近年来发展起来的制备氧化物纳米材料的重要方法^[14]。基本过程是将可溶于熔融硬脂酸的金属醇盐、醋酸盐、硝酸盐、硬脂酸盐或氢氧化物加入到适量熔融的硬脂酸中，经过溶胶、凝胶阶段，最后对干凝胶进行热处理，除去有机物和酸根离子，在较低的热处理温度(如 500°C)下即可得到尺寸从数纳米到几十纳米的超细粒子。由

于硬脂酸带有长脂肪链(含有 18 个 C 原子),它可以促使各组分在分子或离子级上充分混合和均匀分散,从而可大大降低反应温度和保证产物纯度。实验发现,硬脂酸分子在合成过程中不仅充当溶剂,而且还参与了化学反应,与其它物质发生络合形成配合物,最后在凝胶中形成特殊的网格结构,这种结构在热处理时能有效阻止晶粒的长大。SAG 法不需要复杂的设备,操作简单,合成周期短,制备的材料纯度高,粒子尺寸分布也较窄,尤其在制备多元氧化物纳米晶材料以及进行微量掺杂方面表现出了独特的优势。我们用这种方法已经制备出了多种氧化物纳米晶,如 MgTiO_3 、 $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{A}:\text{PbTiO}_3$ ($\text{A}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$ 等)、 $\text{A}:\text{SrTiO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{La}, \text{Y}, \text{Ce}$)和 TiO_2 等。

2.2 铁电体薄膜的制备技术

制备氧化物铁电体薄膜,目前普遍采用的方法主要有以下几种:射频磁控溅射(rf magnetron sputtering)、分子束外延(MBE)、脉冲激光淀积(PLD)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、金属有机物分解(MOD)和溶胶-凝胶(Sol-Gel)法,这些方法无论是在研究机构的实验室还是在 Motorola、IBM、NEC 等大公司里都受到了极大重视。

MOCVD 方法的特点是能大面积成膜,生长温度低,可控性好,适宜大规模生产,并且和 MBE 一起作为一种原子层级控制外延技术,不仅能够控制外延的区域,而且能够在同一原子层上生长不同的物质。MOCVD 方法在制备界面平整、无缺陷的半导体异质结构和超晶格方面取得了巨大成功。目前,用这种方法已制备了 PbTiO_3 、 PbLaTiO_3 、PZT、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 和 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 等氧化物铁电薄膜。由于制膜技术与半导体集成工艺兼容,它有力地推动了集成铁电学的发展。但由于金属有机源价格昂贵和种类的限制,以及纯度、稳定性和毒性等问题,这种方法目前尚没有广泛应用。

MOD 和 Sol-Gel 是两种很有发展前途的湿化学制膜技术。MOD 的基本过程是:将不同的金属有机源(主要是金属羧酸盐)溶入适当的有机溶剂,混合后得到包含所需阳离子的前体溶液,再以适当技术如甩胶法、浸渍法、喷涂法等将其铺展到衬底上,湿膜经过烘干去除有机溶剂,加热使金属有机物分解,得到一层很薄的非晶薄膜。重复以上过程,达到所需厚度后,在较高的温度下经过进一步的热处理,可得到所需的晶态薄膜。用

MOD 法人们已成功地在不同的衬底上制备了 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 LaNiO_3 和 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 外延和择优取向薄膜^[15-17]。Sol-Gel 法的基本过程是：使一些易水解的金属化合物(金属醇盐或无机盐)在某种有机溶剂中与水反应，通过水解和缩聚反应形成溶胶膜，经干燥后得到凝胶膜，再通过热分解，除去凝胶中残余的有机物和水分，最后在适当高的温度下进行热处理，形成具有一定晶格结构的氧化物薄膜，如 $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ 、PZT 等薄膜的制备^[18,19]。

采用 Sol-Gel 和 MOD 法制备氧化物薄膜，由于成膜组分在分子级别上相接触，因而可保证薄膜具有准确的化学计量比，并实现微区组分的高度均匀。这两种方法都便于掺杂、易于大面积成膜和适于工业化生产。这两种方法的不足之处是薄膜厚度不易控制，沉积厚膜较困难，薄膜干燥中易开裂和形成针孔等。另外，薄膜需经过热处理除去有机成分，然而膜中的晶粒也随之长大，这是一个待解决的问题。

2.3 脉冲激光淀积(PLD)薄膜制备技术

PLD (Pulsed Laser Deposition)是自超短脉冲、大功率激光器的出现发展起来的薄膜制备技术。从七十年代开始，人们用 PLD 技术制备出外延的半导体薄膜、多层膜和超晶格，其质量接近 MBE 的结果^[20,21]。在八十年代，用 PLD 技术成功地制备出高温超导(HTSC)氧化物 Y-Ba-Cu-O 的薄膜^[22]，充分展示了这一技术在制备多组分氧化物薄膜领域里的独特优势，由此得到迅速发展。近几年来，该技术被普遍用来制备铁电氧化物、巨磁电阻氧化物和导电氧化物薄膜以及构造各种异质结构，如 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 、 LiNbO_3 、PZT、 $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ 、 LaSrCoO_3 /PZT/ LaSrCoO_3 、 SrRuO_3 等^[23-28]。

PLD 系统由两个相对独立的部分组成：激光器和生长室。制备薄膜的基本过程是：将一束高功率密度的脉冲激光束聚焦到符合化学计量比的大块样品靶上，使靶的表面层(几十个纳米深)局部瞬时蒸发，产生含有靶材成分的等离子体羽辉(Plume)，将衬底放在羽辉前与靶相对的合适位置处，等离子体羽辉中的物质就淀积在被加热的衬底表面上形成薄膜。大量的实验证明，在脉冲激光淀积过程中，靶材中所有成分机会均等地被蒸发，因而，制得的薄膜在化学计量比上与靶材能保持一致。选择合适的衬底和生长参数，可制备出外延的铁电氧化物薄膜。由于膜的沉积可在氧气氛中进行，并且衬底通常加有比较高的温度，所以薄膜一般不再需要后退火处

理,但在薄膜冷却降温时,应适当增加氧分压以减少氧空位,保证薄膜具有较好的电学和光学特性。

脉冲激光淀积技术具有以下优点:制备的薄膜与靶材一般能保持相同的化学计量比;靶材可以是单晶材料或大块多晶材料等;在真空和一定气氛(如氧气、氮气和氩气)中沉积,因而薄膜不易受到污染;淀积速率相对较快($\sim 1 \text{ nm/s}$)以及操作简便等。PLD 技术存在的缺点是:

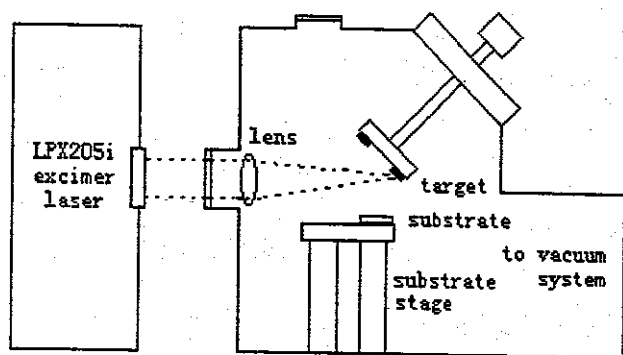


Fig. 2.1 Schematic diagram of PLD system.

对于多元体系材料制膜时,难以严格保证膜中的化学计量比;不便于大面积成膜;等离子体羽辉中会出现粒子团簇(Cluster)在薄膜表面形成微滴(Droplet)以及薄膜沉积时发生反溅射等。

本论文工作使用的 PLD 制膜系统如图 2.1 所示。辐射光源为 Lambda Physik LPX250I KrF 准分子激光器,该激光器采用 KrF 为工作物质,激光波长为 248 nm ,激光脉冲宽度为 30 ns 。入射激光经透镜聚焦后,进入真空生长室,照射在与衬底成 45° 角的可以不断旋转的靶上。生长室的本底真空度为 $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$,衬底台采用电阻丝加热并能精确控温,温度可在 $25-800^\circ\text{C}$ 的范围内调节。

用该系统制备铁电和导电氧化物薄膜时,需要控制的参数主要有:激光脉冲的能量,激光脉冲的频率,衬底温度和氧分压(包括生长时和退火时的氧分压)等。

2.4 薄膜材料的光学透射谱及色散关系

光学透射谱测量是研究光学波导和透明薄膜介质光学性质的重要手

段, 分析光学透射谱可以获得介质的透射率、透明波段、吸收边、薄膜厚度和表面粗糙度等信息, 尤其重要的是能够得到介质的两个最基本的光学常数: 折射率和吸收系数。

图 2.2 是入射光垂直入射到一个简单光波导结构的例子^[29-33]。空气和衬

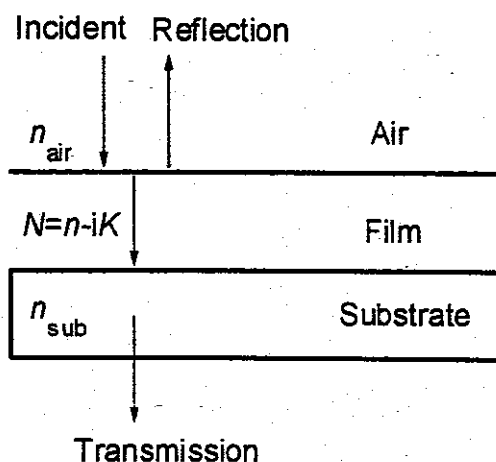


Fig. 2.2 Incident, reflection and transmission of light.

底的折射率分别为 n_{air} 和 n_{sub} , 薄膜的折射率用复折射率表示为 $N = n - iK$, n 是薄膜的线性折射率, K 是薄膜的消光系数。假设入射光的振幅为 1 个单位, 透射光的振幅可表示为

$$A = \frac{t_1 t_2 \exp(-i2\pi\eta d / \lambda)}{1 - r_1 r_2 \exp(-i4\pi\eta d / \lambda)}, \quad (2.1)$$

式中 t_1 、 t_2 和 r_1 、 r_2 分别是薄膜上界面和下界面的透射与反射系数, d 是薄膜的厚度, λ 是入射光的波长。因而, 薄膜的透射率可表示为

$$T = \frac{n_{\text{sub}}}{n_{\text{air}}} |A|^2 \quad (2.2)$$

对弱吸收的薄膜结构(本论文中要讨论的几种薄膜体系均属于此种情形, 如在石英衬底上生长的 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 BaTiO_3 和 Ce:BaTiO_3 薄膜等), $K^2 \ll (n - n_{\text{air}})^2$, $K^2 \ll (n - n_{\text{sub}})^2$, 于是, 式(2.2)简化为

$$T = \frac{16n_{\text{air}}n_{\text{sub}}n^2q}{p_1^2 + p_2^2q^2 + 2p_1p_2q\cos(4\pi m d / \lambda)} \quad (2.3)$$

式中

$$\begin{aligned}
 p_1 &= (n + n_{air})(n + n_{sub}) \\
 p_2 &= -(n - n_{air})(n - n_{sub}) \\
 q &= \exp(-4\pi dK/\lambda) = \exp(-\alpha d)
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

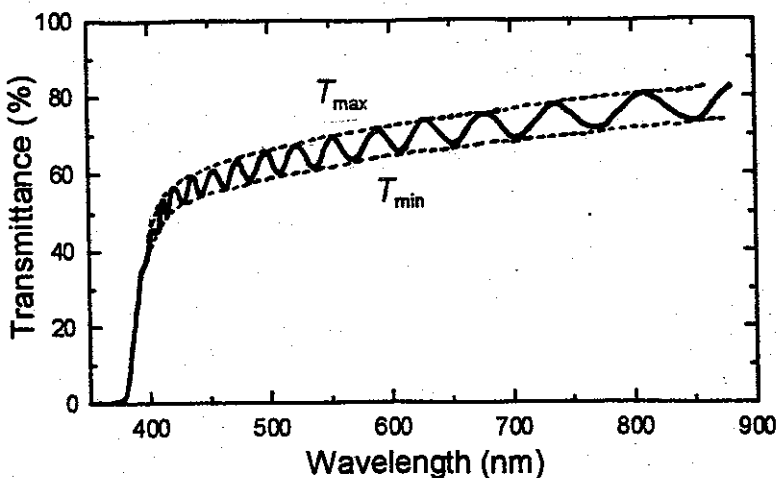


Fig. 2.3 Typical optical transmittance spectrum of a thin film.

上式中, $\alpha = 4\pi K/\lambda$ 是薄膜的吸收系数。在正常的光透射区域, 可以忽略 n 和 K 的色散影响。当满足条件

$$4\pi d n / \lambda = l\pi, \quad (l \text{ 为整数}) \tag{2.5}$$

时, T 出现极大值与极小值:

$$T_{\max} = \frac{16n_{air}n_{sub}n^2\alpha}{(p_1 + p_2q)^2} \tag{2.6}$$

$$T_{\min} = \frac{16n_{air}n_{sub}n^2q}{(p_1 - p_2q)^2} \tag{2.7}$$

若 $T_{\max}$ 和 $T_{\min}$ 已知, 即可利用迭代法由式(2.6)、(2.7)求出 n 和 q , 进而由式(2.4)、(2.5)求得 K 和 d , 但这样的计算很烦琐。Manifacier 等人^[30]提出了一个简化的处理方法: 假设 $T_{\max}$ 和 $T_{\min}$ 是波长的连续函数, 分别将 $T_{\max}$ 和 $T_{\min}$ 平滑地连接起来, 构成透射谱的包络线, 如图 2.3 中虚线所示。由式(2.6)和(2.7)可得到

$$q = \frac{p_1(1 - \sqrt{T_{\max}/T_{\min}})}{p_2(1 + \sqrt{T_{\max}/T_{\min}})} \tag{2.8}$$

代入到(2.6)、(2.7)式, 得到

$$\begin{cases} n = \sqrt{S + \sqrt{S^2 - n_{air}^2 n_{sub}^2}} \\ S = \frac{n_{air}^2 + n_{sub}^2}{2} + 2n_{air} n_{sub} \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} T_{min}} \end{cases} \quad (2.9)$$

由式(2.9)决定的折射率 n 实际上是波长的函数, 即 $n(\lambda)$, 这就得到了薄膜的正常色散曲线。代入到式(2.5)式可得到膜厚,

$$d = \frac{m\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (2.10)$$

式中 m 是波长 $\lambda_1 \sim \lambda_2$ 范围内极值 T_{max} 和 T_{min} 的数目。将 $n(\lambda)$ 值代入到式(2.8), 可得到折射率的虚部 K 和吸收系数 α , 即

$$\begin{aligned} K &= -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln q \\ \alpha &= -\frac{1}{d} \ln q \end{aligned} \quad (2.11)$$

假定材料是由许多独立的谐振子组成, 它们在入射光场的作用下作受迫振动。根据 DiDomenico 和 Wemple 提出的单电子振子模型^[34], 材料的线性折射率 $n(\lambda)$ 遵从 Sellmeier 型的色散关系, 即

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{s_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0/\lambda)^2} \quad (2.12)$$

式中, λ_0 是振子的平均波长, s_0 是振子的平均强度。许多钙钛矿型氧化物具有这种色散关系^[35]。

2.5 单光束 Z 扫描测量技术

2.5.1 概述

非线性折射率的测量是研究材料非线性光学效应的重要手段, 在以往的非线性折射率的测量中已采用了多种方法, 例如非线性干涉法、简并四波混频、自衍射、椭圆偏振法以及光束畸变的测量^[36-40]等。前四种方法是利用非线性干涉原理, 测量灵敏度高, 但不能判定非线性折射率的符号, 并且测量仪器也较复杂, 最后一种方法虽然较简单, 可以得到非线性折射率符号的信息, 但需要对光束在非线性材料中的传播过程进行详细的分析, 测量灵敏度不如前四种高。

Sheik-Bahae 等^[41]在 1987 年提出了一种新的测量非线性折射率的方法, 该方法的显著特点是灵敏度高和使用单光束测量, 由于在测量过程中

要求被测样品沿单光束传播的光轴方向移动，因而将该方法称之为 Z 扫描技术。1990 年，Sheik-Bahae 等^[42]又将该方法应用于测量材料的非线性吸收系数。1992 年，Sheik-Bahae 等^[43]还提出了双色 Z 扫描方法，并将之应用于测量非简并非线性折射率和非简并非线性光学吸收系数。在短短的几年中，Z 扫描技术不断地得到发展和完善，并被相继应用于其它方面的测试和研究，例如应用于光折变非线性效应研究^[44]、热透镜效应的研究^[45]、电光系数的测量^[46]、激光束质量的测试以及高斯光束传输特性的研究^[47,48]等等。Z 扫描技术已经成为研究材料非线性光学特性的一种具有重要应用价值的实验手段。近年来，利用 Z 扫描方法在 C_{60} ^[49]、 GaN ^[50]、 In_2O_3 ^[11]、 ZnO ^[51]、 Bi_2O_3 ^[13]、 $PbSe$ 掺杂玻璃^[52]、 $Bi_{12}TiO_{20}$ ^[53]、 $KNbO_3$ ^[54-56]、 $LiNbO_3$ ^[56]等非线性材料的光学特性研究方面取得了许多具有重要价值的结果。

2.5.2 Z 扫描方法的基本装置

图 2.4 是 Z 扫描方法的基本装置和光路示意图，图中各符号的意义如下：BS 为分束器，L 为透镜，S 为样品，A 为带有小孔的屏，D 为探测

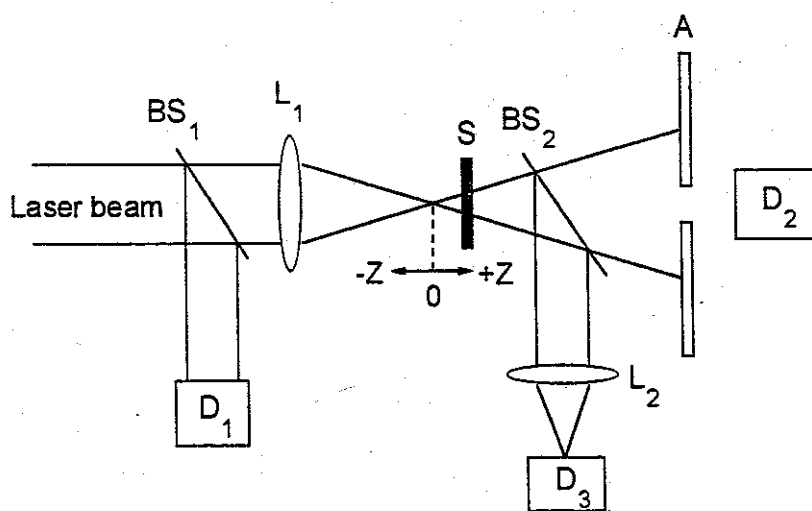


Fig. 2.4 Experimental setup for Z-scan measurements.

器。一高斯激光束经凸透镜 L_1 会聚后传播到远场带有小孔的屏 A 上，被测量的非线性介质放置于焦点附近，在透镜前放置一分束器 BS_1 ，分别测

量出由分束器分出的光辐射 D_1 和经小孔后的光辐射 D_2 。定义 D_2/D_1 为 Z 扫描归一化透过率。如果非线性介质在焦点附近沿传播方向(z 方向)前后移动,则由于介质的非线性作用,将引起光束的发散或会聚,从而使透过小孔的辐射改变,通过测量透过率 D_2/D_1 与样品移动位置(z)的关系,可以很容易得到介质的非线性折射率。 Z 扫描方法的实验装置和测试过程并不复杂,然而它所提供的被测介质的信息却是相当丰富的。

5.2.3 Z 扫描方法测量非线性折射率

假设介质的非线性折射率为正的,样品的厚度比聚焦光束的衍射长度小(薄介质)时,非线性介质可以看作是一个焦长可变的薄透镜。当样品从远离焦点的负 Z 方向朝焦点移动时,由于样品远离焦点,光束辐射强度较底,样品非线性折射率的改变可以忽略,此时透过率 D_2/D_1 保持为一常数。当样品接近焦点时,辐射强度增加,由于样品的非线性光学效应,样品将变成一聚焦透镜,此时透过样品的光束变得更加会聚,焦点向负 Z 方向移动,而传至远场小孔屏上的光束将会变得更加发散,即透过率 D_2/D_1 变小;当样品经过焦点朝远离焦点方向(正 Z 方向)移动时,此时经过焦点

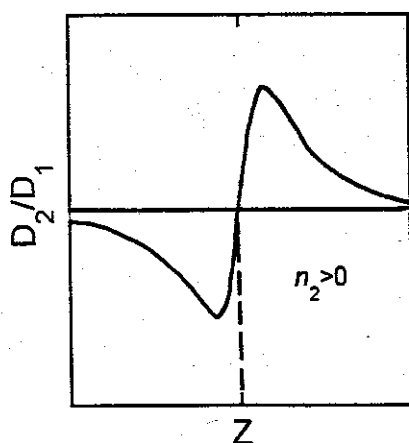


Fig. 2.5 Relationship between D_2/D_1 and sample position z (for $n_2 > 0$).

后的光束将会进一步会聚,使光束变窄,因而 D_2/D_1 变大。如果样品进一步远离焦点,由于光束在样品上的辐射强度变小,样品的非线性效应可以忽略,此时透过率重新变为一常数。正如一薄透镜那样,在焦点处光束的畸变最小,因此,当样品由远离焦点的 $-z$ 方向朝焦点移动,并经焦点向远离焦点的 $+z$ 方向移动时,对于具有非线性折射率的样品,其透过率 D_2/D_1

将随 z 的改变而由一常值变至一最小值(称谷点), 经焦点($z=0$)跃变至透过率极大值(峰点), 再回到原来的常值, 如图 2.5 所示。如果样品的非线性折射率为负, 则透过率的变化情况与上面分析的正好相反, 即由峰点经焦点变至谷点。

考虑三阶非线性光学效应, 此时介质在光场作用下产生的总折射率为

$$n = n_0 + \gamma I = n_0 + \frac{1}{2} n_2 |E|^2 \quad (2.13)$$

式中 n_0 为线性折射率, n_2 (esu) 和 γ (m^2/W) 是 esu 和 MKS 单位制下的非线性折射率系数, E 为入射光场振幅(esu), I 为辐射强度(MKS), n_2 和 γ 的变换关系是

$$n_2(\text{esu}) = (cn_0 / 40\pi) \gamma \quad (2.14)$$

式中 $c(\text{m/s})$ 为真空中的光速。当 $n_2 > 0$ 时, 呈现自聚焦效应, 当 $n_2 < 0$ 时, 则呈现自散焦效应。

非线性折射率 γ 的大小和符号可以由下式得到

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta\Phi_0|, \quad |\Delta\Phi_0| \leq \pi \quad (2.15)$$

$$\Delta\Phi_0 = k\gamma L_{\text{eff}} I_0 \quad (2.16)$$

$$L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha}) / \alpha \quad (2.17)$$

式中 $\Delta\Phi_0$ 为非线性相移, ΔT_{p-v} 为归一化透过率的峰谷差值, I_0 为峰值光强,

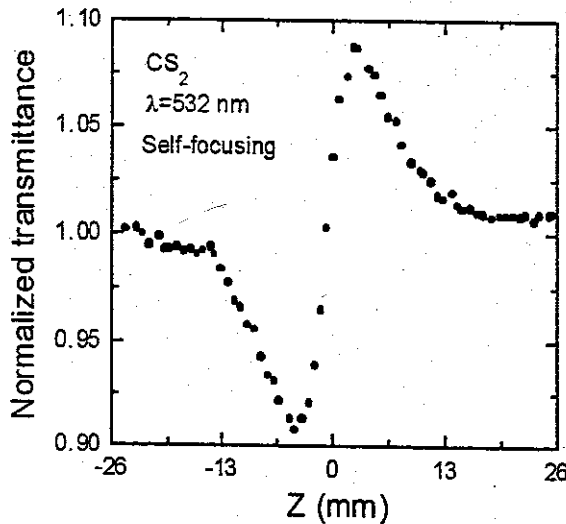


Fig. 2.6 Measured Z-scan of a 1 mm thick CS_2 cell using 27 ps pulses at $\lambda=532$ nm. It depicts the self focusing effect due to the reorientational Kerr effect.

L_{eff} 为样品的有效厚度, L 为样品的实际厚度, α 为样品的线性吸收系数, $k=2\pi/\lambda$ 为光在真空中的传播常数。

图 2.6 是 CS_2 溶液在光场作用下由于分子取向的光克尔效应引起的自聚焦 Z 扫描实验结果^[42]。实验中样品厚度为 1mm, 作用光场是锁模 YAG 激光器的二次谐波($\lambda=532 \text{ nm}$)。对图中实验点用式(2.15)-(2.17)进行拟合, 得到 CS_2 光克尔非线性折射率 $n_2=(1.3\pm0.3)\times10^{-11} \text{ esu}$ 。

2.5.4 Z 扫描方法测量非线性吸收

在很多具有大的非线性折射率的材料中, 通常也具有明显的非线性吸收, 这种非线性吸收包括饱和吸收、由激发态吸收引起的反饱和吸收以及双光子吸收等。在 Z 扫描测量中, 非线性吸收将抑制峰点(对吸收增加情况)或谷点(对吸收减小情况)。此时, 如果将远场的小孔屏移去(称为开孔情况)使通过样品的光束全部进入接受器 D_2 , 则 Z 扫描方法对非线性吸收同样具有较高的灵敏度。

在开孔的 Z 扫描测量中, Z 扫描曲线对非线性折射率的变化不敏感, 因为此时测量的是通过样品的全部光通量, 与光束的发散性无关, 因此, 扫描曲线相对于焦点($z=0$)对称。在 $z=0$ 点, 饱和吸收的样品透过率最大; 而在反饱和吸收或双光子吸收情形下, 透过率表现为最小。非线性吸收的大小可以通过开孔 Z 扫描曲线求得。通过分别测量有远场小孔屏和无小孔屏时的 Z 扫描曲线, 再经过简单处理, 即将介质的非线性吸收和非线性折射率分离开。

对具有非线性吸收的介质, 样品的吸收系数可以表示成

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I, \quad (2.18)$$

式中 α_0 为线性吸收系数, βI 是在强光作用下吸收系数的改变, β 与光强的关系由非线性吸收的类型决定。开孔情况下的归一化透过率可以表示成

$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q(z, t)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad \text{当 } |q(0)| < 1 \text{ 时}, \quad (2.19)$$

$$q(z, t) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} \frac{1}{1 + (z/z_0)^2} \quad (2.20)$$

式中 L_{eff} 为样品的有效厚度, $z_0 = k\omega_0^2/2$ 为高斯光束衍射常数, 其中 ω_0 是光束束腰半径, $I_0(t)$ 是 $z=0$ 处光轴上的瞬态光强。图 2.7 是厚度为 2.7 nm

的 ZnSe 样品的 Z 扫描测量结果^[42]. 激发光源是波长为 532 nm 的皮秒脉冲

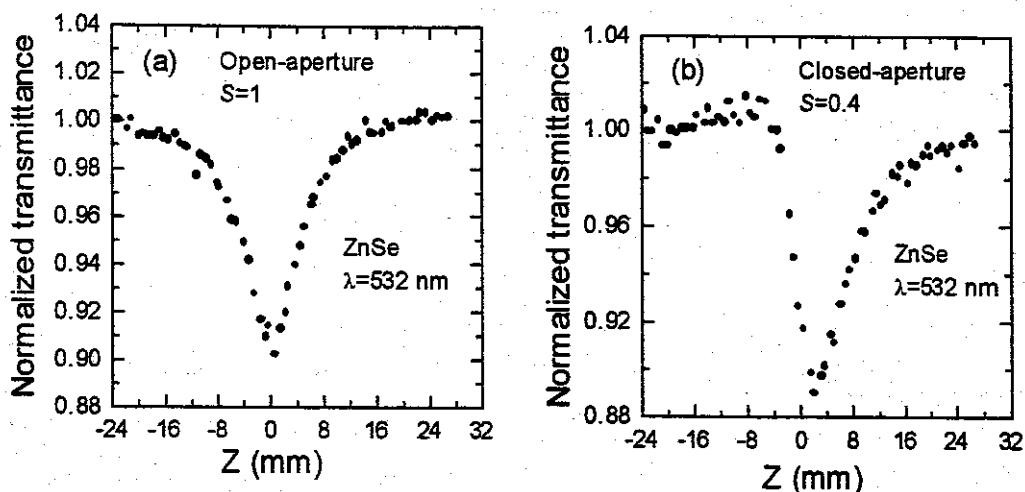


Fig. 2.7 Normalized Z-scan transmittance of ZnSe measured using picosecond pulses at $\lambda=532$ nm with $I_0=0.21$ GW/cm². (a) No aperture ($S=1$) data and (b) 40% aperture data.

激光(FWHM=27 ps)。ZnSe 的能隙为 2.67 eV, 对于 532 nm 光, 它是双光子吸收材料。ZnSe 的线性折射率为 2.7, 可以计算出激光在样品中的衍射长度 $n_0 z_0$ 近似是样品厚度的 4 倍。所以, 可以把 ZnSe 看成是薄样品而应用上述理论进行分析。图 2.7(a)所示的开孔 Z 扫描数据显示了 ZnSe 的双光子吸收行为。图 2.7(b)是在相同的激发条件下得到的有小孔($S=0.4$)时的 Z

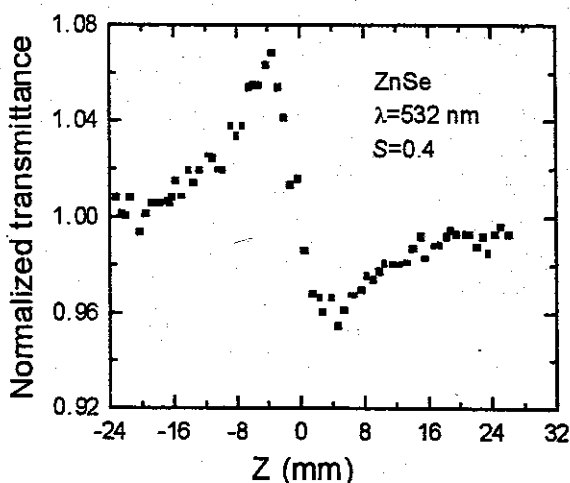


Fig. 2.8 The result of the division of the Z-scans of Fig. 2.7(b)/(a).

扫描数据,它包含了材料非线性折射和双光子吸收的双重贡献。可以清楚

地看到,透过率峰被抑制而谷被增强。图 2.8 是经过分离后的纯非线性折射率引起的透过率曲线,由该图可以看到,对于 532 nm 波长的光, ZnSe 的非线性折射率是负的,也即属于自散焦介质。

如果知道了材料的非线性折射系数 γ 和非线性吸收系数 β ,就可以求得三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 。 γ 和 β 与 $\chi^{(3)}$ 的实部和虚部有如下关系:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \chi^{(3)} &= 2n_0^2 \varepsilon_0 c \gamma \\ \operatorname{Im} \chi^{(3)} &= \beta \frac{n_0^2 \varepsilon_0 c^2}{\omega} \end{aligned} \quad (2.21)$$

式中 n_0 为材料的线性折射率, ε 为真空中介电常数, c 为光在真空中的传播速度, ω 为激光的圆频率。已知 $\operatorname{Re} \chi^{(3)}$ 和 $\operatorname{Im} \chi^{(3)}$ 的值,三阶非线性极化系数的绝对值便可通过下式得到

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{(\operatorname{Re} \chi^{(3)})^2 + (\operatorname{Im} \chi^{(3)})^2} \quad (2.22)$$

利用上述各式,结合 Z 扫描实验数据,即可得到材料的有关非线性参数。

2.6 本论文所用的测试仪器

X 光衍射(XRD)在 Rigaku D/Max-RA 转靶 X 光衍射仪(CuK α 线)上测量;纳米晶粒的大小和形貌在 Jeol JEM-200CX 型透射电镜(TEM)上观测;红外光谱在 Nicolet 170SX 傅里叶变换红外光谱(FTIR)上获得;吸收光谱测量分别在 Hitachi U-3410 可见-紫外分光光度计和 Unicam Helios 可见-紫外分光光度计上进行;Raman 光谱在 Spex 1403 激光 Raman 光谱仪上测量,采用背散射方式收集信号,激发光波长为 488 nm,激光功率设定在 200 mW 以下;光致发光(PL)谱分别在 Spex 1403 光谱仪和 Spex F212 荧光光度计上测量;电滞回线测量采用改进的 Sawyer 回路,测试频率为 50 Hz。

参考文献

- [1] 张立德, 牟季美, 纳米材料学, 科学出版社, 北京, 1994.
- [2] J. Karch et al., *Nature (London)* **330**, 556 (1987).
- [3] G.R. Fox, E. Breval, R.E. Newnham, *J. Mater. Sci.* **26**, 2566 (1991).
- [4] C. Marcilly, P. Courty, and B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 56 (1970).
- [5] M.H. Frey and D.A. Payne, *Phys. Rev. B* **54**, 3158 (1996).
- [6] T.K. Song, J. Kim, and S.I. Kwun, *Solid State Commun.* **97**, 143 (1996).
- [7] A. Chatterjee et al., *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1360 (1990).
- [8] J. Zuo, C. Xu, X. Liu, and C. Wang, *J. Appl. Phys.* **75**, 1835 (1994).
- [9] T. Yamamoto, K. Urabe, and H. Banno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4272 (1993).
- [10] V. Shklover, M.K. Nazeeruddin, and S.M. Zakeeruddin, *Chem. Mater.* **9**, 430 (1997).
- [11] B.L. Yu, C.S. Zhu, F.X. Gan, and Y.B. Huang, *Opt. Mater.* **7**, 103 (1997).
- [12] N.L. Wu, S.Y. Wang, and I.A. Rusakova, *Science* **285**, 1375 (1999).
- [13] B.L. Yu, C.S. Zhu, and F.X. Gan, *J. Appl. Phys.* **82**, 4532 (1997).
- [14] X.H. Wang, C. Zhao, Z.C. Wang, F. Q. Wu, and M.Y. Zhao, *J. Alloy. Comp.* **204**, 33 (1994).
- [15] J.G. Cheng, X.J. Meng, J. Tang, S.L. Guo, and J.H. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3402 (1999); J.G. Cheng, X.J. Meng, B. Li, J. Tang, S.L. Guo, and J.H. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2132 (1999).
- [16] A.D. Li, C.Z. Ge, P. Lu, and N.B. Ming, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1347 (1996); A.D. Li, C.Z. Ge, P. Lu, and N.B. Ming, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 161 (1996).
- [17] Z.G. Zhang, Y.N. Wang, J.S. Zhu, F. Yan, X.M. Lu, and H.M. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3674 (1998).
- [18] S. Jae Lee, K.Y. Kang, S.K. Han, M.S. Jang, B.G. Chae, Y.S. Yang, and S.H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 299 (1998).
- [19] S.A. Impey, Z. Huang, A. Patel, R. Beanland, N.M. Shorrocks, R. Watton, and R.W. Whatmore, *J. Appl. Phys.* **83**, 2202 (1998).
- [20] P.S.P. Wei, R.B. Hall, and W.E. Maher, *J. Chem. Phys.* **59**, 3692 (1973).
- [21] J.T. Cheung, C. Niizawa, J. Moyle, N.P. Ong, B.M. Paine, and T. Vreeland Jr., *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 2086 (1986).
- [22] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shahen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee,

- W.L. McLean, and M. Croft, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 619 (1987).
- [23] L.A. Knauss, K.S. Harshavardhan, H.M. Christen, H.Y. Zhang, X.H. He, Y.H. Shih, K.S. Grabowski, and D.L. Knies, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3806 (1998).
- [24] W.S. Hu, Z.G. Liu, Y.Q. Lu, S.N. Zhu, and D. Feng, *Opt. Lett.* **21**, 946 (1996).
- [25] M. Tyunina, J. Wittborn, K.V. Rao, J. Levoska, S. Leppavuori, and A. Sternberg, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3191 (1999).
- [26] H.B. Peng, B.R. Zhao, Z. Xie, Y. Lin, B.Y. Zhu, Z. Hao, Y.M. Ni, H.J. Tao, X.L. Dong, and B. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1606 (1999).
- [27] B. Yang, S. Aggarwal, A.M. Dhote, T.K. Song, R. Ramesh, and J.S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 356 (1997).
- [28] X.D. Wu, S.R. Foltyn, R.C. Dye, Y. Coulter, and R.E. Muenchausen, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2434 (1993).
- [29] R. Swanepoel, *J. Phys. E Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1982).
- [30] J.C. Manifacier, J. Gasiot, and J.P. Fillard, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **9**, 1002 (1976).
- [31] J.F. Hall and W.F.C. Ferguson, *J. Opt. Soc. Am.* **45**, 714 (1955).
- [32] 袁洪, 肖定全, 朱建国, 朱居木, 张文, 薄膜科学与技术, **5**(2), 44 (1992).
- [33] H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, and K. Wasa, *J. Appl. Phys.* **60**, 736 (1986).
- [34] M. DiDomenico, Jr. and S.H. Wemple, *J. Appl. Phys.* **40**, 720 (1969).
- [35] Y. Kim and A. Erbil, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 143 (1997).
- [36] M.J. Weber et al., *Opt. Eng.* **17**, 463 (1978).
- [37] S.F. Friberg et al., *IEEE J. Quantum Electron.* **23**, 2089 (1987).
- [38] P. Yech, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 747 (1986).
- [39] A. Owyong, *IEEE J. Quantum Electron.* **9**, 1064 (1973).
- [40] W.E. Williams et al., *Opt. Commun.* **50**, 256 (1984).
- [41] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, and E.W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
- [42] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).
- [43] M. Sheik-Bahae, J. Wang, R. Desalvo et al., *Opt. Lett.* **17**, 258 (1992).
- [44] P.A.M. Aguilar, J.J.S. Mondragon et al., *Opt. Commun.* **118**, 165 (1995).
- [45] J. Castillo, V.P. Kozich, A. Marciano O., *Opt. Lett.* **19**, 174 (1994).
- [46] S. Bian, J. Frejlich, *Appl. Phys. B* **64**, 539 (1997).

- [47] A. Agnesi, G.G. Reali, A. Tomaselli, *Opt. Lett.* **17**, 1764 (1992).
- [48] P.P. Banerjee, R.M. Misra, M. Maghraoui, *J. Opt. Soc. Am. B* **8**, 1072 (1991).
- [49] S. Venugopal Rao, D. Narayana Rao, J.A. Akkara, B.S. DeCristofano, and D.V.G.L.N. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 491 (1998).
- [50] Y.L. Huang, C.K. Sun, J.C. Liang, S. Keller, M.P. Mack, U.K. Mishra, and S.P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3524 (1999).
- [51] X. Zhang, H. Fang, S. Tang, and W. Ji, *Appl. Phys. B* **65**, 549 (1997).
- [52] B.L. Yu, C.S. Zhu, H.P. Xia, H.N. Chen, and F.X. Gan, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 2001 (1997).
- [53] P.A. Marquez Aguilar, J.J. Sanchez Mondragon, S. Stepanov, and G. Bloch, *Opt. Commun.* **118**, 165 (1995).
- [54] R. Ryf, A. Lotscher, C. Bosshard, M. Zgonik, and P. Gunter, *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 989 (1998).
- [55] Q.W. Song, C.P. Zhang, and P.J. Talbot, *Opt. Commun.* **98**, 269 (1993).
- [56] Q. Song, C.P. Zhang, and P.J. Talbot, *Appl. Opt.* **32**, 7266 (1993).

第三章 铁电体 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 和 PLZT 薄膜的光学性质研究

3.1 前言

铁电体 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 是铋层与类钙钛矿层交替形成的复合氧化物, 类钙钛矿层与铋层分别以 $(\text{SrTa}_2\text{O}_7)^{2-}$ 和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 表示, 层面与氧八面体的四重轴垂直, 每隔 2 个类钙钛矿氧八面体层出现一个铋层。显然, 这种层状结构可看成是一种天然的铁电超晶格, 图 3.1 示意出了 SBT 的结晶结构。具有这种结构的铁电氧化物还有 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 等, 它们

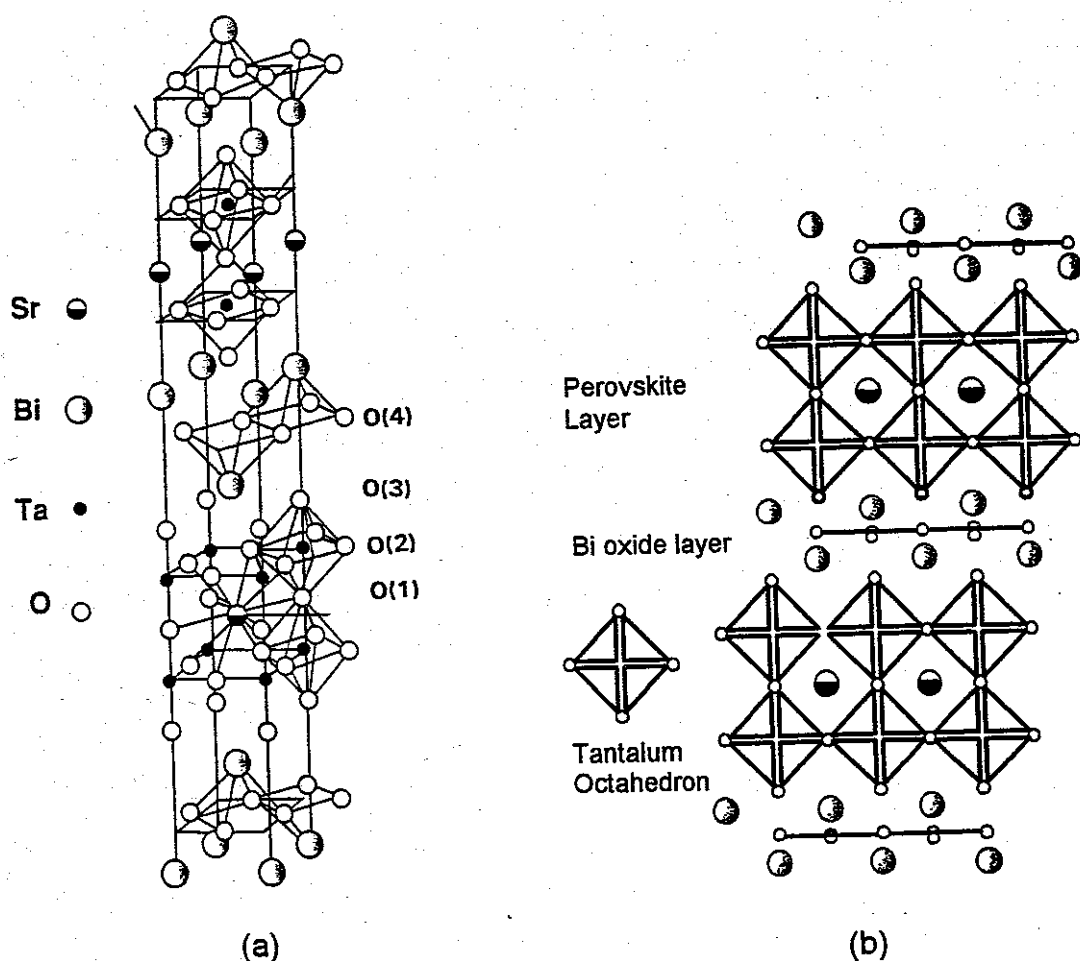


Fig. 3.1 (a) Crystal structure of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$; (b) Unit cell of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ as viewed down the 110 axis. Structure displays alternating perovskite and Bi layers with a 1/2 cell shift in the a and b directions between Bi-O layers.

一般具有较高的居里温度, 例如 SBT 的居里点为 340°C , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的居里

点为 675°C 。在居里温度以上, SBT 处于四方相, 低于居里温度, SBT 呈正交铁电相, 它的晶格常数 a 、 b 、 c 分别为 0.55306、0.55344、2.49839 nm。近年发现, SBT 铁电薄膜具有优异的疲劳特性, 经过 10^{12} 极化反转后未出现任何疲劳现象, 并且具有小的矫顽场, 特别适合于制造基于极化反转的铁电存储器^[1]。国内外许多研究集体已经在 SBT 薄膜的制备、疲劳特性、介电性质以及压电性质等研究方面开展了大量的工作, 取得了显著的成绩^[2-5]。SBT 薄膜在平面光波导方面的应用最近也受到了人们的关注^[6]。

$(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) 是人们熟知的铁电和电光材料, 其铁电、介电和光学等性质可以通过改变化学计量得到控制。铁电 PLZT 薄膜具有较大的可反转的永久极化、优良的压电和电光效应以及简单的制备技术, 在许多技术领域里受到了极大重视, 如利用它制作铁电存储器、微机械控制系统、压电传感器、电光和光学波导及存储器件等^[7-11]。 PbLaTiO_3 (PLT) 是 PLZT 的母体氧化物, 也是重要的铁电和电光材料, 最近, Kim 和 Erbil^[12] 在 MgO (100) 和 Al_2O_3 (0001) 衬底上生长了 PbLaTiO_3 薄膜, 用棱镜耦合方法和光学透射测量研究了 PLT 薄膜的折射率色散性质。Zhao 等人^[13] 用 Z 扫描方法研究了沉淀在石英衬底上的 PLT 薄膜的三阶非线性光学性质, 观察到了大的光学非线性。但是据我们所知, 关于 PLZT 薄膜光学参数的色散性质和三阶非线性光学特性还很少被研究。

本文采用脉冲激光淀积 (PLD) 技术分别在石英衬底上生长了 SBT 和 $\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PLZT) 薄膜, 运用单光束 Z 扫描方法研究了 SBT 和 PLZT 薄膜的色散性质和三阶非线性光学性质, 得到了一些有意义的结果。

3.2 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜的制备和结构表征

SBT 陶瓷靶材用标准固相反应方法制备, 原料为 SrCO_3 、 Bi_2O_3 和 Ta_2O_5 。图 3.2 和图 3.3 分别示出了 SBT 陶瓷样品的 XRD 和 Raman 谱, 和钙钛矿结构的正交 SBT 相的谱图一致^[14]。对其铁电性进行测量, 发现它的电极化回线具有较好的矩形度, 如图 3.4 所示。

为了研究薄膜的光学性质, 我们选择熔石英作为衬底。辐射源是 KrF 准分子激光器 (Lambda Physik, LPX205i), 波长 248 nm, 脉冲宽度 30 ns, 重复频率 5 Hz。激光照射在靶上的能量为 $2.5 \text{ J}/\text{cm}^2$, 生长室气氛为 30 Pa 压

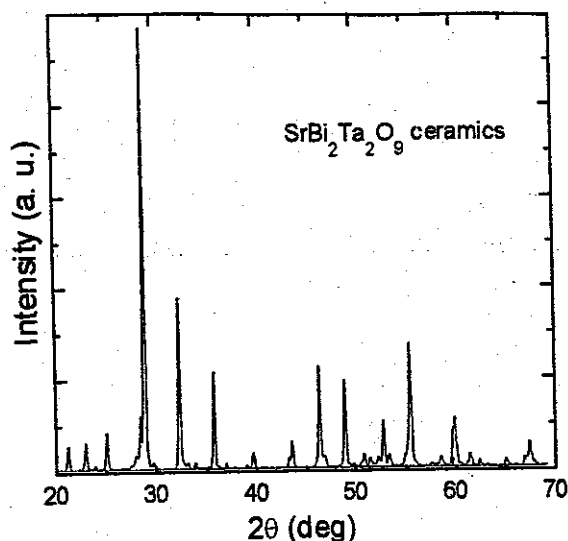


Fig. 3.2 XRD pattern of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics.

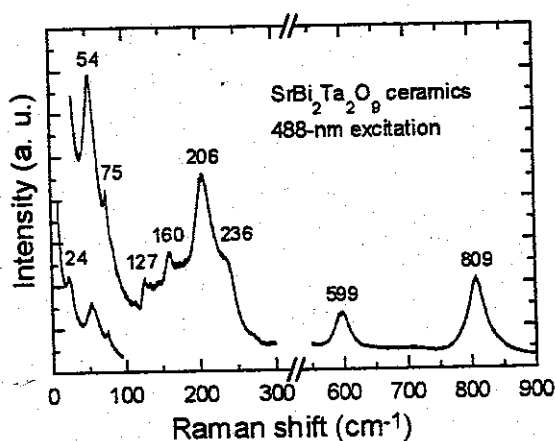


Fig. 3.3 Raman spectrum of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics.

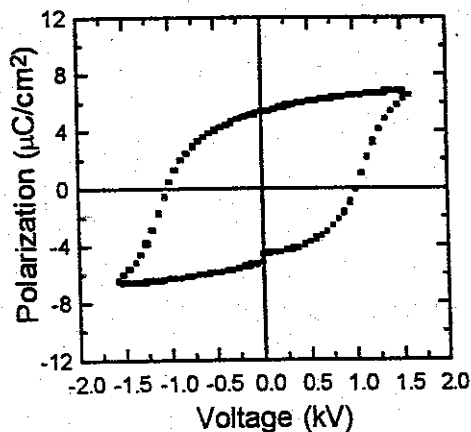


Fig. 3.4 Polarization-Voltage curve of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics.

力的氧气，衬底温度控制在 750°C ，沉积结束后，在 0.6 atm 的氧气气氛中对薄膜原位退火 50 min 。图 3.5 是沉积在石英衬底上的 SBT 薄膜的 XRD 谱，清楚地看到 SBT 的几条强衍射线(115)、(200)、(220)和(315)，没有发现焦绿石相，出现在低角度处宽且弱的衍射峰是由非晶衬底引起的。XRD 测量结果表明生长在石英上的 SBT 薄膜具有良好的多晶结构。

3.3 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜的光学透射谱

SBT 薄膜的光学透射谱测量在 Hitachi U-3410 紫外/可见分光光度计上进行。样品测试前，对仪器背景进行扣除。图 3.6 是样品在 $200\text{--}2500\text{ nm}$ 波长范围的光学透射谱。对于波长大于 290 nm 的光，样品具有良好的透

光性能。两条虚线分别是透射率极大值 $T_{\max}$ 和极小值 $T_{\min}$ 组成的包络线。透射率曲线的多级振荡来自薄膜上表面和下表面(即与衬底之间的界面)反射光之间的干涉,良好的振荡特性表明薄膜具有平整的表面(界面)和均匀的

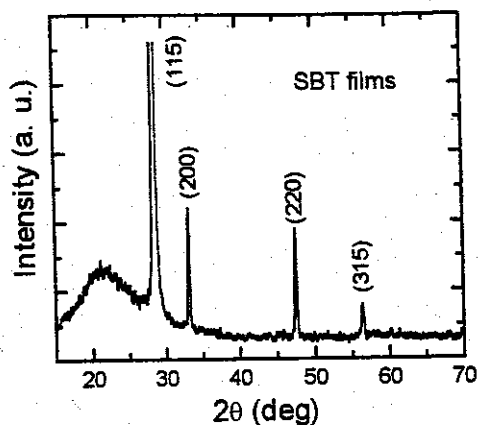


Fig. 3.5 XRD pattern of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films on quartz substrate.

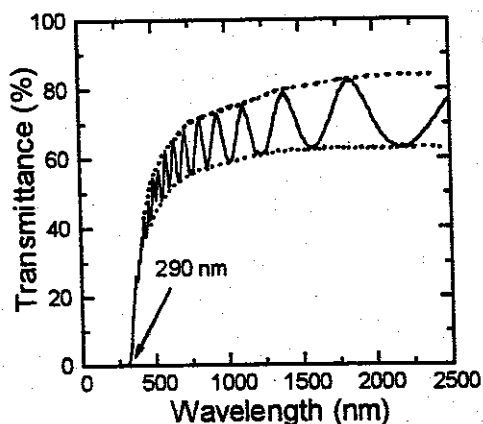


Fig. 3.6 Transmittance of SBT thin films ($0.65 \mu\text{m}$) on quartz substrate.

厚度。

薄膜的光学能隙 E_g 可以由下式来估计,

$$(\hbar\omega\alpha)^2 = C(\hbar\omega - E_g), \quad (3.1)$$

式中 C 是常数, α 是薄膜的线性吸收系数, $\hbar\omega$ 是入射光子能量。在图 3.7 中我们画出了 $(\hbar\omega\alpha)^2 \sim \hbar\omega$ 关系曲线, 利用外推法, 可以近似得到膜的能隙 $E_g \approx 3.55 \text{ eV}$ 。

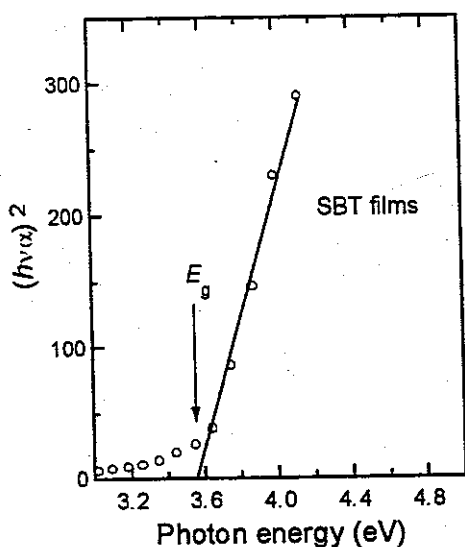


Fig. 3.7 Plot of $(\hbar\nu\alpha)^2$ vs. $\hbar\nu$ for SBT thin film.

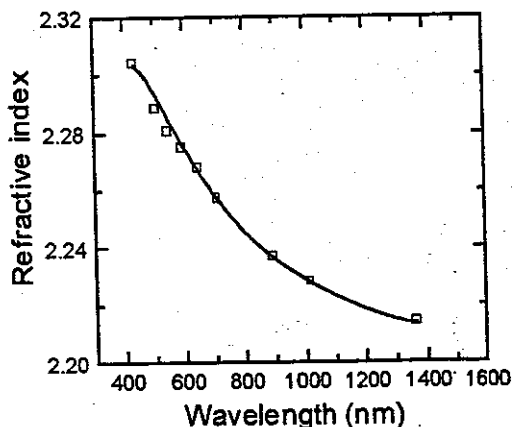


Fig. 3.8 Wavelength dispersion curve of the refractive index of the SBT film.

样品的折射率与材料的结晶程度、致密度、缺陷结构、电子结构和电子极化率等因素有关,而这些因素在不同波长光的作用下,对材料的折射率有不同的贡献,因此,材料的折射率并不是常数,而是与波长有关的色散函数。利用第二章第4节中介绍的包络线方法,可求出薄膜对于不同波长的折射率。图3.8示出了薄膜折射率在580-1370 nm波长范围的色散关系,方块表示实验值,实线是根据 Sellmeier 色散关系的理论拟合。从图3.8中可以方便求出薄膜在1.064 μm 波长的线性折射率, $n_0=2.225$,再利用第二章中式(2.8)-(2.11),即可以求出薄膜在1.064 μm 处的线性吸收系数, $\alpha=5.11\times10^3\text{ cm}^{-1}$,薄膜的厚度 d 也可以求出来,大约为0.67 μm 。

我们将 $1/(n^2-1)$ 对 $1/\lambda^2$ 作图,得到了一条如图3.9所示的直线。这证明了 SBT 薄膜线性折射率的色散性质遵从第二章中式(2.12)所表达的 Sellmeier 关系。

3.4 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜的非线性光学性质

SBT 薄膜的非线性光学性质用单光束 Z 扫描技术测量,激发光为 Continuum PY61-10 的锁模 Nd:YAG 皮秒激光器输出的红外激光,波长1.064 μm ,脉冲宽度38 ps,重复频率10 Hz;聚焦透镜的焦长为25 cm,光束束腰半径为28 μm ;透射光束能量、参考光束能量和它们的比值用一个高灵敏度的能量计(Rj7200, Laser precision Corp.)同时进行测量。远场小孔的线性透过率 S 设定为0.14。测量前Z扫描实验系统经过二硫化碳(CS_2)标准样品校正。

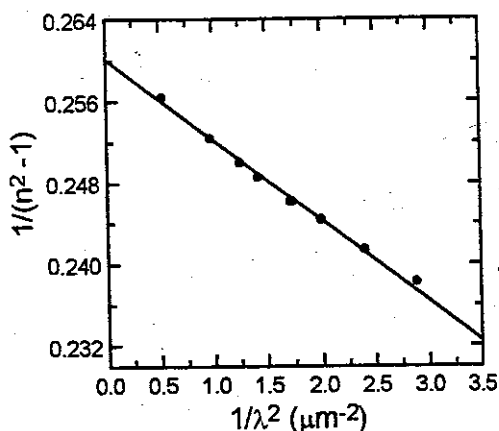


Fig. 3.9 Plot of $1/(n^2-1)$ vs. $1/\lambda^2$ for SBT thin film.

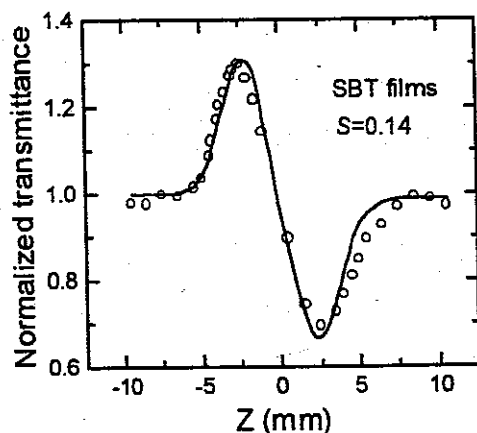


Fig. 3.10 Measured Z-scan of the SBT thin film (0.67 μm) using 38 ps pulses at 1.064 μm .

图 3.10 是有小孔($S=0.14$)时 SBT 样品的 Z 扫描结果, 它是一个典型的 $S<1$ 的 Z 扫描透过率曲线。由图 3.10 可以得出以下结论: (i) 归一化透过率曲线先峰后谷, 表明样品为自散焦介质; (ii) $T(z)\sim z$ 曲线上峰谷基本对称, 表明没有非线性吸收存在。为了更准确的测定薄膜中的非线性吸收, 我们进行了开孔($S=1$)条件下的 Z 扫描测量, 但没有观察到明显的透过率峰(对应于饱和吸收)和透过率谷(对应于自由载流子吸收或多光子吸收), 这也表明了薄膜中没有非线性吸收存在。因为石英衬底的非线性光学效应非常小, 所以明显的光学非线性来自于 SBT 薄膜样品。在不同的激光强度条件下, 对薄膜进行了 Z 扫描测量, 结果发现 $\Delta n/I_0$ 不依赖于 I_0 的变化, 表明我们所观察到的非线性光学响应是一个三阶效应, 薄膜中不存在更高阶的非线性效应。

表 3-1 一些具有代表性的三阶非线性光学材料的光学非线性。

Materials	$\chi^{(3)}$ (10^{-7} esu)	Materials	$\chi^{(3)}$ (10^{-7} esu)
CdS-doped glass [15]	6.3	PBTBQ copolymer [19]	2.7
V ₂ O ₅ film [16]	3.1	Au:PLT20 film [20]	1.0 (n_2)
CuO film [16]	0.57	PLT30 film [13]	3.0 (n_2)
Au:SiO ₂ film [17]	25	Au:Al ₂ O ₃ film [21]	1.2
Au:TiO ₂ film [18]	6	SBT film (Present work)	19 (n_2)

按照第二章第 5 节中介绍的理论, 对图 3.10 中的实验数据进行拟合, 得到一个峰-谷对称的曲线。利用公式

$$n_2 = \lambda \Delta T_{p-v} / 0.812\pi(1-S)^{0.25} L_{eff} I_0, \quad (3.2)$$

即可求出 n_2 的值, $n_2=1.9\times 10^{-6}$ esu。这个值是相当大的, 在表 3.1 中列出了一些有代表性的三阶非线性光学材料的极化率或非线性折射率。因为 SrBi₂Ta₂O₉ 的能带结构主要起源于 Bi-O 层的电子态, 即 Bi-O 层决定了材料的电子响应性质, 因此我们推测这样一个大的光学非线性可能与 Bi-O 层和 Bi 的特殊电子构型有关。详细的起因和机制还需要深入的研究。

3.5 PLZT 薄膜的光学透射性质

Pb_{0.95}La_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ (PLZT) 薄膜用 PLD 技术生长在熔石英衬底上, 陶瓷靶材用传统固相反应法制备。PLD 辐射源为 KrF 准分子激光器

(LPX205I, Lambda Physik, 248 nm, 30 ns, 5 Hz), 照到靶上的激光功率为 2.5 J/cm^2 。生长室气氛为 30 Pa 压力的氧气, 衬底温度为 750°C , 生长结束后, 膜在 0.6 atm 压力氧气中原位退火 50 min。PLZT 薄膜的热膨胀系数接近于熔石英的热膨胀系数, $4.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 所以, PLZT 薄膜与熔石英衬底间可

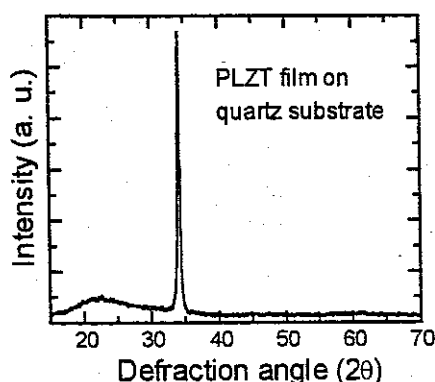


Fig. 3.11 XRD pattern of PLZT thin film on quartz substrate.

以有较好的耦合。XRD 测量结果(如图 3.11 所示)表明生长在非晶石英衬底上的 PLZT 薄膜有良好的结晶性。薄膜的光学透射性质在 Hitachi U-3410 UV/VIS 吸收光谱仪上测量, 图 3.12 示出了 PLZT 薄膜的透射谱, 可以看到薄膜具有良好的透光性、均匀的膜厚和平整的表(界)面等。根据式(3.1)可求得薄膜的光学带隙为 3.46 eV。由图 3.12 通过计算可得到薄膜的折射率色散关系, 示在图 3.13 中, 小圆圈代表实验值, 实线代表按 Sellmeier 型色散关系拟合的理论值。从图 3.13 中, 我们求得薄膜在 $1.064 \mu\text{m}$ 的线性折射率 $n_0=2.335$ 。利用第二章第 4 节中介绍的 Manifacier 方法, 还可以求

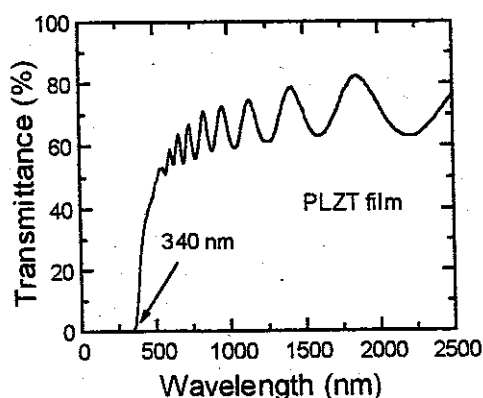


Fig. 3.12 Optical transmittance spectrum of PLZT film on quartz substrate.

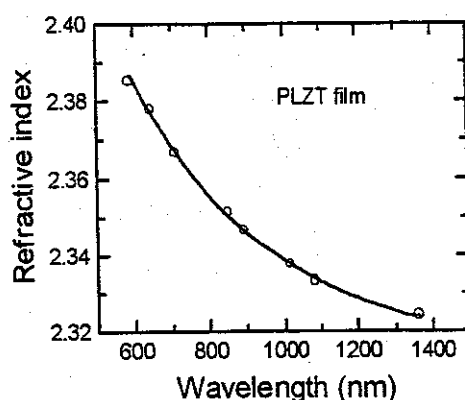


Fig. 3.13 Wavelength dispersion curve of the refractive index of PLZT film. The solid line is the theoretical fit by Sellmeier formula.

得 PLZT 薄膜在 $1.064\ \mu\text{m}$ 处的线性吸收系数 α 和薄膜厚度 d ，它们分别为 $5.4 \times 10^3\ \text{cm}^{-1}$ 和 $0.68\ \mu\text{m}$ 。在图 3.13 中还可以看到，对于波长较长的光，薄膜折射率的变化相对平缓，而在入射光波长较短时，薄膜的折射率变化比较陡，反映了在电子带间跃迁附近材料的光学色散性质^[22]。

根据 DiDomenico 和 Wemple 提出的单电子振子模型，材料的折射率(尤其是钙钛矿氧化物的折射率)可以被描述为式(2.12)所示的 Sellmeier 关系，即 $1/(n^2-1)$ 是 $1/\lambda^2$ 的线性函数。将 $1/(n^2-1)$ 对 $1/\lambda^2$ 作图并画在图 3.14 中，可以看到 $1/(n^2-1)$ 和 $1/\lambda^2$ 呈明显的线性关系。考虑具有氧八面体结构铁电氧化物的能带结构，可以认为导致这样一个色散关系的主要原因是氧八面体和中心位置的 Ti 离子对折射率有主要贡献，而 Pb 和 La 因只影响较高(比 Ti 的 $3d$ 带)的导带，所以它们对折射率的贡献也比较小。由图 3.14 中直线的斜率和在纵轴上的截矩，可以得到材料的平均振子强度 S_0 和平均振子波长 λ_0 ，它们分别为 $1.602 \times 10^{14}\ \text{m}^{-2}$ 和 $0.165\ \mu\text{m}$ 。材料的平均带间振子能量由 $E_0 = hc/\lambda_0$ 给出， h 是 Planck 常数， c 是真空中光速，经计算 E_0 为 $7.534\ \text{eV}$ 。折射率色散参数 E_0/S_0 与材料带间跃迁的性质有关，对于 PLZT 薄膜，我们计算得到的值是 $4.703 \times 10^{-14}\ \text{eV m}^2$ 。

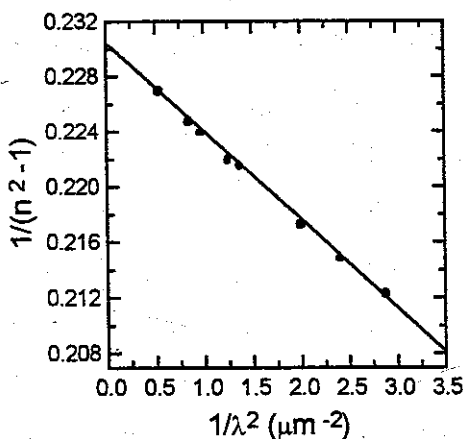


Fig. 3.14 Plot of $1/(n^2-1)$ vs. $1/\lambda^2$ for PLZT film.

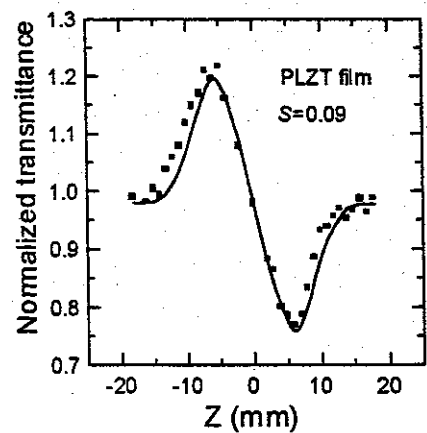


Fig. 3.15 Measured Z-scan of PLZT film ($0.68\ \mu\text{m}$) using 38-ps pulses at $1.064\ \mu\text{m}$. It depicts self-defocusing.

3.6 PLZT 薄膜的非线性光学性质

PLZT 薄膜的非线性光学性质用单光束 Z 扫描技术测量，除远场小孔的线性透过率 S 设定为 0.09 外，其它测试条件同 SBT 薄膜。图 3.15 是有小孔屏时 PLZT 薄膜的 Z 扫描测量结果，先峰后谷的曲线特征表明 PLZT

薄膜属于自散焦材料，其非线性折射率为负值。同时，曲线的峰-谷对称也意味着在 PLZT 薄膜中没有非线性吸收发生。为了进一步检验非线性吸收，我们还对薄膜进行了开孔 Z 扫描测量，但是即没有观察到峰又没有观察到谷，说明 PLZT 薄膜中确实没有非线性吸收存在。因为 PLZT 薄膜的光学能隙 E_g (3.46 eV) 和辐射能量 $\hbar\omega$ (1.17 eV) 不满足双光子吸收条件，即 $1/2E_g < \hbar\omega < E_g$ ，所以，当波长为 1.064 μm 时，双光子吸收不能发生在 PLZT 薄膜中。

PLZT 薄膜的非线性折射率 n_2 可以由图 3.15 根据下式计算得到，

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta\Phi_0| \quad (\text{当 } |\Delta\Phi_0| \leq \pi \text{ 时}) \quad (3.3)$$

和

$$\Delta\Phi_0 = (2\pi/\lambda)n_2 I_0 L_{\text{eff}}, \quad (3.4)$$

上面式子中各符号的意义与第二章第 4 小节中定义的相同。计算得到的非线性折射率 n_2 为 1.3×10^{-6} esu。下面我们对 PLZT 薄膜具有负的非线性折射率进行初步解释。

一般地说，非线性光学现象可以分成两大类，即共振的和非共振的非线性效应，这取决于光学激发过程涉及到的是真实态还是虚态。在氧化物材料中，共振和非共振过程都对光学非线性有贡献。正的非共振类型的光学非线性来自于重金属离子 Pb^{2+} 、过渡金属离子 Ti^{4+} 等的超极化作用。包含 Pb^{2+} 、 Ti^{4+} 离子的氧化物一般具有高的非线性折射指数，主要就是因为 Pb-O 键和 Ti-O 键的超极化^[23]。由于热光效应，热也能导致折射率的改变，但是热效应的响应时间较慢(纳秒或更长)，在皮秒时间量级，热对折射率改变的贡献可以忽略不计。在本工作中，负的折射指数表明在 PLZT 薄膜中，共振的电子跃迁过程可以发生在 1.064 μm ，并且它对折射指数改变的贡献可以抵消正的非共振跃迁的贡献，这是 PLZT 薄膜光学非线性起因于电子跃迁的一个证据。

参考文献

- [1] C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, and J. F. Scott, *Nature (London)* **374**, 627 (1995).
- [2] K. Amanuma, T. Hase, and Y. Miyasaka, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 221 (1995).
- [3] D.J. Taylor, R.E. Jones, P. Zurcher, P. Chu, Y.T. Lii, B. Jiang, and S.J. Gillespie, *Appl. Phys. Lett.* **68** (16), 2300 (1996).
- [4] A.L. Kholkin, K.G. Brooks, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2044 (1997).
- [5] Z.G. Zhang, Y.N. Wang, J.S. Zhu, F. Yan, X.M. Lu, and H.M. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3674 (1998).
- [6] J. Yin, Z.C. Wu, Z.L. Wang, Y.Y. Zhu, and Z.G. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 3185 (1999).
- [7] K. Tominaga, A. Shirayanagi, T. Takagi, and M. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4082 (1993).
- [8] G.H. Jin, B. Nemet, Y.L. Lu, C. Hsu, M. Cronin-Golomn, F.L. Wang, H. Jiang, and J. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3116 (1999).
- [9] S.B. Xiong, Z.G. Liu, X.Y. Chen, X.L. Guo, X. Liu, and S.N. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2729 (1995).
- [10] M. Tyunina, J. Levoska, A. Sternberg, and S. Leppavuori, *J. Appl. Phys.* **84**, 6800 (1998).
- [11] D. Dimos, W.L. Warren, M.B. Sinclair, B.A. Tuttle, and R.W. Schwartz, *J. Appl. Phys.* **76**, 4305 (1994).
- [12] Y. Kim and A. Erbil, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 143 (1997).
- [13] Q. Zhao, Y. Liu, W. Shi, W. Ren, L. Zhang, and X. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 458 (1996).
- [14] S. Kojima, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L327 (1998).
- [15] T. Takada, T. Yano, A. Yasumori, M. Yamane, and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **147/148**, 631 (1992).
- [16] M. Ando, K. Kadono, M. Harta, T. Sakaguchi, and M. Miya, *Nature (London)* **374**, 625 (1995).
- [17] H.B. Liao, R.F. Xiao, J.S. Fu, H. Wang, K.S. Wong, and G.K. L. Wong, *Opt. Lett.* **23**, 388 (1998).
- [18] H.B. Liao, R.F. Xiao, H. Wang, K.S. Wong, and G.K. L. Wong, *Appl. Phys.*

Lett. 72, 1817 (1998).

- [19] S.A. Jenekhe, W. Chen, S. Lo, and S.R. Flom, Appl. Phys. Lett. 57, 126 (1990).
- [20] T. Sei, N. Takatou, T. Kineri, and T. Tsuchiya, Mater. Sci. Eng. B 49, 61 (1997).
- [21] H.B. Liao, R.F. Xiao, J.S. Fu, and G.K. L. Wong, Appl. Phys. B 65, 673 (1997).
- [22] M. Wohlecke, V. Marrello, and A. Onton, J. Appl. Phys. 48, 1748 (1977).
- [23] X.H. Zhu, Q. Li, N.B. Ming, and Z.Y. Meng, Appl. Phys. Lett. 71, 867 (1997).

第四章 铁电体 BaTiO_3 和掺铈 BaTiO_3 薄膜及 BaTiO_3 纳米晶的非线性光学吸收研究

BaTiO_3 晶体是典型的钙钛矿结构铁电体, 其居里温度(T_c)为 120°C , 高于 T_c 时处于立方顺电相, 低于 T_c 为四方铁电相, 在 5°C 和 -90°C 附近分别存在着四方—正交和正交—三角的铁电-铁电相变。它除了具有大的铁电响应外, 还具有高介电性、热释电性、压电性、二次谐波产生(SHG)、光折变和电光效应等, 是一个性能优异、应用广泛的功能材料^[1-6]。 BaTiO_3 多晶陶瓷作为优良的电子材料, 也已被大量用于制作陶瓷电容器、热敏电阻、气(湿)敏和压电传感器等电子元器件。在 BaTiO_3 中掺入微量(~ 20 ppm)的铈(Ce), 能大大改善晶体的铁电特性、电光效应和光折变效应^[7,8]。光折变效应增强的原因被认为是由于 Ce 的掺入增加了晶体总的有效陷阱密度和电光系数的缘故。

近几年来, 随着铁电薄膜制备技术的进展, 对 BaTiO_3 铁电薄膜材料的研究日益受到物理学家、材料学家和电子学家的重视。薄膜比体材料有着更为优越的应用价值, 例如利用 BaTiO_3 薄膜可制作不挥发随机存储器、高密度动态随机存储器、红外探测器、场致发光显示器、立体光调制器以及电光和光导器件。人们已经采用各种薄膜技术如 Sol-Gel^[9,10]、MBE^[11,12]、PLD^[13-15]、MOCVD^[16-18] 和射频磁控溅射(rf magnetron sputtering)^[19,20] 等方法制备出了高质量的 BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜, 并且深入研究了它们的铁电、介电和电学性质^[11,14,15]。由于发展和研制新型光子器件和微电子-光电子集成器件的需要, 人们对 BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜的光学性质如光折变效应、电光效应和二次谐波产生(SHG)等性质^[13,15,18,21,22] 也进行了深入的研究, 但是薄膜的三阶非线性光学性质还没有见到报道。

BaTiO_3 被认为在光学开关和光学限幅器方面具有潜在应用前景^[23], 而这些应用的物理基础主要是材料的非线性光学吸收, 这激发了人们对 BaTiO_3 非线性光学吸收性质的研究兴趣, 并已开展了在可见光区和 $1.5\ \mu\text{m}$ 波长处双光子吸收的研究工作^[24,25]。在本章中, 我们用 PLD 技术在熔融石英衬底上生长了 BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜, 用单光束 Z 扫描技术研究了薄膜的三阶非线性光学性质, 观察到了它们显著的反饱和型非线性吸

收行为, 并且发现, 由于 Ce 的掺入明显地提高了薄膜的非线性吸收系数。有趣的是, 我们在 BaTiO_3 纳米晶材料中也发现了与之类似的非线性吸收性质。这些实验结果预示了 BaTiO_3 和掺铈 BaTiO_3 薄膜及纳米晶材料在光学开关、光学限幅和光学调制等吸收型光学器件方面潜在的应用前景。

4.1 BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜的制备及结构表征

BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ ($\text{Ce} \sim 20$ ppm) 薄膜用 PLD 技术生长在石英衬底上。所需靶材由 SAG 法制备, 将得到的纳米晶粉末压片后, 在 1200°C 烧结 12 小时得到致密的陶瓷靶材。图 4.1 示出了 BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的 Raman

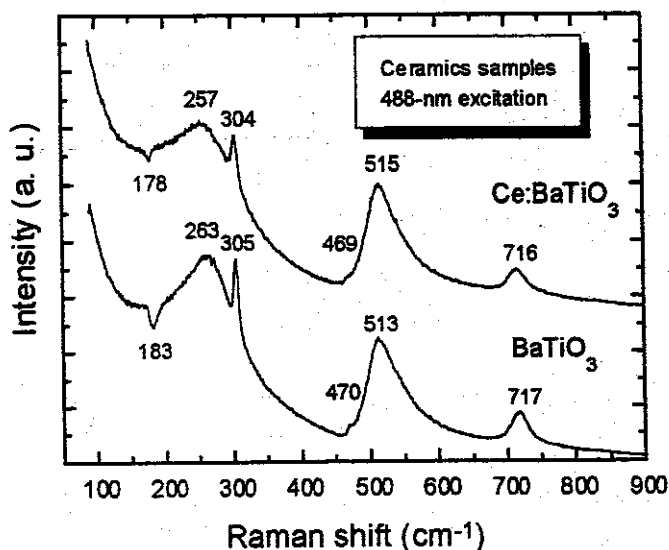


Fig. 4.1 Raman spectra of BaTiO_3 and Ce-doped BaTiO_3 ceramics.

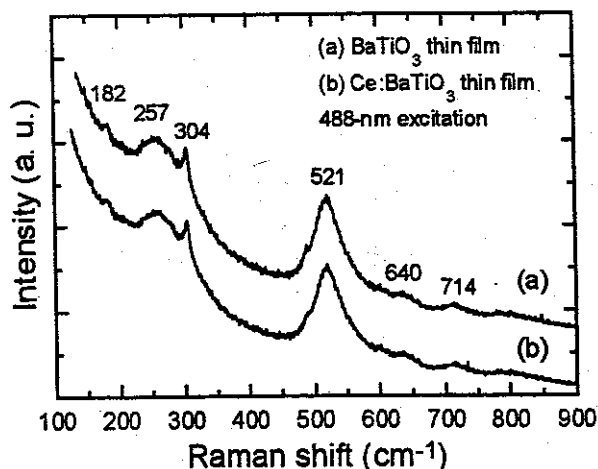


Fig. 4.2 Raman spectra of BaTiO_3 and $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ thin films on quartz substrate.

谱图, 263 cm^{-1} 或 257 cm^{-1} 处的弱峰和 513 cm^{-1} 或 515 cm^{-1} 处的宽峰是 BaTiO_3 的四方相或立方相所共有的 $A_1(\text{TO})$ 声子模式, 而 305 cm^{-1} 处的窄峰和高频的 717 cm^{-1} 峰是 BaTiO_3 四方相的两个特征模^[10], 这说明两种陶瓷材料都具有铁电四方结构。

薄膜的具体生长条件为: 激光照射到靶上的能量为 2.5 J/cm^2 , 石英衬底温度为 750°C , 薄膜生长时氧气压力为 30 Pa ; 生长后在纯氧中原位退火 1 小时。图 4.2 示出了这两种薄膜的 Raman 谱图, 304 和 714 cm^{-1} 峰可被清楚地观察到, 表明在上述生长条件下, 薄膜具有良好的结晶质量, 并且处于铁电四方相^[10]。

4.2 BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜的光学透射性质

光学透射谱在 Hitachi U-3410 光谱仪上测量。在样品测试前对仪器背景进行了扣除。图 4.3 示出了两种薄膜在 $200\text{--}2500\text{ nm}$ 波长范围的光学透射谱。透射率有规则的振荡行为表明薄膜具有平整的表面(界面)和均匀的厚度。从图 4.3 中可以看到, 对于波长大于 321 nm 的光, 薄膜具有良好的透

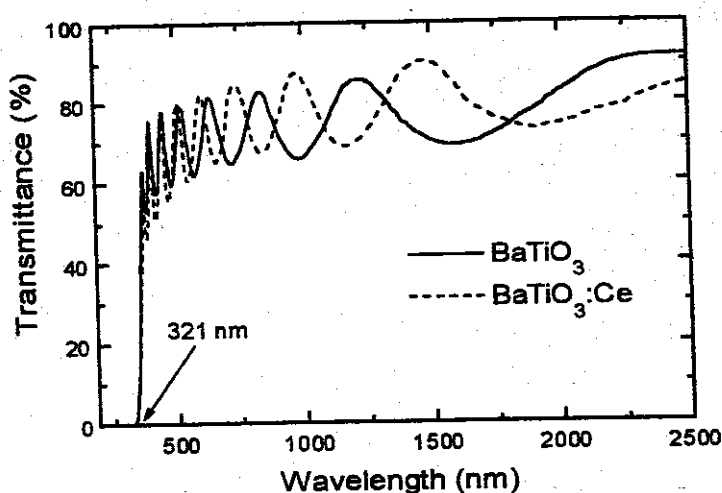


Fig. 4.3 Optical transmittance spectra of BaTiO_3 (solid line) and $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ (dashed line) thin films on quartz substrate.

光性。利用公式 $(\hbar\omega\alpha)^2 = C(\hbar\omega - E_g)$, 其中 C 是常数, E_g 是光学能隙, α 是线性吸收系数, $\hbar\omega$ 是入射光子能量^[26], 可以估算出 BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜的光学能隙分别为 3.46 和 3.48 eV 。

运用第二章第 4 小节介绍的透射率包络线方法^[27], 可以方便地从透射

率曲线上求得薄膜的基本光学常数：线性折射率 n_0 和线性吸收系数 α 。实际上这两个常数是与波长有关的色散函数 $n_0(\lambda)$ 和 $\alpha(\lambda)$ 。计算的结果表示在图 4.4 中。采用第三章中分析 SBT 和 PLZT 薄膜时使用过的 Sellmeier 色散拟合^[28]，可求出薄膜在 1.064 μm 波长处的 n_0 和 α 。

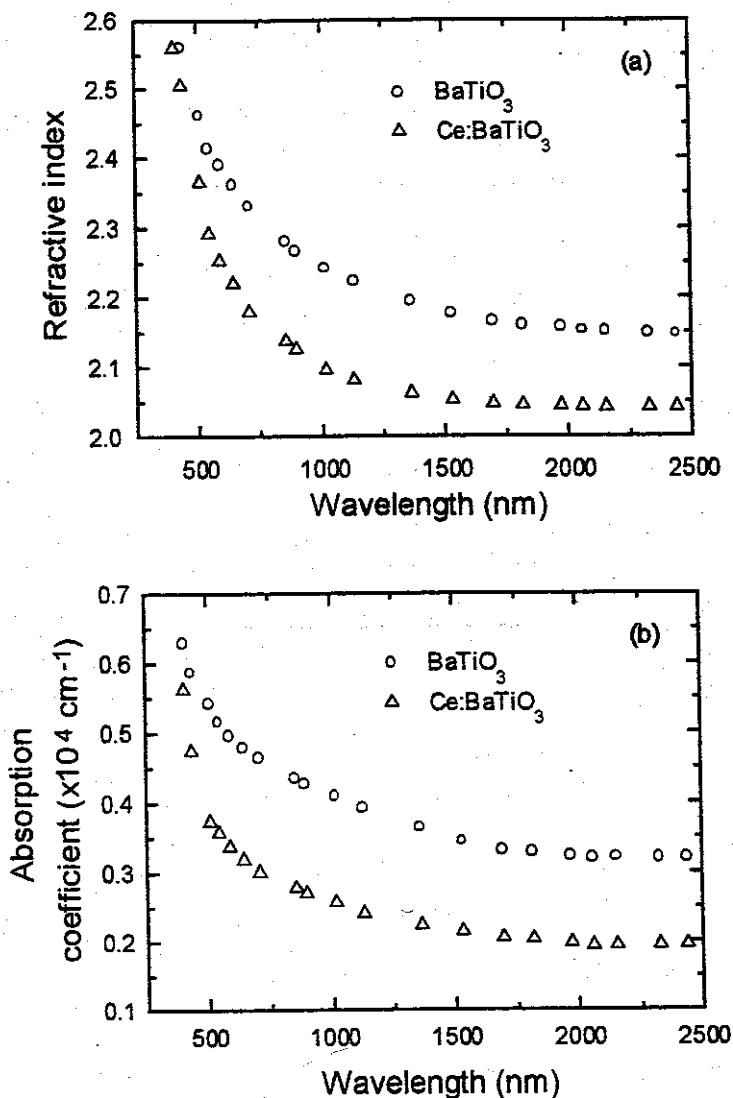


Fig. 4.4 Variation of refractive index (a) and absorption coefficient (b) with wavelength in BaTiO_3 (circles) and Ce:BaTiO_3 (triangles) thin films.

4.3 BaTiO_3 和 Ce:BaTiO_3 薄膜的非线性光学吸收

BaTiO_3 和 Ce:BaTiO_3 薄膜的非线性光学性质用单光束 Z 扫描技术进行测量。激发光源为锁模 Nd:YAG 皮秒激光器(Continuum PY61-10)，输

出波长为 $1.064\ \mu\text{m}$ 红外激光, 脉冲宽度 $38\ \text{ps}$, 重复频率 $10\ \text{Hz}$; 聚焦透镜的焦长为 $25\ \text{cm}$, 光束束腰半径为 $28\ \mu\text{m}$; 透射光束能量、参考光束能量和它们的比率用一个高灵敏度的能量计(Rj7200, Laser precision Corp.)同时进行测量。远场小孔的线性透过率 S 被测量为 0.09 。测试前, Z 扫描系统经过 $1\ \text{mm}$ 厚二硫化碳(CS_2)标准样品校正。

图 4.5(a)和(b)分别示出了 BaTiO_3 薄膜在开孔和有小孔屏时的 Z 扫描实验结果。在开孔的 Z 扫描透过率曲线上有一个清晰的谷, 这个谷对 $z=0$

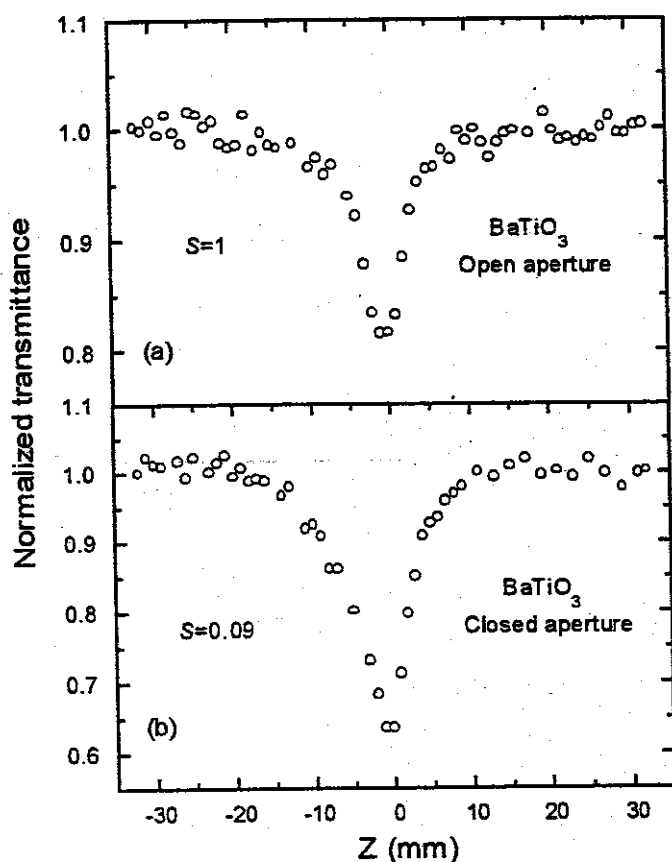


Fig. 4.5 Open-aperture (a) and closed-aperture (b) Z-scan data of BaTiO_3 thin films using $38\ \text{ps}$ pulses at $1.064\ \mu\text{m}$.

点基本对称, 表明在 BaTiO_3 薄膜中存在着反饱和类型的非线性吸收^[29,30]。当加有小孔屏($S=0.09$)时, Z 扫描曲线上也显示出了一个对称的谷, 如图 4.5(b)所示。当有小孔时, 归一化的透过率中包含了非线性折射率和非线性吸收的二重贡献, 并且由于强的反饱和和非线性吸收的存在, 透过率的峰有可能被掩盖^[29,30]。所以, 为了考察非线性折射率效应, 我们将图 4.5(b)

中的数据除以图 4.5(a)，其结果没有解析出明显的透过率峰来。因而，我们认为样品在 $1.064\mu\text{m}$ 处不存在非线性折射效应(自聚焦或自散焦效应)，或着这种效应非常弱。由于石英的非线性效应非常小，这里观察到的非线性吸收来自于 BaTiO_3 薄膜材料。

对于 Ce:BaTiO_3 薄膜，我们也分别进行了开孔和有小孔屏($S=0.09$)时的

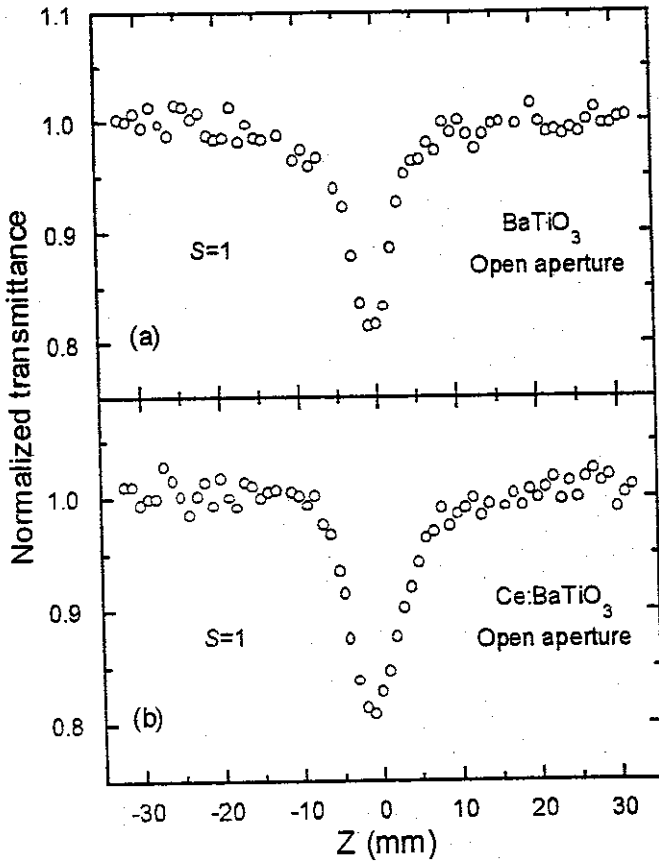


Fig. 4.6 Open-aperture Z-scan data of BaTiO_3 (a) and Ce:BaTiO_3 thin films at $1.064\mu\text{m}$.

Z 扫描测量，观察到了与 BaTiO_3 薄膜十分相似的非线性吸收行为，并且其非线性吸收强于 BaTiO_3 薄膜。在图 4.6 中给出了这两种薄膜在开孔时的 Z 扫描实验结果。下面我们讨论在 BaTiO_3 和 Ce:BaTiO_3 薄膜中观察到的非线性吸收现象。

在 BaTiO_3 薄膜中，一般地说，可能有两个过程对反饱和和非线性吸收有贡献，即双光子吸收和自由载流子吸收。由于我们采用的激光脉冲宽度为 38 ps ，远远小于自由载流子的寿命(在纳秒量级或更长)，所以自由载

流子吸收可以忽略。这样，我们把双光子吸收考虑为反饱和和非线性吸收的主要形式。在 BaTiO_3 、 LiNbO_3 等光折变材料中，光折变效应起因于杂质能级的光子吸收，即激光在晶体被照射区激发非平衡载流子，这些非平衡载流子通过扩散运动和自发极化作用下的漂移运动形成内建空间电荷场，电场通过电光效应使材料折射率发生变化^[31]。当激光强度很大(大于 10 kV/cm)时，由于双光子吸收光折变效应可以变得很强^[25]。Horowitz 等人发现在 BaTiO_3 晶体中，由于存在由杂质引入的中间能级，晶体可以在 1.5 μm 处发生双光子吸收^[25,32]。我们认为在 BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜中也存

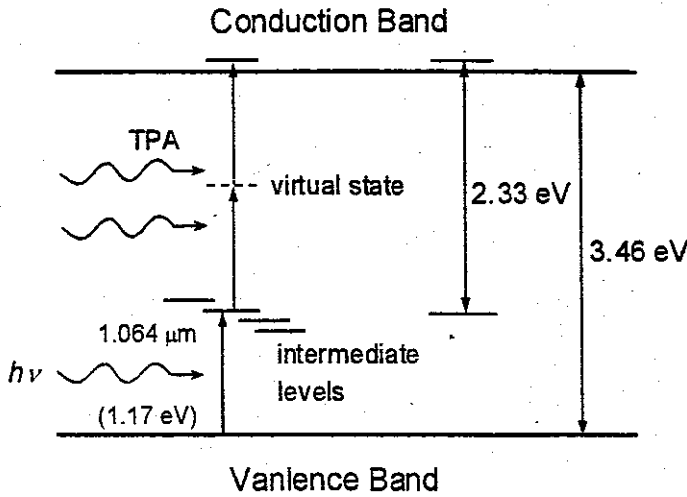


Fig. 4.7 Schematic diagram of a two-photon absorption process by the aid of defects or impurities.

在类似情况，强激光脉冲与杂质诱导的中间能级之间发生相互作用，导致 BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜在 1.064 μm 处发生双光子吸收过程。图 4.7 画出了这种借助于中间能级发生的双光子跃迁过程。

双光子吸收系数 β 可以通过对开孔 Z 扫描数据的拟合而得到。使用的主要理论公式是

$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q(z)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad \text{当 } |q(z)| < 1 \text{ 时} \quad (4.1)$$

式中 $q(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2 / z_0^2)$ ，其中 $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ 是高斯光束衍射常数， β 是待测未知量。实际上，可以用一个简便的方法得到双光子吸收系数 β 。在上式中，取 $z=0$ ，从图 4.6 中得到 $T(0, S=1)$ ，因 α 、 L_{eff} 和 I_0 均为已知量，通过解方程可以很容易的求得 β 值。计算的结果是 BaTiO_3 和 $\text{Ce}:\text{BaTiO}_3$

薄膜的双光子吸收系数 β 分别为 51.7 和 59.3 cm/GW。Ce 的掺入可能提高了带隙中总的中间能级密度, 进而使双光子吸收效应得到增强。

4.4 BaTiO₃ 纳米晶的非线性光学吸收

BaTiO₃ 纳米晶的非线性光学吸收行为和薄膜的非常相似, 通过比较和分析这两类材料的非线性吸收性质, 可以更深入地理解发生在 BaTiO₃ 中的非线性光学吸收过程。

BaTiO₃ 纳米晶用 SAG 法制备, 以硬脂酸钡、钛酸四丁酯和硬脂酸为原料, 将化学计量比为 1:1 的硬脂酸钡和钛酸四丁酯先后加入到适量的熔

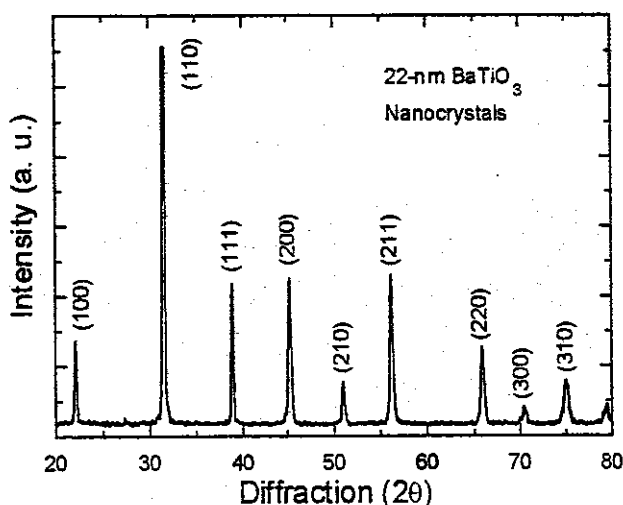


Fig. 4.8 XRD for 22-nm BaTiO₃ nanocrystals.

融硬脂酸中, 充分搅拌混合后, 自然冷却至室温, 得到混合物凝胶, 凝胶经低温预烧后在 700°C 时热处理 1 小时, 即得到白色的 BaTiO₃ 纳米晶粉末。红外光谱研究^[33]表明, 700°C 退火后, 有机物质被全部除去。图 4.8 示出了纳米晶的 XRD 谱, 清晰可见的衍射线和立方 BaTiO₃ 的标准衍射线一致, 根据衍射指数进一步考察其晶格参数时发现, BaTiO₃ 纳米晶实际上具有赝立方钙钛矿结构, 和文献^[34,35]报道的一致。图 4.9 示出了 BaTiO₃ 纳米晶的 Raman 谱, 305 cm⁻¹ 和 713 cm⁻¹ 两个四方相特征模的出现, 也表明 BaTiO₃ 纳米晶并不是严格的立方结构, 而是赝立方结构, 正是这种结构降低了原来的立方对称性, 使 Raman 选择定则发生弛豫, 导致四方相 Raman 模出现^[34,35]。另外, 具有“正”强度的 182 cm⁻¹ 峰表明纳米晶 BaTiO₃ 已不具有室温四方相结构。在四方结构的单晶或多晶 BaTiO₃ 中, 182 cm⁻¹

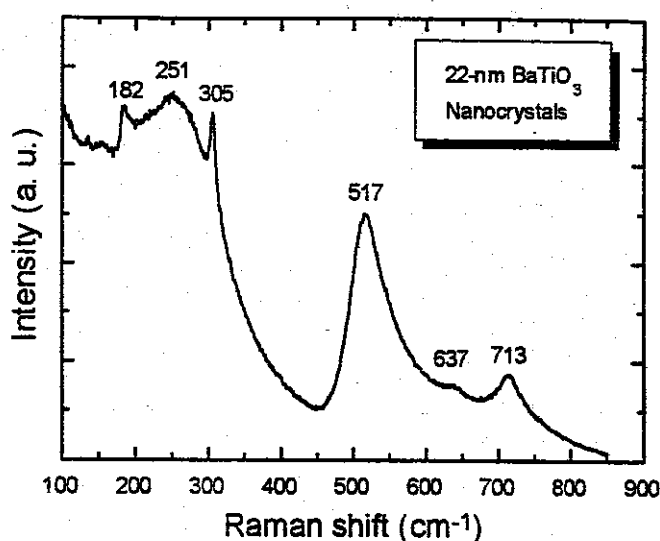


Fig. 4.9 Raman spectrum for BaTiO_3 nanocrystals with a particle diameter of 22 nm under 488 nm excitation.

左右的声子模和位于 $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ 间较宽的声子模发生耦合，导致 Raman 强度出现一凹陷(负强度)^[35,36]，如图 4.1 所示。利用 Scherrer 公式^[37]，估算出纳米晶的平均直径近似为 22 nm。为了便于研究 BaTiO_3 纳米晶粒的光学特性，我们采用超声波技术将 BaTiO_3 纳米晶均匀分散到无水乙醇中，形成均匀透明的胶体溶液。

在 Unicam Helios α 紫外与可见吸收分光光度计上测量胶体溶液的吸收光谱。图 4.10 是样品在 $200\text{--}1100\text{ nm}$ 波长范围吸收光谱，乙醇溶剂在

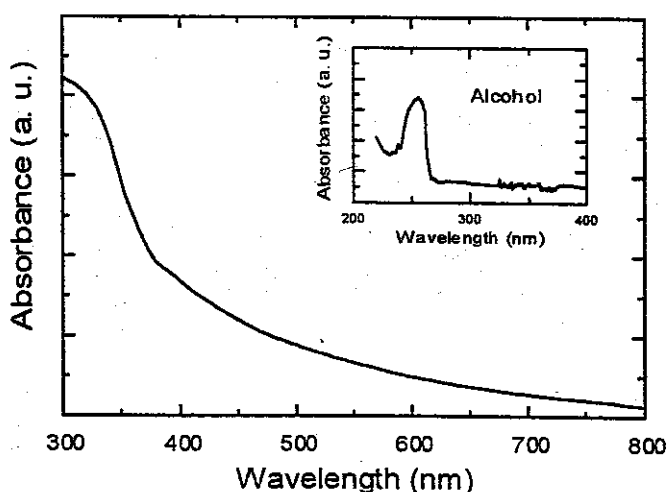


Fig. 4.10 Absorption spectrum of BaTiO_3 nanoparticles in alcohol solution. The inset shows absorption spectrum of alcohol.

256 nm 附近有一个弱吸收峰。因此, 图 4.10 中的吸收谱, 基本上反映了 BaTiO_3 纳米晶的光吸收行为, 它具有半导体材料的典型吸收特征, 吸收边近似等于材料的光学能隙 E_g 。经简单计算, 我们得到 BaTiO_3 纳米晶的能隙大约为 3.0 eV, 接近于 BaTiO_3 单晶的值(3.0-3.2 eV)^[38,39], 这说明量子尺寸限制效应在粒度为 22 nm 的 BaTiO_3 纳米晶中尚没有表现出来。

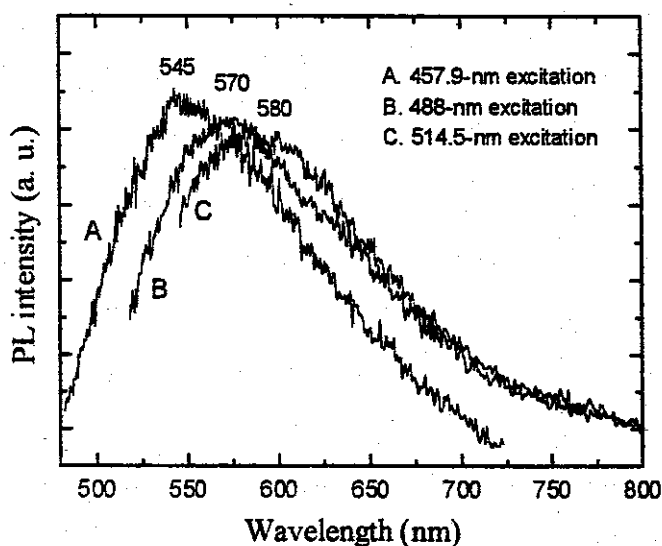


Fig. 4.11 PL emission spectra of BaTiO_3 nanocrystals (22 nm in diameter) excited at 457.9, 488, and 514.5 nm, respectively.

BaTiO_3 纳米晶经压片后在 Spex 1403 Raman 光谱仪上测量光致发光谱, 激发光是氩离子激光器的几条强线(457.9、488 和 514.5 nm), 采用背散射方式收集信号。图 4.11 示出了光致发光测量结果, 谱线上实验点的起伏是由于扫描步幅过大(50 cm^{-1})的原因。这些谱具有类似的高斯型分布, 发光峰位随激发波长增加而红移: 545 nm $\rightarrow$ 570 nm $\rightarrow$ 580 nm。由于采用的激发光子能量(2.71, 2.54 和 2.41 eV)均低于 BaTiO_3 纳米晶的能隙(3.0 eV), 所以观察到的发光带显然来自于能隙中局域能级之间或者是局域能级与价带之间的电子-空穴复合。这些局域能级由 BaTiO_3 纳米晶中的缺陷或杂质引起。我们认为, BaTiO_3 纳米晶具有高的缺陷或杂质浓度。用高分辨透射电镜(HRTEM)观察由 SAG 法制备的 BaTiO_3 纳米晶的微观结构, 发现纳米晶为单晶结构, 但表面最外层为 BaO 层, 晶粒内部则存在着密度较大的孪晶结构和其它缺陷^[40]。在纳米晶制备过程中, 氧空位、表面

断键原子、非中心对称的 Ti 原子是常见的缺陷态, 原料中的一些金属离子如 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Cr^{3+} 等难免混入 BaTiO_3 纳米晶中形成杂质和各种缺陷。图 4.12 示出了 BaTiO_3 纳米晶在 488 nm 光激发下的光吸收和光发射过程。这里我们假设最后一步的辐射复合发生在中间能级和价带之间。

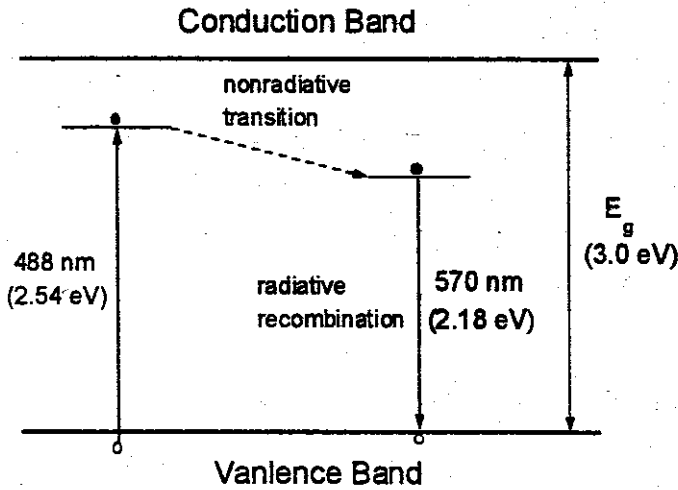


Fig. 4.12 Schematic diagram of physical process of photoluminescence in BaTiO_3 nanocrystals under 488 nm excitation.

光致发光的研究结果显示了在 BaTiO_3 纳米晶的能隙中, 存在着相当数量的、由缺陷或杂质诱导的局域能级, 这些能级在 BaTiO_3 纳米晶中能充当光吸收和光发射中心。在强激光($10\text{--}10^4 \text{ kV/cm}$)的激发下, 它们有可能参与双光子吸收过程。

纳米晶 BaTiO_3 的非线性光学性质用单光束 Z 扫描方法测量。图 4.13 示出纳米晶 BaTiO_3 的乙醇溶胶在开孔($S=1$)和有小孔($S=0.17$)时的 Z 扫描实验结果。所用石英池的厚度为 $L=5 \text{ mm}$, 激光束在样品中的衍射长度为 $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda \gg L$, 所以 BaTiO_3 纳米晶溶胶可以看成是“薄样品”。由于乙醇的非线性光学效应非常小, 所以这里观察到的非线性响应来自于 BaTiO_3 纳米晶。从图 4.13 和图 4.5 可以看到, BaTiO_3 纳米晶与 BaTiO_3 薄膜有很相像的非线性光学特性, 即对于 $1.064 \mu\text{m}$ 的激光束, 在 BaTiO_3 纳米晶中存在反饱和型的非线性吸收, 没有非线性折射效应发生。根据对 BaTiO_3 薄膜的研究结果, BaTiO_3 纳米晶的这种非线性吸收行为也可以解释为双光子吸收, 经计算它的双光子吸收系数 β 为 12.6 cm/GW , 大约是薄膜样品

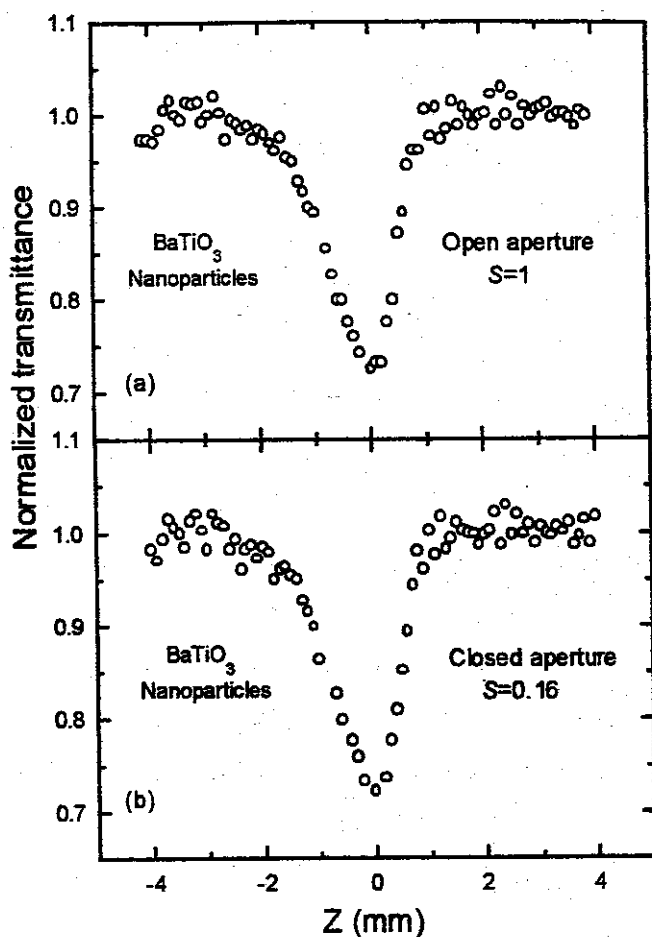


Fig. 4.13 Z-scan data of BaTiO_3 nanoparticles without (a) and with (b) a collecting aperture using 38 ps pulses at $1.064 \mu\text{m}$.

的五分之一，显然在 BaTiO_3 纳米晶和薄膜的非线性光学性质之间尚存在着某些差异，其原因有待于进一步研究。

参考文献

- [1] 许笠寰等编, 铁电与压电材料, 科学出版社, 北京, 1978.
- [2] T. Mitsui, I. Tatsuzaki, and E. Nakamura, *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics*, Gordon and Breach, New York, 1976.
- [3] V.M. Fridkin, *Ferroelectric Semiconductors*, Consultant Bureau, New York, 1980.
- [4] V. M. Fridkin, *Photoferroelectrics*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [5] M.E. Lines and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [6] 钟维烈著, 铁电体物理学, 科学出版社, 北京, 1996.
- [7] Y. Zhu, C. Yang, M. Hui, X. Niu, J. Zhang, T. Zhou, and X. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2341 (1994).
- [8] Y. Zhu, X. Wu, and G. Yang, *Proc. SPIE* **2896**, 69 (1996).
- [9] M. Kuwabara, S. Takahashi, and T. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3372 (1993).
- [10] A.D. Li, C.Z. Ge, P. Lu, D. Wu, S.B. Xiong, and N.B. Ming, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1616 (1997).
- [11] S. Tsunekawada, T. Fukuda, T. Ozaki, Y. Yoneda, and H. Terauchi, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1486 (1997).
- [12] R.A. McKee, F.J. Walker, E.D. Specht, G.E. Jellison, Jr., and L.A. Boatner, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2741 (1994).
- [13] T. Okada, Y. Nakata, H. Kaibara, and M. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2** **34**, L1536 (1995).
- [14] D.F. Cui, C.L. Li, K. Ma, Y.L. Zhou, Y.W. Liu, Z.H. Zhen, J.W. Ma, and L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 750 (1996).
- [15] Y. Liu, Z. Chen, C. Li, D. Cui, Y. Zhou, and G. Yang, *J. Appl. Phys.* **81**, 6328 (1997).
- [16] L.A. Wills, B.W. Wessels, D.S. Richeson, and T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 41 (1992).
- [17] D.M. Gill, C.W. Conrad, G. Ford, B.W. Wessels, and S.T. Ho, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1783 (1997).
- [18] L.D. Rotter, D.L. Kaiser, and M.D. Vaudin, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 310 (1996).
- [19] B. Wang, L.D. Zhang, *Phys. Stat. Sol. (a)* **169**, 57 (1998).
- [20] J.S. Zhu, X.M. Lu, W. Jiang, W. Tian, M. Zhu, M.S. Zhang, X.B. Chen, X. Liu,

- and Y.N. Wang, J. Appl. Phys. **81**, 1392 (1997).
- [21] H.A. Lu, L.A. Wills, B.W. Wessels, W.P. Lin, T.G. Zhang, G.K. Wong, D.A. Neumayer, and T. J. Marks, Appl. Phys. Lett. **62**, 1314 (1993).
- [22] L.Z. Xuan, S.H. Pan, Z.H. Chen, R.P. Wang, W.S. Shi, and C.L. Li, Appl. Phys. Lett. **73**, 2896 (1998).
- [23] M.B. Klein, S.W. McCahon, D. Rytz, and B.A. Wechsler, in: Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics, Optical Society of America, Washington, D.C., 1989, paper TU03.
- [24] T. F. Boggess, J. O. White, and G. C. Valley, J. Opt. Soc. Am. B **7**, 2255 (1990).
- [25] M. Horowitz, B. Fischer, Y. Barad, and Y. Silberberg, Opt. Lett. **21**, 1120 (1996).
- [26] J. Callaway, in: *Quantum Theory of the Solid State*, Academic Press, New York, 1974, p.525.
- [27] 见第二章[29][30].
- [28] 见第二章[34].
- [29] 费浩生, 物理, **23**, 178 (1994).
- [30] 王取泉, 赵同云, 熊贵光, 周正国, 田诚德, 物理, **27**, 541 (1998).
- [31] F.S. Chen, J. Appl. Phys. **40**, 3389 (1969).
- [32] Y.R. Shen, *The principle of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1984, pp.202-209.
- [33] 见第二章[14]
- [34] T. Yamamoto, K. Urabe, and H. Banno, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4272 (1993).
- [35] M.H. Frey and D.A. Payne, Phys. Rev. B **54**, 3158 (1996).
- [36] L.H. Robins, D.L. Kaiser, L.D. Rotter, P.K. Schenck, G.T. Stauff, and D. Rytz, J. Appl. Phys. **76**, 7487 (1994).
- [37] 见第一章[14].
- [38] M. Cardona, Phys. Rev. A **140**, 651 (1965).
- [39] C.N. Berglund and H J. Braun, Phys. Rev. **164**, 790 (1967).
- [40] 任天令, 朱嘉麟, 熊家炯, 王晓慧, 李龙土, 功能材料, **29**, 68 (1998).

第五章 SrTiO_3 纳米晶的光致发光和晶格动力学研究

5.1 引言

SrTiO_3 是一个典型的钙钛矿结构氧化物, 在室温下处于顺电立方相, 当温度降低到 110 K 时, 相邻氧八面体反向旋转, 导致原胞加倍, 发生反铁畸相变, 进入非极性四方相, 这个相变属于位移型的顺电立方-顺电四方相变。室温下的介电常数为 250, 随温度降低, 介电常数按居里-外斯定律快速增加, 当温度低于 50 K 时, 介电常数增加变慢, 逐渐偏离居里-外斯定律, 在 3 K 时介电常数增加到 3×10^4 并开始与温度无关, 即使在非常低的温度(接近于零度)下, 也没有观察到介电常数的下降, 这是由于零点运动的量子涨落, 抑制了铁电相变的发生^[1-3]。许多研究发现, SrTiO_3 的比热等性质在 37 K 处出现反常, 人们认为发生了非对称破缺的经典顺电-量子顺电相变。当掺入少量极性杂质如 Ca^{2+} 和 Bi^{3+} 时, 在低温下可以诱导出铁电相变, 而成为量子铁电体或弛豫铁电体^[4,5], 因而, SrTiO_3 被称为量子顺电体。 SrTiO_3 特殊的相变行为和反常的声学、热学、介电性质和声子特性, 为基础研究提供了丰富的研究内容。

在技术应用方面, SrTiO_3 由于具有理想的钙钛矿结构和优良的介电、压电和光学透明性能以及稳定的热学、化学性质^[6,7], 在微电子和光电子领域里被广泛研究和应用, 例如利用它来制作高密度动态存贮器、超导器件、电致发光显示器件等^[8-12]。在纳米尺寸下, SrTiO_3 的微结构、晶格动力学、电子结构等都将发生变化, 进而影响到它的介电、光学、光电化学等性质。研究 SrTiO_3 纳米晶的这些性质, 对于开发纳米结构 SrTiO_3 材料在微电子和集成光电子器件领域里的应用具有重要意义。对 SrTiO_3 纳米晶晶格动力学、介电和光致发光等性质的研究^[13-15], 揭示了 SrTiO_3 纳米晶粒的尺寸效应, 但开展的研究工作还比较少。本文采用硬脂酸凝胶法制备了 SrTiO_3 纳米晶, 用 XRD、FTIR、TEM、Raman、PL 谱对纳米晶的制备工艺、微结构物理, 晶粒分布和形貌、声子特性和发光行为进行了研究, 得到了一些有意义的结果。在讨论纳米晶之前, 我们首先对 SrTiO_3 单晶的光学性质和晶格动力学作一概述。

5.1.1 SrTiO_3 单晶的光学性质

SrTiO_3 单晶的电子结构、光学吸收、光电导、光致变色和发光学等性质在理论和实验上都进行了广泛研究^[16]。Kahb 和 Keyendecher^[17]采用原子轨道线性组合(LCAO)方法对 SrTiO_3 电子能带结构进行了计算, 结果表明 SrTiO_3 具有间接带隙, 填满的价带由氧的 $2p$ 轨道形成, 空的导带则由钛的 $3d$ 轨道形成。光学测量表明 SrTiO_3 的带隙在 3.2-3.4 eV 之间^[18,19], 这个带隙的不确定性在 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 TiO_2 以及其它包含氧八面体(TiO_6)的氧化物中也被发现, 表现为光学吸收谱中存在扩展的 Urbach 尾^[20]。显然, 单晶 SrTiO_3 只能吸收紫外光, 导致位于规则八面体中的 O^{2-} 和 Ti^{4+} 之间发生电荷转移(CT)跃迁, 形成电子-空穴对($\text{O}^{\cdot-}\text{-Ti}^{3+}$)。Sihvonen 和 Grabner 首先用光致发光(PL)方法研究了 SrTiO_3 单晶的电子态和发光性质^[21,22], 在紫外光的激发下, 他们在 14 K 下观察到了一个中心波长位于 495 nm (2.5 eV)的无结构宽发射带, 随温度升至 80 K, 发光带红移到 540 nm (2.3 eV), 温度高于 110 K 时发光带淬灭。为了解释发光起因, 人们在进行许多实验研究, 如射线致发光^[23]、阴极发光^[20]、X 射线诱导发光^[24]以及时间分辨光谱^[25,26]的基础上, 提出了不同的发光机制, 例如, 孤立 Ti 簇中心的发光、 TiO_6^{8-} 类分子的直接发光、规则八面体中局域激子 $\text{Ti}^{+3}\text{-O}$ 的复合发光等等。Leonelli 和 Brebner^[25,26]通过研究发光的动力学快速过程, 发现发光机制涉及单分子和双分子过程, 并且晶格振动的量子化能量和 Huang-Rhys 因子显示了自陷激子(STE)的形成, 于是, 提出了自陷激子模型解释 SrTiO_3 的宽带发光。他们认为, 由于强的电子-声子相互作用, 光激发的电子使晶格极化形成小极化子, 被附近缺陷或杂质捕获的空穴和小极化子作用形成 STE, STE 的复合导致发光按幂指数关系缓慢的衰减; 若激发光强度很高, 则空穴陷阱饱和, 小极化子可以和导带中的空穴直接作用形成 STE, 引起发光快速的近指数型衰减。起因于 STE 辐射复合的发光具有宽的、无结构的谱带特征^[16]。这个模型后来被更多的实验研究所支持, 并逐渐得到人们的接受^[27,28]。

5.1.2 SrTiO_3 单晶的晶格动力学分析

室温下的 SrTiO_3 具有理想的立方钙钛矿结构(空间群为 O_h^1 , $Pm3m$), 原胞中的五个原子均位于反演对称的位置。在 Brillouin 区中心, 15 个振动自由度可简约为 $4F_{1u}+1F_{2u}$ 表示, 其中一个 F_{1u} 属声学模, 其余 $3F_{1u}+1F_{2u}$ 属光学模, 它们都是三重简并的。由于长程静电力作用, 波矢 $q \approx 0$ 的 F_{1u}

光学模分裂为两重简并的 TO 和 LO 声子模, 它们的极化方向分别垂直和平行于 $\mathbf{q}$ 波矢方向, 由于静电引力作用, LO 声子的能量高于 TO 声子, 并且由于不同的晶体取向, LO 和 TO 振动模的散射截面可以有很大的差别。在立方相中, F_{1u} 模是红外活性而非 Raman 活性的, F_{2u} 模既不是红外活性也不是 Raman 活性的, 因此在室温下, SrTiO_3 没有一级 Raman 谱。

二级 Raman 散射过程涉及二个声子的产生或湮灭。对于 Stokes 分量, 泛频模对应于两个同一振动支声子的产生, 和频耦合带对应于两个不同支声子的产生, 差频耦合带对应于一个声子的产生和另一个低能声子的湮灭。对于反 Stokes 分量, Raman 模对应于两个同一支或不同支声子的湮灭, 或者对应于一个声子的湮灭和另一个低能声子的产生的非谐耦合过程。在一级 Raman 散射过程中, 声子处于 Brillouin 区的中心处, 和 Brillouin 区宽度相比, 光子的波矢非常小, 所以声子的波矢必须很小以保证动量守恒。在二级 Raman 散射过程中, 两个声子是容易满足动量守恒的, 只要两个声子的波矢相加近似为零即可。所以, 一级 Raman 谱由分立的谱线组成, 二级 Raman 谱存在分立谱和连续谱两种情形。二级 Raman 谱因 Brillouin 区中各特殊点的组合态密度、选择定则、散射强度不同而表现出结构细节。

在低温下 SrTiO_3 仍然显示宽带的 Raman 谱特征, 进入四方相(空间群为 D_{4h}^{18})以后, 在宽带的背景上出现尖锐的四方相的 Raman 峰。Nilsen 和 Skinner 认为 SrTiO_3 在室温下的 Raman 模完全是二级声子的非谐耦合^[1]。它主要由 5 部分组成: 位于 81 cm^{-1} 的差频耦合带, 位于 $100\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ 之间的耦合带(包含 $251, 308, 369 \text{ cm}^{-1}$ 三个子带), 位于 $600\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ 之间的和频耦合带或泛频带(包含 $629, 684, 727 \text{ cm}^{-1}$ 三个子带), 位于 1038 cm^{-1} 的泛频带, 位于 1325 cm^{-1} 的和频耦合带以及位于 1618 cm^{-1} 的泛频带。表 5-1 列出了 Nilsen 和 Skinner 对室温下 SrTiO_3 单晶二级 Raman 谱的分析结果。然而, 一些研究者提出, 在立方钙钛矿结构中, 氧离子和金属离子晶格之间存在的“静态”(相对于振动时间量级)无序, 使局域的对称性限制发生弛豫, 导致无序诱导的一级 Raman 散射过程发生(例如立方顺电相 BaTiO_3 的 Raman 谱)^[29-31], SrTiO_3 的室温 Raman 谱同样可能属于这个机制。Uwe 等^[32]证明了在立方 KTaO_3 中由于存在非立方对称的微区而导致

表 5-1 SrTiO_3 单晶在室温下二级 Raman 模的归属.

Second-order frequency-shift (cm^{-1})	Assignment	Calculated frequency-shift (cm^{-1})
81	$\text{TO}_2\text{-TA}$	77
	$\text{TO}_2\text{-TO}_1$	77
251	2TA	234
	2TO_1	234
	$\text{TO}_1\text{+TA}$	234
308	$\text{TO}_2\text{+TA}$	311
	$\text{TO}_2\text{+TO}_1$	311
	$\text{TO}_4\text{-TO}_2$	350(325)
369	$\text{TO}_4\text{-TA}$	427(402)
	$\text{TO}_4\text{-TO}_1$	427(402)
	2TO_2	388
629	$\text{TO}_4\text{+TA}$	661(636)
	$\text{TO}_4\text{+TO}_1$	661(636)
684	2TO_3	656
727	$\text{TO}_2\text{+TO}_2$	738
1038	2LO_2	946
	2TO_4	1080
1325	$\text{LO}_4\text{+LO}_2$	1280
1618	2LO_4	1614

对称性禁止的一级 Raman 散射发生, 立方 SrTiO_3 的 Raman 散射是不是也具有这样的机制^[33]? Rimai 和 Parsons^[34]通过对 Raman 谱强度温度依赖性的分析, 指出立方 SrTiO_3 的 Raman 谱在本质上是一级的。而 Dos Santos 和 Barbosa^[35]则认为宽带谱是由于类 Debye 弛豫过程产生的背景的结果。立方 SrTiO_3 的 Raman 散射过程在本质上究竟是一级的还是二级的, 显然还存在争议。

5.2 SrTiO_3 纳米晶的制备及微结构表征

采用 SAG 法制备 SrTiO_3 纳米晶, 所用原料为硬脂酸、硬脂酸锶和钛酸四丁酯, 制备过程同 BaTiO_3 纳米晶。混合物凝胶在空气中不同的温度 (450-900 $^{\circ}\text{C}$) 下热处理 3 小时研究其谱特性, 图 5.1 示出了一系列样品的 XRD 谱, 在 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理时, 样品中含有未反应的锐钛矿 TiO_2 和其它未知相, 在 650 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后纯的立方钙钛矿 SrTiO_3 纳米晶开始形成, 之后, 随热处理温度的提高, 各衍射线变强变锐, 显示出纳米晶的继续晶化和生长。

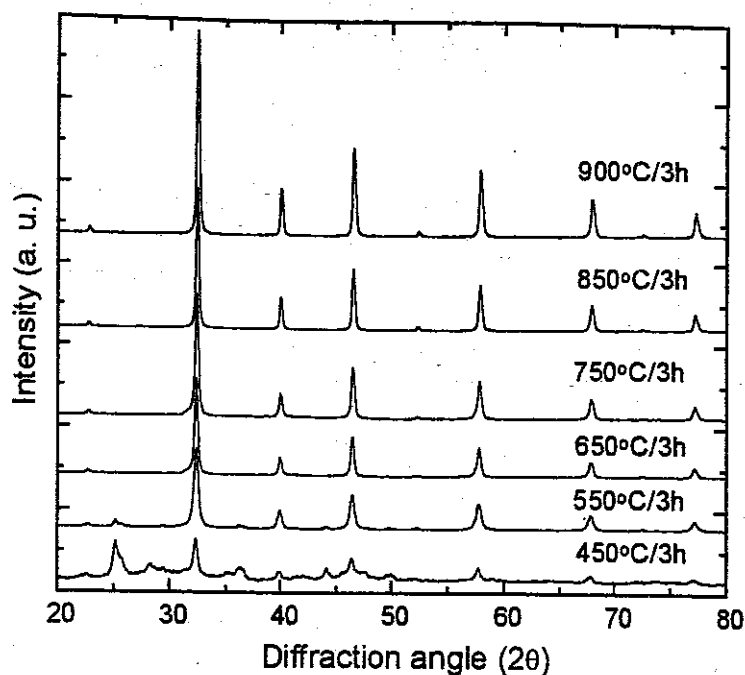


Fig. 5.1 XRD patterns of SrTiO_3 specimens heat-treated for 3 hours at various temperatures from 450 to 900°C.

图 5.2 示出了在不同温度热处理样品的 FTIR 谱，出现在 2800 cm^{-1} 附近的 C-H 吸收峰是由残留的有机物引起的，随热处理温度的升高，此吸收

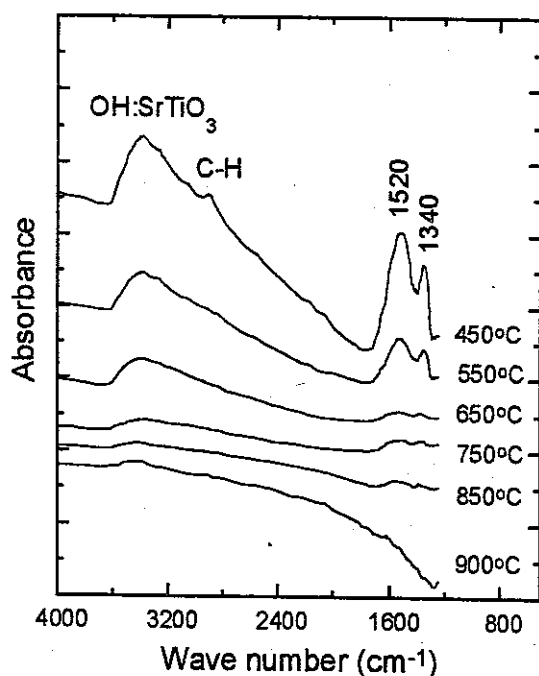


Fig. 5.2 FT infrared spectra of SrTiO_3 specimens heat-treated at various temperatures.

峰降低, 高于 650°C , 吸收峰完全消失。根据含 OH 缺陷的 BaTiO_3 单晶的红外谱^[36,37]可知, 中心波数在 3400 cm^{-1} 的吸收带属于晶粒内部 OH 离子的伸缩振动模。OH 缺陷在 Sol-Gel 法制备的 BaTiO_3 纳米晶和水热生长的 BaTiO_3 粉末中也被发现^[38,39], 其吸收带分别位于 3510 和 3500 cm^{-1} , 比 SrTiO_3 纳米晶中 OH 缺陷的红外谱约高 100 cm^{-1} 。在钛酸盐(ATiO_3)中, OH 缺陷通常位于氧原子位置, 可以看成是氧离子 O^{2-} 束缚了一个 H^+ 质子, OH 键的力常数与 O^{2-} 和 H^+ 之间的库仑作用强弱有关。对 BaTiO_3 的第一性原理计算结果表明^[40], BaTiO_3 不是完全离子性晶体, Ba 的 $6s^2$ 电子并没有完全转移到 O 原子上, Ba-O 键具有离子性和共价性混合特征, O 的电荷数实际为 -1.63, 但是对 SrTiO_3 的研究却发现, O 的电荷数为 -2.15^[41]。这就是说, SrTiO_3 中的 O-H 之间的库仑作用力比 BaTiO_3 中的要强, 因此导致它有较高的振动能量。从图 5.2 看到, OH 缺陷随热处理而逐渐消失。在图 5.2 频谱的低频端有两个吸收带 1520 和 1340 cm^{-1} , 分别属于 C=O 基团的反对称和对称振动, 随热处理温度的提高, 这两个带减弱并在 650°C 附近消失在背景中。

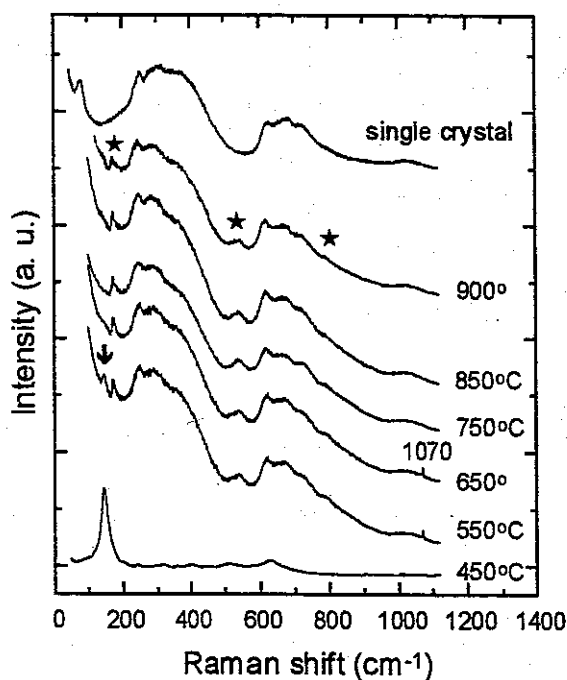


Fig. 5.3 Raman spectra of SrTiO_3 specimens heat-treated at various temperatures. The asterisks represent impurity-induced Raman modes and the arrow denotes the E_g Raman mode at 146 cm^{-1} of anatase TiO_2 .

上述系列样品的 Raman 谱表示在图 5.3 中,为了比较,也示出了 SrTiO_3 单晶的 Raman 谱。在 450°C 热处理后,样品表现为锐钛矿 TiO_2 的 Raman 谱^[42], SrTiO_3 的 Raman 谱没有被观察到,可能是一方面没有达到晶化温度,同时低频端频谱被锐钛矿 TiO_2 强的一级散射谱所淹没,但在 650°C 热处理后,样品的谱具有 SrTiO_3 单晶 Raman 谱的特征^[1],表明 SrTiO_3 纳米晶的结晶温度为 650°C ,和 XRD 的结果相一致。在 Raman 谱上弱的 1070 cm^{-1} 峰来自于残留的有机物,高于 750°C 该峰消失。在 Raman 谱上还发现三个分别位于 173 、 542 和 795 cm^{-1} 的弱峰,在单晶 SrTiO_3 的 Raman 谱上没有对应的模。

5.3 SrTiO_3 纳米晶的光致发光

将混合物凝胶在 750°C 进行热处理,得到单一相的立方 SrTiO_3 纳米晶,XRD 谱如图 5.4 所示。我们对样品晶粒形貌、分布和结晶性进行了 TEM 观测和选区电子衍射(如图 5.5),发现纳米晶粒基本上呈方形,并具有较窄的粒度分布和较好的结晶性。为了研究不同退火处理和不同粒度的样品的谱学特性,将以上样品在 500 、 600 、 700 、 800 和 1000°C 的温度下分别退火。图 5.6(a)示出了各退火样品的(110)衍射线的变化情况,随温度升高,衍射线强度增大,线宽减小。采用 Lorentzian 拟合[图 5.6(a)中实线],求得各条衍射线的半高宽值(FWHM),表示在图 5.6(b)中。利用 Scherrer 公式,得到各纳米晶样品的晶粒尺寸,列在表 5-1 中。

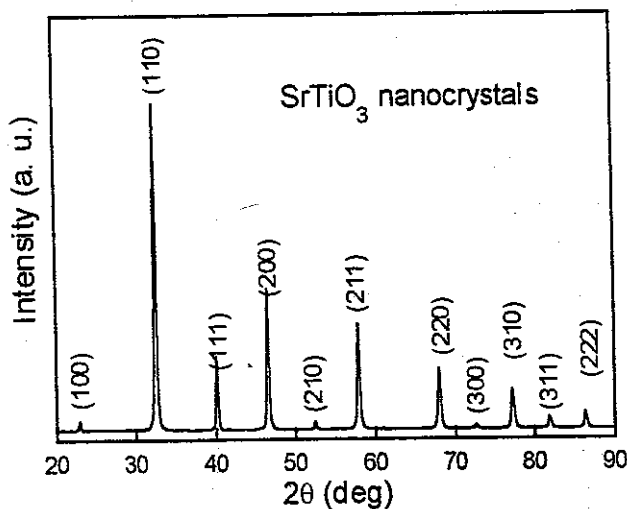


Fig. 5.4 The x-ray diffraction pattern of the unannealed SrTiO_3 nanocrystals.

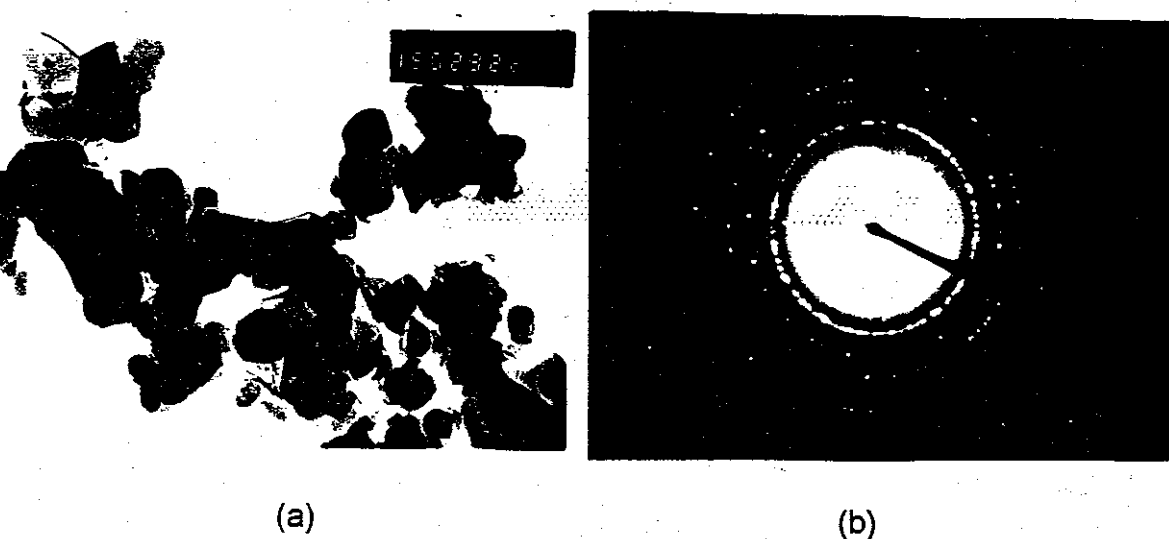


Fig. 5.5 Transmission electron micrograph (a) and selective-area electron diffraction pattern (b) of SrTiO_3 nanocrystals after heat-treatment at 750°C .

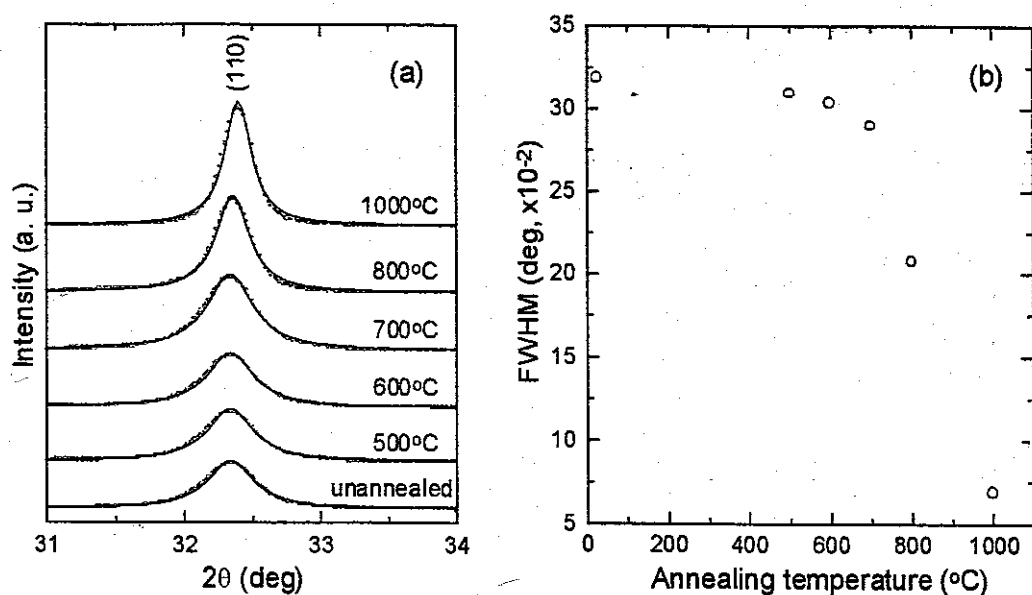


Fig. 5.6 (a) Lineshapes of (110) peaks at various annealing temperatures; solid curves stand for the Lorentzian fits. (b) FWHM values of (110) peaks as a function of annealing temperature.

表 5-1 在不同温度下退火的 SrTiO_3 纳米晶的晶粒尺寸.

Anneal. temp. ($^\circ\text{C}$)	25	500	600	700	800	1000
Grain size (nm)	26	26.8	27.3	28.6	40	120

光致发光谱在 Spex F212 荧光光度计上测量，激发光源为 Xe 灯。图

5.7 示出了未退火(26 nm)样品的室温 PL 发射谱和激发谱,激发谱在 490 nm 发光波长处测量,发射谱采用 398 nm 光激发。在 398 nm 光激发下,未退火样品呈现出中心波长在 470 nm 强的发光带。单晶 SrTiO_3 在室温下几乎是不发光的,如图 5.6 中的曲线 c 所示。根据 XRD 和 FTIR 的研究结果,在 750°C 热处理得到的纳米晶样品中,杂质相和残留有机物已被完全除去,所以,这里观察到的室温发光来自于 SrTiO_3 纳米晶本身,而不是由样品中特殊杂质或残留有机物引起的。

在 ATiO_3 ($A=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ 等)氧化物的禁带中,可以存在三类附加能级:自由激子(FE)能级,自陷激子(STE)能级和缺陷或杂质能级^[43]。这些能级都位于导带附近。 SrTiO_3 单晶的能隙用光学方法已经确定在 3.2-3.4 eV 之间^[18],根据对纳米晶 SrTiO_3 光声谱的测量^[44], 26 nm 的 SrTiO_3 纳米晶其能

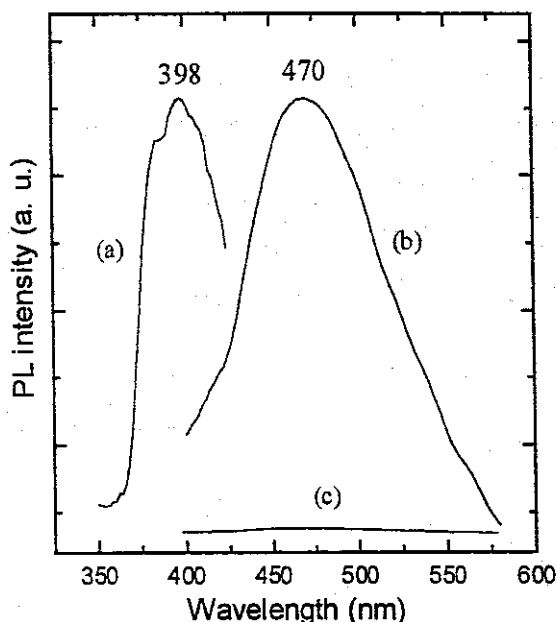


Fig. 5.7 The PL excitation spectrum (a) and emission spectrum (b) of the unannealed SrTiO_3 nanocrystals. Excitation and emission spectra were recorded for emission at 490 nm and excitation at 398 nm, respectively. Curve (c) shows the PL emission spectrum of single-crystal SrTiO_3 .

隙大约为 3.5 eV。本实验中使用的激发光能量 3.1 eV (对应 398 nm 的波长)低于纳米晶的能隙值,所以,电子从价带被直接激发到导带是困难的,但电子可以被激发到能隙中的局域能级。自由激子发射通常由带-带激发引起并具有窄的发光谱带,因此这里观察到的发光不是起因于自由激子复

合。事实上,在众多具有钛氧八面体(TiO_6)结构的氧化物中,仅在非常低的温度下,在金红石 TiO_2 单晶中观察到过自由激子的发光^[43]。

在多晶和纳米晶氧化物中,氧空位是常见的晶体缺陷,通常在发光过程中充当辐射中心,例如在纳米晶 Si/SiO_2 和多晶 ZnO 等材料中^[45-49]。在图 5.7 所示的 SrTiO_3 纳米晶发光中,发光峰和激发光子能量之间的差是 0.46 eV,显示出被激发电子的较强弛豫。 SrTiO_3 是一个极性光电材料,晶格和电子之间存在强的耦合,导致光激发电子转变成极化子,当极化子和空穴靠得比较近而出现强的相互作用时,就形成自陷激子。我们认为在 SrTiO_3 纳米晶中观察到的发光也是起因于自陷激子的辐射复合。

纳米晶 Si 的激子显示了尺寸效应^[50],最近在 C_{60} 中观察到高效的 STE 发光^[51],显示了 STE 的尺寸效应, SrTiO_3 纳米晶中 STE 的结合能和辐射寿命强烈依赖于其晶粒尺寸。对于 SrTiO_3 单晶,由于 STE 具有小的结合能和短的辐射寿命,在室温下探测 STE 的发光很困难,然而在纳米尺寸下,由于电子和空穴的波函数空间交迭增大,增强了 STE 的结合能,也延长了 STE 态的辐射寿命。另一方面,由于纳米晶 SrTiO_3 具有高的介电常数,周围是介电常数很小的空气隙,介电限域效应也使激子结合能进一步提高^[52]。正是这些具有高结合能、长辐射寿命的 STE 的辐射复合,导致了室温下强的可见发光。

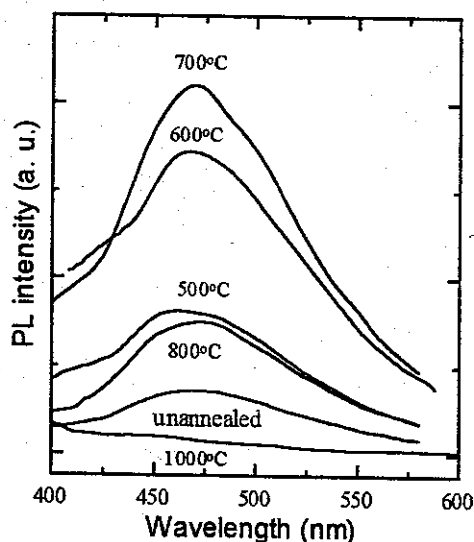


Fig. 5.8 The annealing temperature dependence of the PL emission spectra for SrTiO_3 nanocrystals.

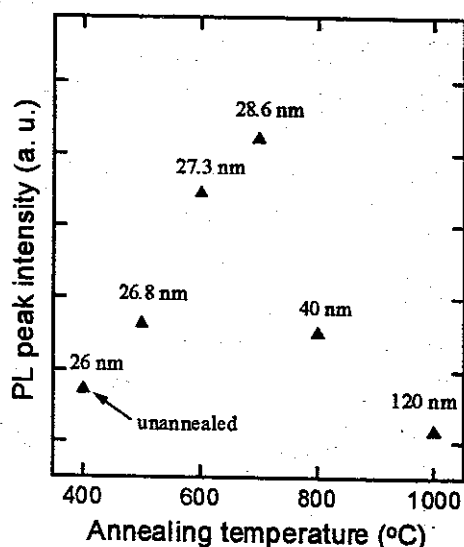


Fig. 5.9 PL peak intensity of SrTiO_3 nanocrystals as a function of both annealing temperature and grain size.

为了更深地理解 SrTiO_3 纳米晶的发光行为,测量了不同温度下退火(具有不同的晶粒尺寸)的纳米晶样品的 PL 谱,图 5.8 和图 5.9 示出了它们在不同退火温度和不同晶粒尺寸下的发光谱,发光峰强度随温度升高一直增加到 700°C ,意味着 STE 浓度的增加。从图 5.9 中看到,在温度低于 700°C 时,晶粒尺寸随退火有小的增加(从 26 nm 增加到 28.6 nm),这个小的尺寸变化对 STE 的浓度变化影响很小,所以 PL 强度的增加主要应归因于纳米晶中氧空位数目的增加。当退火温度升高时,氧空位的数目随之增加,从而与氧空位有关的 STE 的浓度得到增加,导致发光强度加强。但是,当温度高于 700°C 时,PL 强度开始下降,到 1000°C 退火时,发光强度几乎为零。氧空位数目随退火处理增加,在吸收光子后产生更多的电子-空穴对,但并不一定总是导致 STE 数目的增加,因为由电子-空穴对形成 STE 取决于晶粒的尺寸,这就是说,氧空位数目和晶粒尺寸共同决定了纳米晶中 STE 的浓度。从图 5.9 看到,晶粒尺寸在高于 700°C 后生长较快,晶粒尺寸的增加将引起 STE 浓度的下降,这一作用超过氧空位的影响时,会导致 PL 强度随退火处理而降低。

值得指出的是,纳米晶 SrTiO_3 的发光谱非常类似于单晶和多晶 SrTiO_3 的谱,它们都表现为一个宽的、无结构的、中心波长位于 500 nm 附近的可见发射带,表明在纳米晶、多晶和单晶 SrTiO_3 中,可见发射可能有相同的物理过程和机制,即都是由于 STE 的辐射复合而引起。在纳米晶 SrTiO_3 中,氧空位可以被考虑为高度局域的敏感中心。还需指出的是,在单晶 SrTiO_3 中,可见发光只能出现在 110 K 以下的四方相结构中,而本工作中,强的室温发光在立方结构的 SrTiO_3 中观察到,因此,我们认为单晶在 110 K 的发光淬灭不是由于 SrTiO_3 的四方-立方结构相变引起的。

SrTiO_3 纳米晶 PL 谱对激发波长的依赖性示于图 5.10。粒度为 26 nm 的 SrTiO_3 纳米晶在不同波长光激发下出现有趣的特性。在波长增大时,PL 谱的峰位逐渐向长波长方向移动,导致这种现象的原因是在纳米晶带隙中可能存在一系列 STE 能级。值得注意,当激发波长大于 600 nm 时,可见发射不能被观察到(图中未画出),这似乎说明在能隙中 STE 的能级分布有一个最低的能量位置。在发光谱上,激发光子能量和发射光子能量的差 (Stocks 位移) 可以反映出纳米晶中电子-晶格相互作用的强弱,图 5.11 示出了发射光子能量和 Stocks 位移与激发光子能量之间的关系,随着激发光

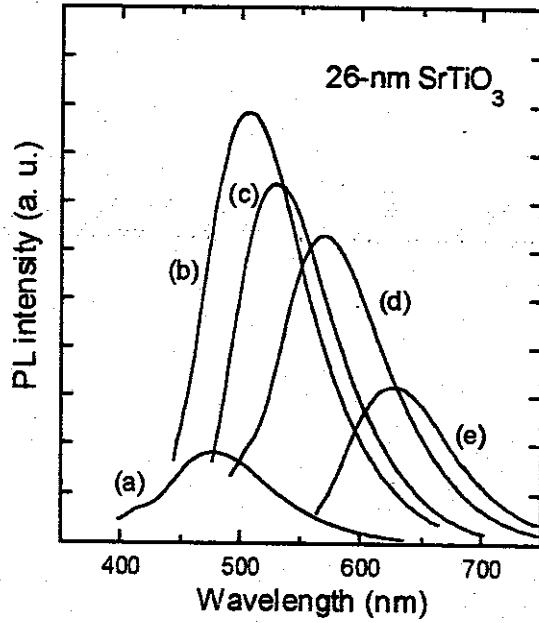


Fig. 5.10 PL spectra of the nanophase SrTiO_3 (26 nm) under excitation with different wavelengths: (a) 370 nm, (b) 430 nm, (c) 480 nm, (d) 520 nm, and (e) 600 nm.

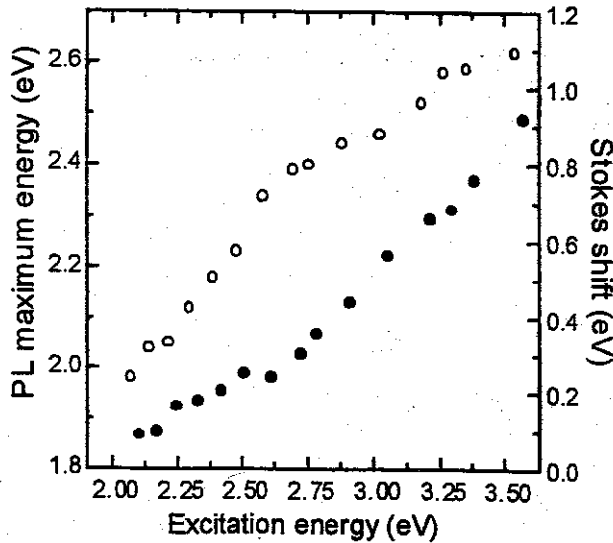


Fig. 5.11 PL maximum energy (circle) and Stokes shift (dot) as a function of excitation energy.

子能量的减小, Stokes 位移随之减小, 表明激发光能量可以影响电子-晶格相互作用的大小, 进而影响到 STE 态的形成。

我们也在 77 K 温度下记录了纳米晶 SrTiO_3 对于不同激发波长的 PL 谱, 如图 5.12 所示, 和图 5.10 中的室温谱相比, 低温下相对应的 PL 谱

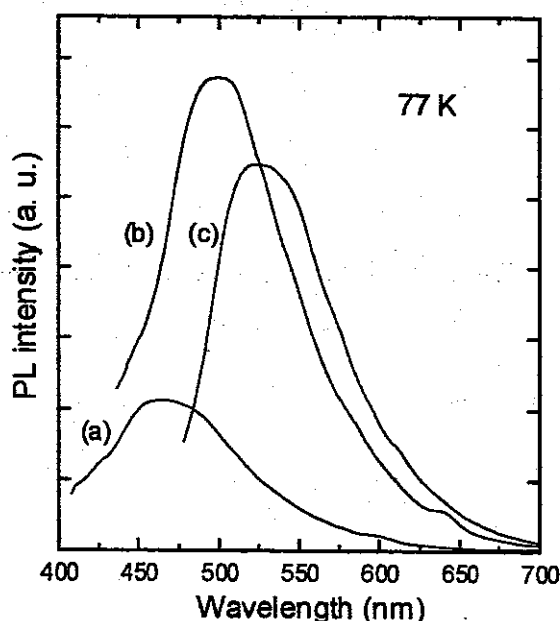


Fig. 5.12 PL spectra of the nanophase SrTiO_3 (26 nm) under excitation with different wavelengths: (a) 370 nm, (b) 430 nm, and (c) 480 nm at liquid-nitrogen temperature.

均发生了明显的蓝移和变强变窄，而且当激发波长大于 480 nm 时，纳米晶的发光几乎消失。在 SrTiO_3 纳米晶中，当 STE 态形成以后有两个相互竞争的过程需要考虑：一个是 STE 的辐射复合，另一个是 STE 的热解离。在 77 K，STE 的热解离作用变弱，STE 辐射复合相对增强，导致光发射强度提高。发光峰的宽度一般由 Doppler 效应和热碰撞机制引起，降低温度则减弱了热展宽效应。因此，我们观察到在 77 K 时 SrTiO_3 纳米晶的 PL 峰变窄。另外，降低温度可以使能隙中局域能级变浅，同时使电子-晶格相互作用变弱，这样，STE 态将移向较高的能量位置，在 PL 谱上表现为发光峰蓝移。

5.4 SrTiO_3 纳米晶的晶格动力学

为了深入理解立方 SrTiO_3 纳米晶的 Raman 谱特性，我们采用 SAG 法制备了掺杂 Ca、Ba、Pb、Y 和 La 的纳米晶样品，并对它们的 Raman 谱进行了研究。图 5.13(a)示出了 26 nm SrTiO_3 纳米晶的 Raman 谱，和单晶的谱相比，纳米晶的谱也具有宽带特征，并且主要的 Raman 峰都可以观察到，但这些峰都发生了一定的移动。表 5-2 展示了 SrTiO_3 纳米晶和单晶 Raman 谱之间的差别，为了便于讨论，表 5-2 也列出了生长在

YBa₂Cu₃O₇/LaAlO₃ 异质结构上的 SrTiO₃ 薄膜的 Raman 模(由于杂散光和衬底 Raman 信号的干扰, SrTiO₃ 薄膜的一些主要 Raman 峰没有被观察到)^[53]。

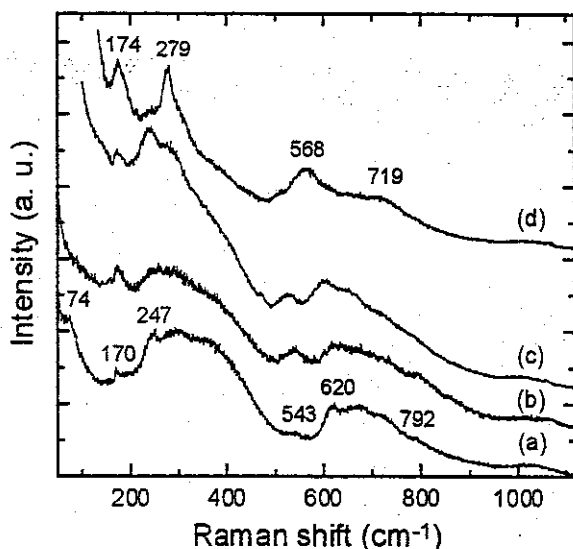


Fig. 5.13 (a) Raman spectrum of SrTiO₃ nanocrystals (26 nm); (b)-(d) Raman spectra of doped SrTiO₃ nanocrystals (26 nm) with Ca, Ba, and Pb, respectively.

表 5-2 SrTiO₃ 纳米晶、薄膜和单晶 Raman 谱的声子模 (cm⁻¹).

	★★	★	★★	★★	★★	★	★★	★★	★	★★
Single crystals	81		251	309	369		629	684		1038
Nanocrystals	74	170	247	297	365	543	620	676	792	1029
Thin films		168	228				535			

★★ 二级声子模; ★ 一级声子模

从表 5-2 中看到, 相对于单晶, 纳米晶的 Raman 峰都发生了向低波数的移动, 这可能是由于纳米晶内部存在张应力造成的。从图 5.13(a)和表 5-2 中还可以发现, 同单晶相比(见图 5.3), 在纳米晶 Raman 谱中多出了三个附加模, 它们分别位于 170、543 和 792 cm⁻¹ 处。Merkulov 等^[53]在 SrTiO₃ 薄膜中观察到位于 168 和 535 cm⁻¹ 的两个附加模, 并把这两个模归属于 SrTiO₃ 的一级 Raman 峰, 他们认为在非平衡生长过程中, 薄膜内存在局域应变, 改变了晶体的对称性, 使立方禁戒的一级 Raman 散射过程能够发生。Nilsen 和 Skinner^[1]在不纯的 SrTiO₃ 样品中观察到 172 和 551 cm⁻¹ 两个模, 他们认为是由杂质诱导的起因于 Brillouin 区中心极性 TO 声子的

一级 Raman 模。Vogt 等^[54]和 Servoin 等^[55]分别用超 Raman 谱和远红反射谱确定了 SrTiO_3 单晶的一级声子模。如表 5-3 所示。我们认为在纳米晶 SrTiO_3 中观察到的三个附加模属于一级 Raman 峰, 可以将它们分别归因于 175 cm^{-1} (LO1, TO2) 声子、 545 cm^{-1} TO4 声子和 795 cm^{-1} LO4 声子的散射。从图 5.3 看到, 这些 Raman 峰不随热处理(晶粒度增加)而发生变化, 所以它们的起因不能归于纳米晶的小尺寸效应和表面应力应变等效应。这些峰可能是施主或受主杂质诱导的。

表 5-3 立方 SrTiO_3 单晶的单声子模频率 (cm^{-1})

Mode	Symmetry	HR Results [49]	IR Results [50]
TO1	F_{1u}	88	
LO1		175	172
TO2	F_{1u}	175	175
LO2		266	
TO3	F_{2u} (silent)	266	
LO3		474	475
TO4	F_{1u}	545	544
LO4		795	796

HR-超 Raman 谱; IR-远红外反射谱.

图 5.13 中(b)-(d)三条曲线分别是掺杂 20% Ca、Ba 和 Pb 的 SrTiO_3 纳米晶(26 nm)的 Raman 谱。掺杂的 SrTiO_3 纳米晶 Raman 谱发生了不同的变化, 显示出了这些二价离子的不同替代效应, 其中以 Pb 的替代效应最为明显。从图 5.14 所示的 SrTiO_3 纳米晶在不同 Pb 掺杂浓度下的 Raman 谱, 可以更清楚地观察到 Pb 掺杂对 SrTiO_3 纳米晶 Raman 谱的影响。

Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 离子的半径(见表 5-4)和 Sr^{2+} 的半径接近, 而和 Ti^{4+} 的半径相差比较大, 所以这些金属离子将占据 Sr^{2+} 位。元素替代的效应主要有体积效应、化学效应、质量效应和电荷效应等, 但对于半径相近的同价离子替代, 影响晶格动力学性质的主要因素是离子的电子构型^[56]。从表 5-4 看到, Ba^{2+} 和 Ca^{2+} 的电子构型和 Sr^{2+} 的相同, 都具有满壳层的惰性气体电子结构, 但 Pb^{2+} 离子却有着不同的电子构型即 $(\text{Xe})4f^{14}5d^{10}6s^2$ 。6s 轨道是球形电子云分布, 具有较高的立体化学活性, $6s^2$ 电子和 Pb^{2+} - O^{2-} 键之间存在强的排斥力, 使 Pb^{2+} 引起的 6s 轨道变形减小, 导致 Pb^{2+} 的偏心

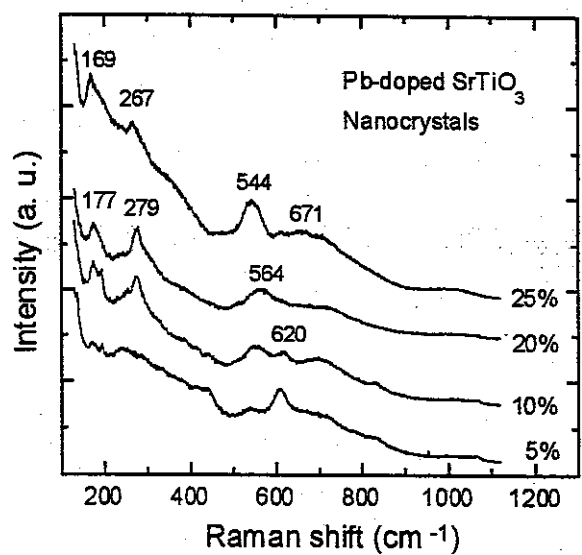


Fig. 5.14 Raman spectra of Pb-doped SrTiO₃ nanocrystals (26 nm) at concentrations of 5%, 10%, 20%, and 25%, respectively.

效应增强。由于 $6s^2$ 非键电子的作用， Pb^{2+} 发生位移偏离中心对称的位置。在 $BaTiO_3$ 中就发现有这种情形，增加 Pb^{2+} 的含量能使 $BaTiO_3$ 四方铁电-立方顺电相变的温度升高，但使四方-正交、正交-三角相变的温度降低^[57]，这是由于 Pb^{2+} 的偏心效应增强的结果。

表 5-4 一些金属原子的原子量、离子半径和电子构型.

	离子价态	离子半径 (nm)	原子量	电子构型
Sr	2+	0.118	87.62	(Kr)5s ²
Ti	4+	0.061	47.9	(Ar)3d ² 4s ²
Ba	2+	0.135	137.34	(Xe)6s ²
Ca	2+	0.100	40.08	(Ar)4s ²
Pb	2+	0.119	207.2	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
La	3+	0.103	138.91	(Xe)5d ¹ 6s ²
Y	3+	0.09	88.91	(Kr)4d ¹ 5s ²

图 5.15 和图 5.16 分别示出了掺杂 Y 和 La 的 SrTiO₃ 纳米晶(26 nm)的 Raman 谱。和纯的 SrTiO₃ 纳米晶相比，即使在较低的掺杂浓度(5 mol%)下，样品的 Raman 谱谱型也发生了很大的变化，原来 Raman 谱的宽带强度变得很弱，一级 Raman 峰可被清晰的观察到，它们分别位于 178、270、481、546、794 cm⁻¹，并且随着掺杂浓度的提高，这些一级 Raman 峰变强。

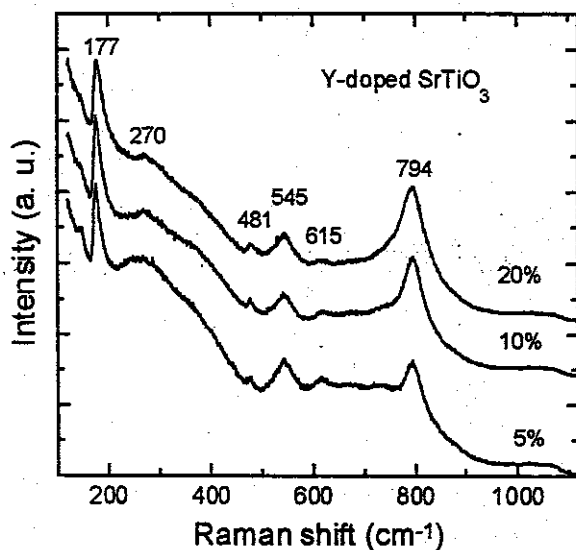


Fig. 5.15 Raman spectra of Y-doped SrTiO₃ nanocrystals (26 nm) at concentrations of 5%, 10%, and 20%, respectively.

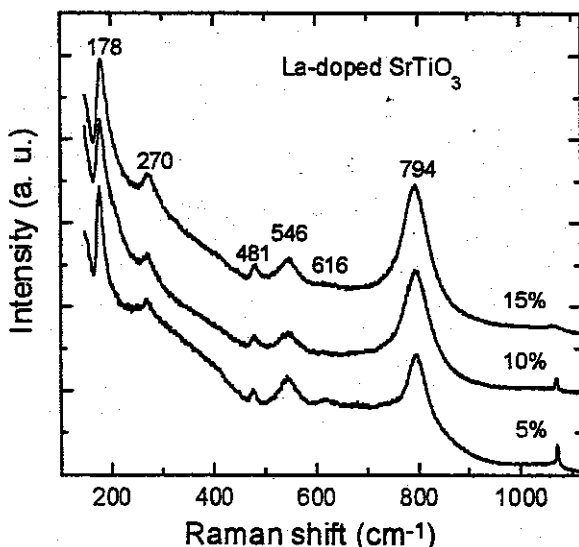


Fig. 5.16 Raman spectra of La-doped SrTiO₃ nanocrystals (26 nm) at concentrations of 5%, 10%, and 15%, respectively.

我们分别把这些一级峰归于 175 cm⁻¹ (LO1, TO2)、266 cm⁻¹ (LO2, TO3)、545 cm⁻¹ TO4、474 cm⁻¹ LO3 和 795 cm⁻¹ LO4 声子的散射。这些结果表明三价离子 Y³⁺和 La³⁺的掺杂能显著地影响 SrTiO₃ 纳米晶的晶格动力学。从离子半径大小上看, Y³⁺和 La³⁺也象 Ba²⁺、Pb²⁺等离子一样占据 Sr²⁺位, 由于它们具有惰性气体的满壳层电子构型(见表 5-4), 所以导致 Raman 谱变化的

主要原因很可能是它们的三价电性。 Y^{3+} (或 La^{3+} , 下面省略)占据 Sr^{2+} 位会引入过量的正电荷, 为保持局域电中性, 晶格 O^{2-} 周围的电子云将向 Y^{3+} 发生位移, 减小了 Y^{3+} 附近晶格 O^{2-} 的部分电荷^[58], O^{2-} 周围电子云的位移能影响 Ti-O 键的振动性质。二级散射强度的减小, 表明 Y^{3+} 掺杂引起的晶格 O^{2-} 电子云位移增加了 Ti-O 键伸缩振动和弯曲振动的简谐性, 降低了声子间的非谐耦合作用, 使原来的二级 Raman 散射过程减弱。同时, 由于 Y^{3+} 替代 Sr^{2+} 而诱导的正电荷中心, 能够通过晶格 O^{2-} 电子云的位移而束缚一个准自由电子, 这个准自由电子可以通过电子-晶格的相互作用, 改变 Ti-O 的振动性质, 从而引起 Raman 谱的变化。另外, Y^{3+} 的掺入除了产生大量的自由电子外, 还要产生大量的缺陷如锶空位 V_{Sr} 进而产生缔合缺陷 $Y^{3+}-V_{Sr}$, 偏心的 Y^{3+} 和 $Y^{3+}-V_{Sr}$ 缺陷中心将会形成偶极子, 建立起局域电场和应变场^[59], 从而降低了晶体的局域对称性, 使原来受立方对称性禁止的一级 Raman 模成为活性模。

通过研究纳米晶 $SrTiO_3$ 在少量掺杂下的 Raman 谱, 我们认为立方 $SrTiO_3$ 的 Raman 谱属于二级谱。Y 和 La 掺入后, 原来的宽带减弱而新的 Raman 峰出现, 表明立方 $SrTiO_3$ 的 Raman 谱不是由于存在非立方对称的微区而引起的一级 Raman 散射。 $SrTiO_3$ 的 Raman 谱也不是由无序诱导的一级谱, 因为 Y、La 的掺入将导致原来阳离子和阴离子晶格之间的无序度增加, 从而增强原来的宽带 Raman 谱, 但实验结果表明原来的宽带 Raman 谱在掺杂下变得几乎消失。

参考文献

- [1] W.G. Nilsen and J.G. Skinner, *J. Phys. Chem.* **48**, 2240 (1968).
- [2] K.A. Müller, W. Berlinger, and E. Tosatti, *Z. Phys. B* **48**, 277 (1991).
- [3] K.A. Müller and H. Burkard, *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [4] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2289 (1984).
- [5] C. Ang, Z. Yu, P.M. Vilarinho, and J.L. Baptista, *Phys. Rev. B* **57**, 7403 (1998).
- [6] K.A. Müller and H. Burkard, *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [7] Daniel E. Grupp and Allen M. Goldman, *Science* **276**, 392 (1997).
- [8] L.H. Parker and A.F. Tasch, *IEEE Circuits and Devices Mag.* **1**, 17 (1990).
- [9] A.F. Tasch and L.H. Parker, *Proc. IEEE* **77**, 374 (1989).
- [10] P.C. Joshi and S.B. Krupanidhi, *J. Appl. Phys.* **73**, 7627 (1993).
- [11] J.M. Huro and C.N. King, *J. Electron. Mater.* **8**, 879 (1979).
- [12] M.N. Kamalasanan, N.D. Kumar, and S. Chandra, *J. Appl. Phys.* **74**, 679 (1993).
- [13] T.K. Song, J. Kim, S.-I. Kwun, C.J. Kim, and J.-J. Kim, *Physica B* **219&220**, 538 (1996).
- [14] T.K. Song, J. Kim, and S.-I. Kwun, *Solid State Commun.* **97**, 143 (1996).
- [15] J.F. Meng, Y.B. Huang, W.F. Zhang, Z.L. Du, Z.Q. Zhu, and G.T. Zou, *Phys. Lett. A* **205**, 72 (1995).
- [16] T. Feng, *Phys. Rev. B* **25**, 627 (1982), and references therein.
- [17] A.H. Kahn and A.J. Leyendecker, *Phys. Rev. A* **135**, 1321 (1964).
- [18] M. Capizzi and A. Frova, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1298 (1970).
- [19] K. W. Blazey, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 146 (1971).
- [20] H. Ihrig, J.H. T. Hengst, and M. Klerk, *Z. Phys. B* **40**, 301 (1981).
- [21] Y. T. Sihvonen, *J. Appl. Phys.* **38**, 4431 (1967).
- [22] L. Grabner, *Phys. Rev.* **177**, 1315 (1969).
- [23] H. Ihrig and M. Klerk, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 307 (1979).
- [24] M. Aguilar and F. Agullo-Lopez, *J. Appl. Phys.* **53**, 9009 (1982).
- [25] R. Leonelli and J. L. Brebner, *Solid State Commun.* **54**, 505 (1985).
- [26] R. Leonelli and J. L. Brebner, *Phys. Rev. B* **33**, 8649 (1986).
- [27] M. Aguilar, C. Gonzalo, and G. Godefroy, *Ferroelectrics* **25**, 467 (1980).
- [28] L.G.J. De Haart, A.J. De Vries, and G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **59**,

291 (1985).

- [29] J.L. Verble, E. Gallego-Lluesma, and S.P.S. Porto, *J. Raman Spectroscopy* **7**, 7 (1978).
- [30] Y.J. Jiang, L.Z. Zeng, R.P. Wang, Y. Zhu, and T.L. Liu, *J. Raman Spectroscopy* **27**, 31 (1996).
- [31] L.M. Li, Y.J. jiang, and L.Z. Zeng, *J. Raman Spectroscopy* **27**, 503 (1996).
- [32] H. Uwe, K.B. Lyons, H.L.O. Carter, and P.A. Fleury, *Phys. Rev. B* **33**, 6436 (1986).
- [33] A. Grzechnik, G.H. Wolf, and P.F. McMillan, *J. Raman Spectroscopy* **28**, 885 (1997).
- [34] L. Rimai and J.L. Parsons, *Solid State Commun.* **5**, 387 (1967).
- [35] J.I. Dos Santos and G.A. Barbosa, *Ferroelectrics* **25**, 625 (1980).
- [36] I. Laulicht and L. Benguigui, *Solid State Commun.* **32**, 771 (1979).
- [37] S. Kapphan and G. Weber, *Ferroelectrics* **37**, 673 (1981).
- [38] G. Busca, V. Buscaglia, M. Leoni, and P. Nanni, *Chem. Mater.* **6**, 955 (1994).
- [39] M.H. Frey and D.A. Payne, *Phys. Rev. B* **54**, 3158 (1996).
- [40] R.E. Cohen and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **42**, 6416 (1990).
- [41] Ph. Ghosez, J.P. Michenaud, and X. Gonze, *Phys. Rev. B* **58**, 6224 (1998).
- [42] W.H. Ma, Z.H. Lu, and M.S. Zhang, *Appl. Phys. A* **66**, 621 (1998).
- [43] L.G.J. De Haart and G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **61**, 135 (1986).
- [44] L. Zhou, S.Y. Zhang, S.W. Fu, Z. Wang, and L.D. Zhang, *Acta Physica Sinica* **146**, 994 (1997).
- [45] P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertoni et al. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 851 (1995).
- [46] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, and B.E. Gnade, *J. Appl. Phys.* **79**, 7983 (1996).
- [47] H.-J. Egelhaaf and D. Oelkrug, *J. Crystal Growth* **161**, 190 (1996).
- [48] K. Vanheusden, W.L. Warren, J.A. Voigt, C.H. Seager, and D.R. Tallant, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1280 (1995).
- [49] M. Zacharias and P.M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 380 (1997).
- [50] T. Takagahara and K. Takeda, *Phy. Rev. B* **46**, 15578 (1992).
- [51] M. Matus, H. Kuzmany, and E. Sohmen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2822 (1992).
- [52] T. Takagahara, *Phys. Rev. B* **47**, 4569 (1993).

- [53] V.I. Merkulov, J.R. Fox, H.-C. Li, W. Si, A.A. Sirenko, and X.X. Xi, Appl. Phys. Lett. **72**, 3291 (1998).
- [54] H. Vogt and G. Neumann, Phys. Status Solidi (b) **92**, 57 (1979).
- [55] J. L. Servoin, Y. Luspain, and F. Gervais, Phys. Rev. B **22**, 5501 (1980).
- [56] Z. Yin, M.S. Zhang, Q. Chen, W.S. Gao, X.B. Chen, and X.Y. Mao, Ferroelectrics **185**, 261 (1996).
- [57] G. Godefroy, B. Jannot, and F.M. Michel-Calendini, Phase Transitions **33**, 3 (1991).
- [58] J. Guo, K. Xie, and Z.X. Liu, Chin. Phys. Lett. **15**, 208 (1998).
- [59] Z. Yu, C. Ang, and L.F. Cross, Appl. Phys. Lett. **74**, 3044 (1999).

第六章 TiO_2 纳米晶的声子限制、结构转变 及光致发光研究

6.1 引言

TiO_2 是一个重要的宽带隙半导体氧化物材料，具有高熔点、高折射率、大介电常数、在可见—近红外波段透光性好等许多优良的物理性质，它还具有独特的光化学性能如光致还原有机分子、光催化氧化无机物和光电解水等。该材料价廉、无毒和性能稳定，在超薄电容器、红外窗口材料、光电转换、多相催化、非线性光学、光通讯、气(湿)敏传感等技术领域里得到了广泛的研究和应用^[1-6]。近年来，随着光子晶体研究热朝的兴起， TiO_2 被用来构造三维光子带隙晶体，可见波段的光子能隙和光子局域化等性质得到了研究^[7-9]。

TiO_2 主要有三个晶型：锐钛矿(四方相)、金红石(四方相)和板钛矿(正交相)，其中金红石是最稳定的结构，容易生长，研究得也最多。锐钛矿和金红石两种晶型的晶体结构均可由相互联接的 TiO_6 氧八面体表示，两者的差别在于八面体的畸变程度和八面体相互联接的方式不同，这样的结

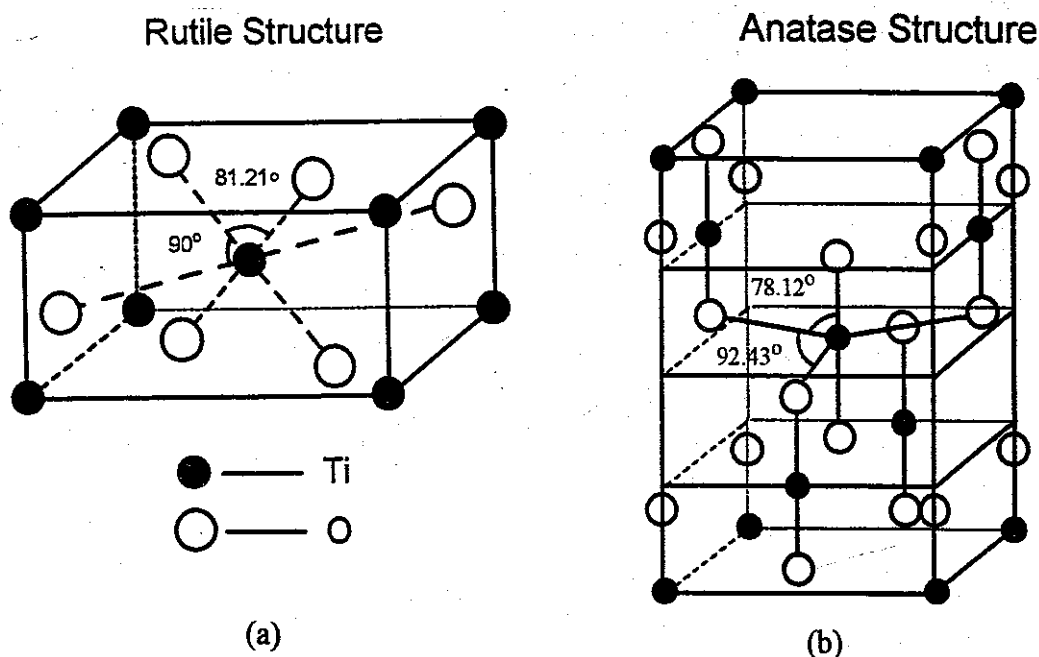


Fig. 6.1 Crystal structure of (a) rutile and (b) anatase TiO_2 .

构特征决定了它们在电子结构、介电、光学和光电等性质方面既有一定的联系又有差异之处。图 6.1 示出了两种晶型的单元结构^[4,10]。每个 Ti^{4+} 被 6 个 O^{2-} 构成的八面体所包围，金红石的八面体不规则，微显斜方晶；锐钛矿的八面体呈明显的斜方晶畸变，其对称性低于前者。锐钛矿的 Ti-Ti 键距(3.79 Å, 3.04 Å)比金红石(3.57 Å, 3.96 Å)的大, Ti-O 键距(1.934 Å, 1.980 Å)小于金红石(1.949 Å, 1.980 Å)。金红石中的每个八面体与周围 10 个八面体相联(其中两个共边，八个共顶角)，而锐钛矿中的每个八面体与周围 8 个八面体相联(四个共边，四个共顶角)。这些结构上的差异导致两种晶型具有不同的质量密度和电子能带结构。锐钛矿的质量密度(3.894 g cm^{-3})略小于金红石(4.250 g cm^{-3})，而带隙(3.3 eV)略大于金红石(3.1 eV)。 TiO_2 还有两个高压相： $\text{TiO}_2\text{-II}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-III}$ 。在高压下，金红石相转变为 $\text{TiO}_2\text{-II}$ (正交相，空间群为 D_{2h})，在更高的压力下进一步转变为 $\text{TiO}_2\text{-III}$ ^[11]。

在 MX_2 结构的金红石晶体(空间群为 D_{4h} , $P4_2/mnm$)中，每个原胞包含有 2 个 TiO_2 结构基元，群论分析表明它有 18 个正常声子模： $A_{1g}+A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g+2A_{2u}+2B_{1u}+4E_u$ ，其中 $A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$ 模是 Raman 活性的， $A_{2u}+3E_u$ 是红外活性的。四方相的锐钛矿晶体(空间群为 D_{2h} , $I4_1/amd$)每个原胞中包含有 2 个 TiO_2 化学式，由因子群分析得到总的声子模为 $A_{1g}+2B_{1g}+3E_g+A_{2u}+B_{2u}+2E_u$ ，其中 $A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$ 是 Raman 活性的， $A_{2u}+2E_u$ 是红外活性的， B_{2u} 是即 Raman 活性又红外活性的。正交结构的板钛矿 TiO_2 晶体(空间群为 D_{2h}^{15})每个原胞中含有 8 个 TiO_2 化学式，共有 36 个 Raman 活性模^[12]： $9A_{1g}+9B_{1g}+9B_{2g}+9B_{3g}$ 。在表 6-1 和表 6-2 中列出了锐钛矿和金红石结构 TiO_2

表 6-1 锐钛矿结构二氧化钛 Raman 声子模的归属.

Assignments	Experimental [13] (cm^{-1})	Experimental [14] (cm^{-1})	Calculation [14] (cm^{-1})
E_g	144 (vvs)	143 (vvs)	144
E_g	197 (w)	196 (w)	197
B_{1g}	399 (vvw)	392 (vw)	400
A_{1g}	513 (m)	510 (m)	507
B_{1g}	519		509
E_g	639 (m)	633 (m)	640
Overtone of B_{1g}	796 (vw)	798 (vw)	796

表 6-2 金红石结构二氧化钛 Raman 声子模的归属.

Assignments	Experimental [15] (cm^{-1})	Experimental [16] (cm^{-1})	Calculation [15] (cm^{-1})
B_{1g}	143 (vs)	141 (m)	143
Overtone		235 (m)	235
		314 (w)	300-380
E_g	447 (vs)	441 (vs)	447
A_{1g}	612 (vs)	608 (vs)	612
B_{2g}	826 (w)	826 (vw)	826

s-strong, w-weak, m-middle, v-very

的 Raman 声子模归属。纳米晶 TiO_2 的 Raman 模可以参照单晶或多晶的谱进行指认, 关于 TiO_2 纳米晶的 Raman 散射已开展了许多研究工作^[17-20], 这些研究工作发现, 纳米尺寸的 TiO_2 表现出不同于单晶和多晶陶瓷材料的声子特性。在本章中, 我们利用 Raman 光谱这一有效手段对 TiO_2 纳米晶的微结构进行表征, 并研究锐钛矿-金红石的结构转变过程和声子限制效应及非化学计量比对最低频率 E_g 声子模的影响。

6.2 TiO_2 纳米晶的制备与微结构表征

纳米级 TiO_2 样品用钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 水解的方法制备: 按一定比例分别配制乙醇的水溶液和钛酸四丁酯的无水乙醇溶液, 然后将钛酸四

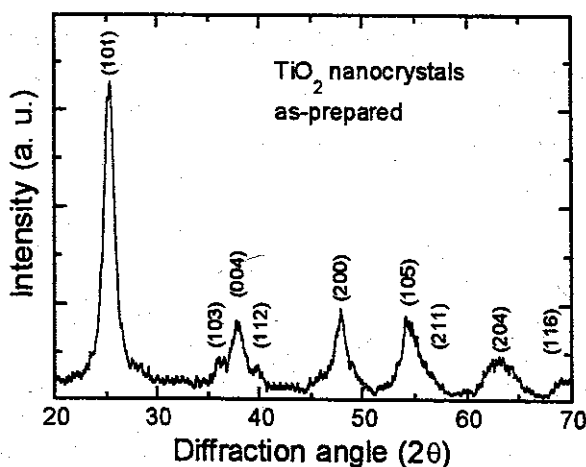


Fig. 6.2 XRD of as-prepared TiO_2 nanocrystals.

丁酯溶液缓慢加入到乙醇溶液中并进行剧烈的搅拌, 用稀硝酸控制钛酸四丁酯的水解速度, 最后将水解产物过滤、去离子冲洗, 最后在真空中自然

干燥数天即得到白色 TiO_2 纳米晶粉末。图 6.2 示出了 TiO_2 纳米级样品的 XRD 谱，显示了锐钛矿结构的衍射特征，它表明适当控制水解速度等条件即可由 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 水解直接得到纯相的锐钛矿 TiO_2 纳米晶。与体材料相比，纳米 TiO_2 样品的衍射线具有较大的线宽和较低的强度。因为晶粒尺寸的减小和结晶不良都会导致衍射线展宽和强度降低，所以，XRD 结果表明，在 TiO_2 纳米晶样品中可能存在着不规则的原子排列、缺陷或杂质、第二相以及非晶成分，这些因素的存在对纳米晶材料的晶格动力学、电子态结构、发光等性质有重要影响。

为了系统地研究纳米晶 TiO_2 的微结构物理、晶格动力学和发光性质与晶粒尺寸和退火处理的依赖关系，我们将制备的 TiO_2 纳米晶样品在不同温度(100-800°C)下退火处理 1 小时，得到了具有不同晶粒度和缺陷结构的系列样品，图 6.3 给出在 300-700°C 退火样品的 XRD 图谱。随着退火温度从 300°C 升高到 600°C，衍射谱上所有衍射线增强、变锐，显示了锐钛矿相在纳米晶中的进化和晶粒尺寸随退火处理的增加。我们注意到在 400°C 退火后，衍射谱上开始出现弱的金红石相衍射峰，说明在此温度下

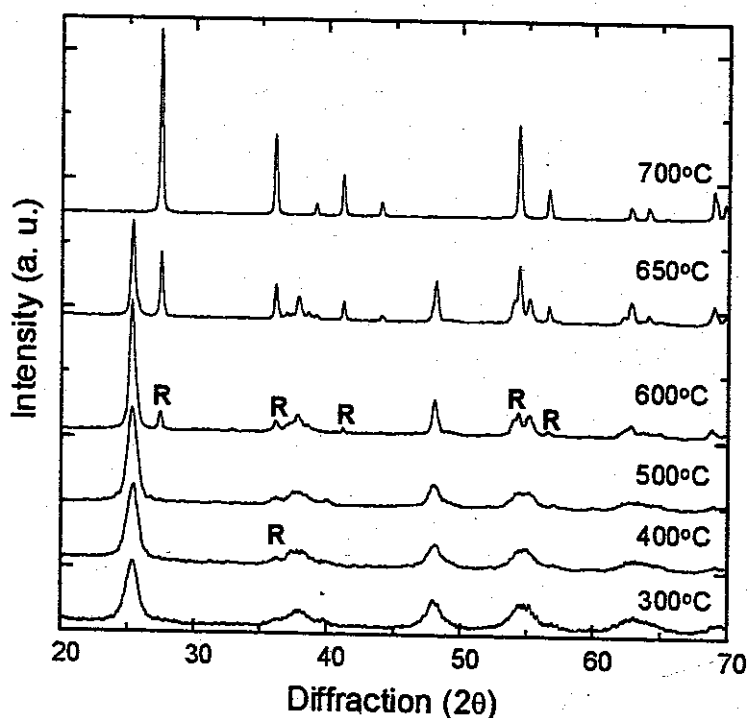


Fig. 6.3 XRD patterns of TiO_2 nanocrystals annealed at various temperatures.

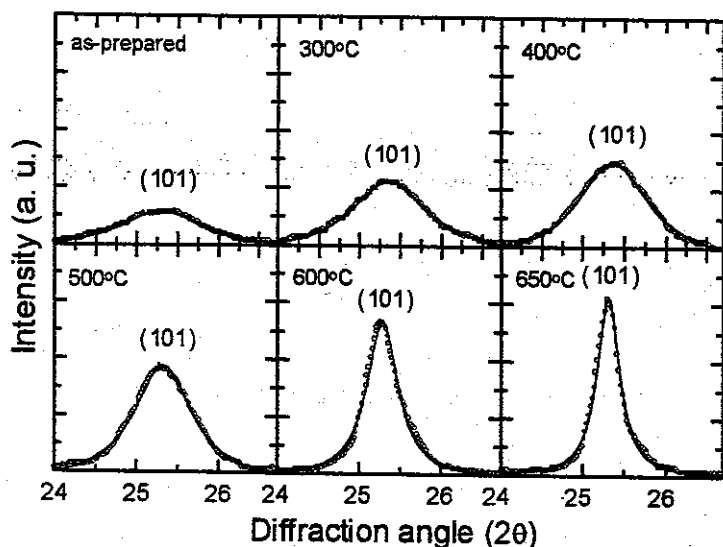


Fig. 6.4 (101) peak lineshapes of TiO_2 nanocrystals: as-prepared and annealed at various temperatures.

有少量金红石 TiO_2 生成。在 600°C 退火处理后，金红石相衍射峰数目增多，到 650°C 时可以明显观察到金红石衍射峰加强伴随着锐钛矿峰的减弱，展示了纳米晶样品中锐钛矿相向金红石相的结构转变。可以看到，在 700°C 退火后锐钛矿全部转变为金红石。显然， TiO_2 从锐钛矿相转变成金红石相是一个漫化的结构转变过程。

图 6.4 示出了原始的和退火处理的纳米晶样品的(101)衍射峰，采用 Lorentzian 拟合和 Scherrer 公式，得到各(101)衍射峰的半高宽度(FWHM)

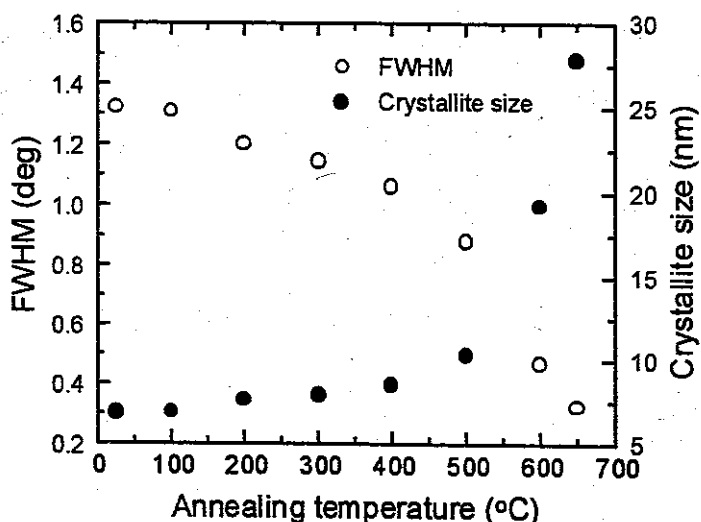


Fig. 6.5 Dependence of FWHM and crystallite size on annealing temperature.

和相应的晶粒尺寸,表示在图 6.5 中。在低于 400°C 时,晶粒生长较慢,退火提供的能量主要用于样品的进一步晶化,高于 400°C 时退火,晶粒由于获得了较高的能量而快速生长。

6.3 TiO₂ 纳米晶的锐钛矿-金红石结构转变

6.3.1 概述

大量研究发现 TiO₂ 的许多性质与其微结构有密切关系,例如具有高催化活性的 TiO₂ 多为锐钛矿型与金红石型的混合物(非简单的混合),据 Bickley 等的研究^[21],混合物具有高催化活性的原因是由于在锐钛矿晶体的表面生长了一层薄的金红石结晶,它能有效地促进锐钛矿晶体中光生电子和空穴的分离(称为混晶效应);同时,在这类混合物中,由于锐钛矿晶体受高温影响,已有一部分转变成了金红石,其中所含锐钛矿晶体因已经得到充分热处理而具有缺陷少、活性高等特点。再例如,锐钛矿相被发现是选择性氧化反应催化剂 V₂O₅/TiO₂ 的优良载体^[22],而当 TiO₂ 纳米晶粉末用于分解 H₂S 气体时,在比表面积大致相同的条件下,金红石相却显示了比锐钛矿相高得多的催化效率^[23]。最近的实验研究还发现,当锐钛矿和金红石比例为 70%/30% 时,混合物显示出最优的光氧化有机物催化性能,这在环境保护方面有重要应用价值^[24]。可见,研究纳米晶 TiO₂ 体系的微结构和锐钛矿-金红石相的转变过程及特点是一个有意义的课题。人们已经用 XRD 对纳米晶 TiO₂ 的结构转变进行了深入研究,发现结构转变与样品的晶粒尺寸、制备方法、处理条件及样品中的杂质等多种因素^[25]有关。用 Raman 散射技术研究纳米晶 TiO₂ 的相转变也已经有工作报道^[26]。但是,由于样品制备和测试的限制,相转变研究方面还存在一些不清楚的问题,例如,在相转变结束时,纳米晶是否发生了严重非晶化? Raman 谱的特征是什么?这些问题的解决有赖于更细致更广泛的研究。

6.3.2 TiO₂ 纳米晶的 Raman 光谱

由于 XRD 探测的是材料中多个原胞的平均结构信息,而 Raman 光谱则能揭示单个原胞在结构和对称性方面的微小变化,所以, Raman 光谱有比 XRD 更高的灵敏度而被称为局域探针。我们测量了原始的 TiO₂ 纳米晶样品的 Raman 光谱,结果示于图 6.6。根据锐钛矿 TiO₂ 单晶的 Raman 谱,151、409、515 和 633 cm⁻¹ Raman 带可分别被指认为锐钛矿 TiO₂ 的 E_g、

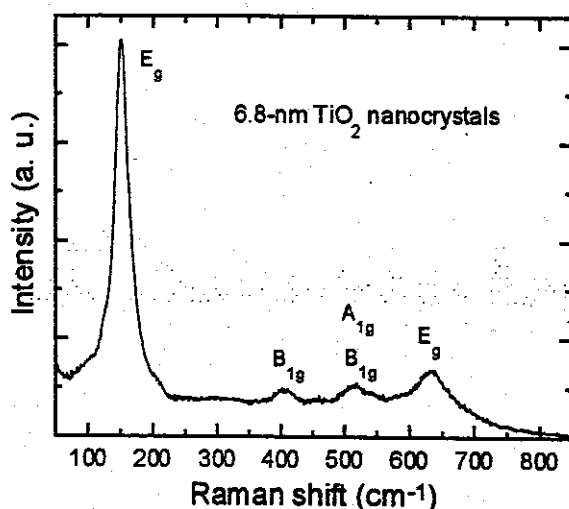


Fig. 6.6 Raman spectrum of as-prepared TiO_2 nanocrystals.

B_{1g} 、 A_{1g} (或 B_{1g})和 E_g 模。最低频率 E_g 声子模源于锐钛矿结构的外振动,从图中看到,这个模有很清晰的谱型和较高的散射强度,它的出现表明原始的纳米晶样品已经具有基本的四方相锐钛矿结构。但在高频率区,Raman峰表现为较弱且有相互交迭,这是由于纳米晶中原子的不规则排序、缺陷、

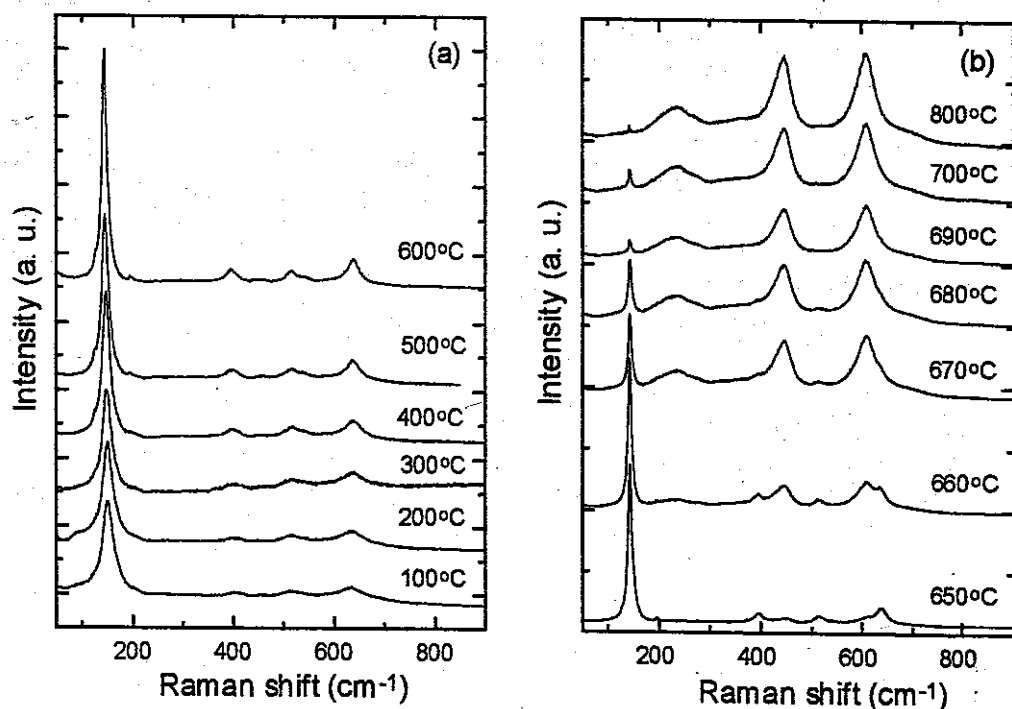


Fig 6.7 Raman spectra of TiO_2 nanocrystals annealed at various temperatures: (a) 100-600°C and (b) 650-800°C.

杂质以及非晶成分等因素造成的。由于这些因素，声子寿命将缩短，引起对应的 Raman 谱线变宽。

但是，退火处理能大大改善纳米晶样品的结晶性，降低缺陷密度，同时也使晶粒尺寸增大，引起 Raman 谱相应的改变。图 6.7 示出了在不同温度(100-800°C)退火的纳米晶样品的 Raman 谱图。在图 6.7(a)中可以看到，随着退火温度的提高，最低频率 E_g 峰的强度显著增加，峰型变锐并伴随着峰位的移动，而且，在 500°C 退火后，可以很好地分辨开几个高频的 Raman 峰，而本征弱的 196 cm^{-1} E_g 模也开始出现在 Raman 谱上，显示出锐钛矿相在纳米晶中随退火处理而发生的结构演变和晶粒生长。低于 650°C，纳米晶的 Raman 谱基本呈现锐钛矿谱的特征，高于 650°C 则表现出向金红石相的结构转变,如图 6.7(b)所示。表 6-3 列出了在不同温度退火

表 6-3 TiO_2 纳米晶在不同温度退火后的 Raman 模频率 (cm^{-1})

Anneal. temp. ($^{\circ}\text{C}$)	$E_g(\text{A})$ or $B_{1g}(\text{R})$	$E_g(\text{A})$	$B_{1g}(\text{A})$	$A_{1g}(\text{A})$	$E_g(\text{A})$	?	$E_g(\text{R})$	$A_{1g}(\text{R})$
as-prepared	151		409	515	633			
100	150		407	515	634			
200	150		405	515	636			
300	149		405	515	636			
400	147		399	516	637		455	
500	145	194	398	516	637		457	
600	144	195	396	516	638		454	
650	143	196	397	515	638		447	610
660	142	195	395	515	635	235	445	609
670	142			515		233	445	609
680	142			516		234	447	607
690	142					235	446	609
700	142					233	447	609
800	141					234	447	608

(A) anatase phase, (R) rutile phase, ?-unassigned mode.

的 TiO_2 纳米晶的 Raman 模。由图 6.7 和表 6-3 可以看到，从 660°C 起，Raman 谱上 235 cm^{-1} 的峰开始出现并随退火变得越来越强。这个峰经常在金红石 TiO_2 中观察到，但它不属于金红石对称性所允许的振动模，Porto 等^[16]将它归于一联合带；Hara 和 Nicol^[27]认为金红石晶格存在无序性，它是由无

序引起的的振动模; Balachandran 等^[28]则认为它是一个二级 Raman 模, 但这个带的归属到目前为止还没有最后确定。在本实验中, 可以发现这个模并不随退火处理和晶粒尺寸发生明显的变化, 即是说它对缺陷、应力状态和晶粒尺寸是不敏感的。我们也观察到, 锐钛矿的最低频率 E_g 模随退火处理发生了较大的移动(伴随着强度和线宽的改变), 在第 4 小节里将对此详细讨论。随退火处理高频率的 B_{1g} 和 E_g 模也有明显的移动, 分别从 409 cm^{-1} 和 633 cm^{-1} 移动到 397 cm^{-1} 和 638 cm^{-1} (在 650°C 退火后), 如图 6.8 所示。但高频的 A_{1g} 模峰位基本保持在 515 cm^{-1} 不变, 其行为很象纳米 PbTiO_3 中的 286 cm^{-1} 的哑模, 不随退火和晶粒尺寸而变化。

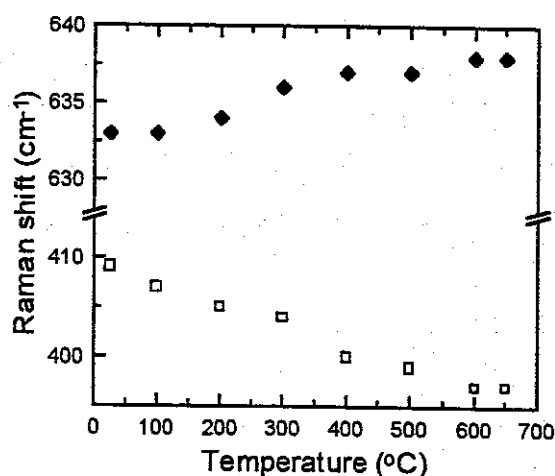


Fig. 6.8 Annealing temperature dependence of the spectral frequency of the 397 and 638 cm^{-1} Raman modes..

6.3.3 TiO_2 纳米晶中锐钛矿-金红石相转变

从图 6.7 和表 6-3 中可以看到, 当纳米晶样品在 400°C 退火后, 一个弱的属于金红石相的 E_g 模(位于 455 cm^{-1})出现在 Raman 谱上, 这表明在纳米晶情形下, 即使较低的温度也可以有少量的金红石相在锐钛矿相中形成, 这与 XRD 的研究结果(见图 6.3)相一致。在单晶锐钛矿中, 锐钛矿转变为金红石需要较高的温度(高于 900°C)^[29], 而且金红石相首先在锐钛矿晶体表面成核然后在相转变过程中进入体相, 即是说金红石的表面自由能比锐钛矿的要低。在纳米尺寸下, 表面原子重构而偏离正常格位, 晶粒的表面或界面成为一个不规则区, 这样就更有利于金红石在锐钛矿晶粒表面成核, 以降低体系总的自由能^[26]。

从图 6.7 中看到, 当纳米晶样品在 650°C 退火后, 一个弱的 450 cm^{-1}

峰和一个小的肩 610 cm^{-1} 开始出现, 它们分别属于金红石相的 E_g 和 A_{1g} 模, 随着继续退火, 这两个金红石模变强, 而锐钛矿模变弱, 显示了纳米晶样品中锐钛矿相向金红石相的转变。在 690°C 退火后, 纳米晶完全呈现金红石相的 Raman 谱特征, 标志着锐钛矿-金红石结构转变的结束。Lottici 和 Ma 等多晶和纳米晶 TiO_2 相转变研究中, 发现当相转变即将结束时, 样品的 Raman 谱上所有峰都变得非常弱, 他们认为这是由于 TiO_2 发生非晶化而造成^[12,26], 这与我们得到的结果不同。从图 6.7(b)中可以看到, 在 $680\text{-}700^\circ\text{C}$ 相转变结束的临界区域里, 纳米晶仍表现出了强的 Raman 谱峰, 表明样品仍具有好的结晶性(与图 6.3 所示的 XRD 结果相同)。

用 XRD 对 TiO_2 纳米晶结构转变的研究结果^[25]表明, 结构转变与晶粒尺寸有关。在 Raman 谱研究中, 我们也发现了结构转变的尺寸效应。如前所述, 在粒度为 6.8 nm 的纳米晶中, 锐钛矿向金红石相的转变开始温度($T_B=650^\circ\text{C}$)低于单晶^[29]和多晶^[12,28]中的开始温度(分别是高于 900°C 和大约为 750°C), 而纳米晶中的转变结束温度($T_E=690^\circ\text{C}$)也低于体材料中的结束

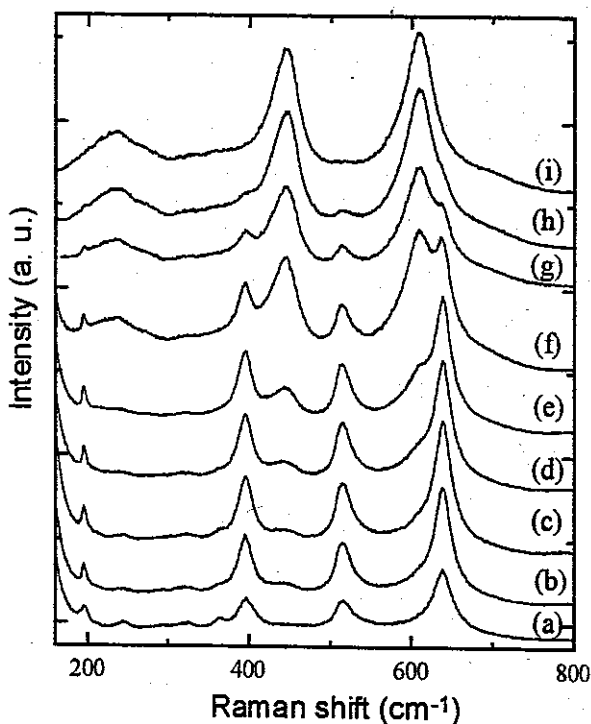


Figure 6.9 High-frequency Raman spectra of 10.4 nm TiO_2 nanocrystals annealed at (a) 550°C , (b) 600°C , (c) 625°C , (d) 650°C , (e) 675°C , (f) 690°C , (g) 700°C , (h) 725°C , and (i) 750°C .

温度(高于 1000°C)。我们考察了粒度为 10.4 nm 的纳米晶的相转变行为, 图 6.9 示出了它在不同温度退火后的 Raman 谱($200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$), 可以看到, 相转变开始温度为 675°C , 而结束温度为 750°C , 与 6.8 nm 的样品相比, 两个温度均有所升高。显然, 晶粒尺寸对结构转变的动力学过程有较大影响, 相转变温度随晶粒尺寸减小而降低。在纳米尺寸材料中, 晶粒越小(比表面积越大), 晶粒表面能和表面径向应力就越大, 热驱动晶粒生长的力也就越大, 导致结构转变温度降低。

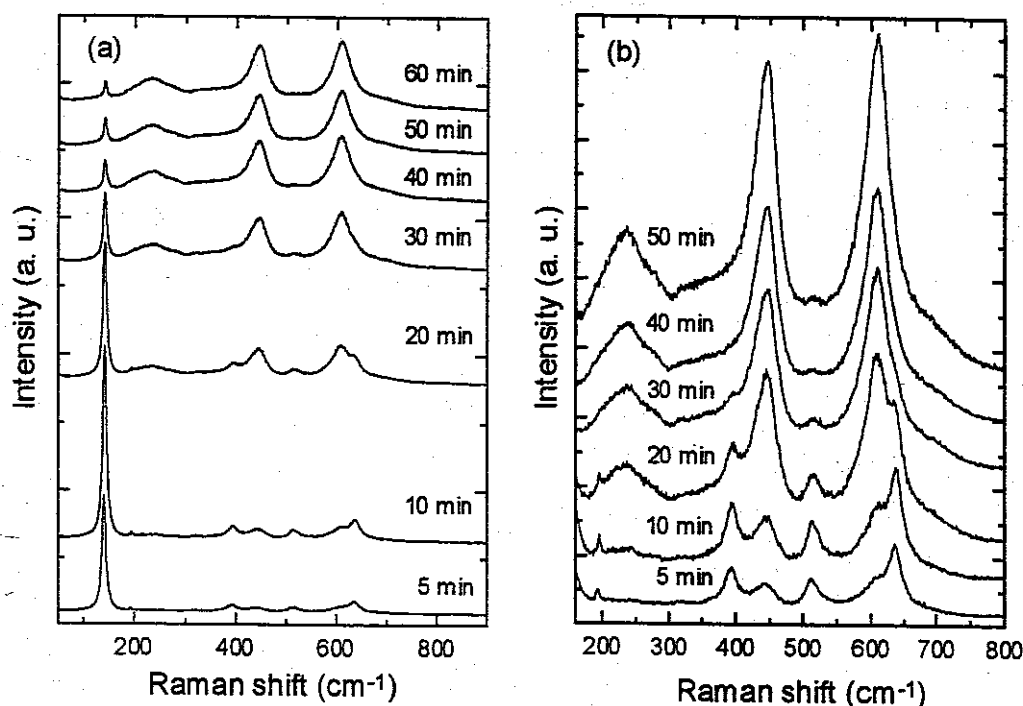


Fig. 6.10 Raman spectra of TiO_2 nanocrystals annealed at 700°C for different time: (a) $100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ spectra and (b) $200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ spectra.

我们也考察了纳米晶样品的相转变过程与退火时间的依赖性。图 6.10 示出粒度为 6.8 nm 的纳米晶在 700°C 退火不同时间的 Raman 谱, (a)是在 $100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 之间的谱, (b)是在 $200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 之间的谱。从图 6.10 中可以清楚的观察到 TiO_2 纳米晶中发生的相转变过程: 在退火 5 min 后相转变开始, 然后随退火时间延长, 锐钛矿峰不断降低而金红石峰逐渐增强, 而在退火 50 min 后, 金红石相完全形成, 相转变即结束。图 6.10 更清晰地显示了锐钛矿-金红石相转变这样一个慢化的动力学过程。从 Raman 谱上看, 纳米晶样品在 700°C 退火 5 min 等同于在 650°C 退火 1 h , 说明对于

锐钛矿-金红石结构转变来说, 温度是个比时间更重要的因素。

6.4 TiO_2 纳米晶的声子限制和非化学计量效应

6.4.1 纳米晶声子限制效应的基本概念和理论

对于大块体材料, 一级 Raman 谱严格遵从声子动量选择定则 $q \approx 0$, 但在纳米晶情况下, 由于晶格振动即声子受到空间的限制, 第一布里渊区中所有声子对一级拉曼谱都可以有贡献, 导致单声子跃迁的选择定则不再有效, 并且, 随晶粒尺寸减小, 偏离布里渊区中心的声子的权重将随之增加, 声子的色散引起 Raman 峰的移动和反对称宽化^[30-37], 这就是纳米晶的声子限制效应, 这种与材料晶粒尺寸有关的效应已经在许多半导体和氧化物纳米材料中观察到, 如 $\text{BN}^{[32]}$ 、 $\text{Si}^{[34]}$ 、 $\text{Ge}^{[36]}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3^{[37]}$ 和 $\text{GaAs}^{[38,39]}$ 等。在无限大理想晶体中, 波矢为 $\mathbf{q}_0$ 的声子可以用一个平面波描述, 对于直径为 d 的球型纳米晶粒, 空间限制作用可以用一个高斯型限制函数 $W(\mathbf{r}, d)$ 表示, 于是原有的声子波函数修正为^[38,39]

$$\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, d)u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}}, \quad (6.1)$$

其中 $W(\mathbf{r}, d) \approx \exp(-8\pi^2 r^2 / d^2)$, $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ 是具有晶格周期性的周期函数, Φ 是布里渊区中心附近的波矢为 $\mathbf{q}$ 的声子本征波函数的迭加, 傅里叶系数是这些本征函数的权重因子。考虑球形纳米晶粒和一级 Raman 散射, 傅里叶系数可以写成

$$|C(0, \mathbf{q})|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right), \quad (6.2)$$

于是, Raman 散射强度 $I(\omega)$ 可以表示成带权重的洛伦兹函数在整个布里渊区中的积分,

$$I(\omega) = \int_{\text{BZ}} \frac{|C(0, \mathbf{q})|^2 d^3 \mathbf{q}}{[\omega - \omega(\mathbf{q})]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2}, \quad (6.3)$$

Γ_0 是相应体材料在室温时的 Raman 线宽, $\omega(\mathbf{q})$ 是色散的声子频率。Raman 谱峰可以通过上式积分计算出来, 于是其频率和线宽可以求得。

6.4.2 TiO_2 纳米晶的声子限制效应

TiO_2 纳米晶的声子限制主要表现在锐钛矿最低频率 E_g 模在不同晶粒尺寸下的变化上, 在图 6.7 中已经显示出最低频 E_g 模的这种变化。为了得到比较精确的 E_g 模频率, 我们采用 0.5 cm^{-1} 的扫描精度, 重新测量了在

温度 100-650°C 退火样品的 E_g 模 Raman 谱, 示在图 6.11 中, 可以看到, 随退火温度的提高, E_g 模的强度逐渐增强, 线宽减小, 频率红移, 显示了在不同晶粒尺寸下最低频率 E_g 模线型的变化。采用 Lorentzian 拟合, 得

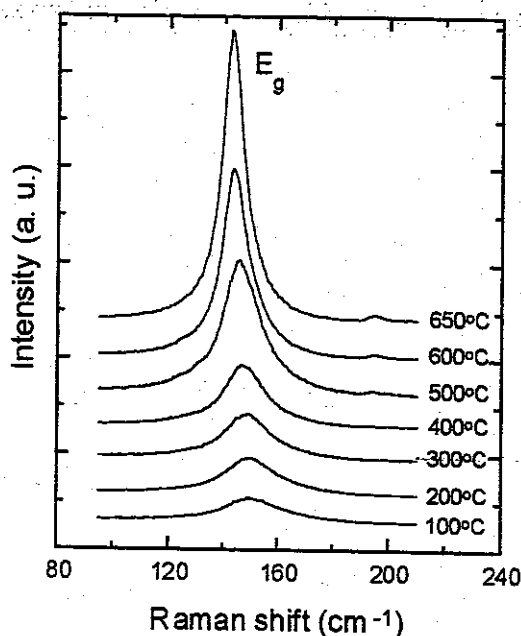


Fig. 6.11 Lowest-frequency E_g Raman lines in TiO_2 nanocrystals annealed at various temperatures.

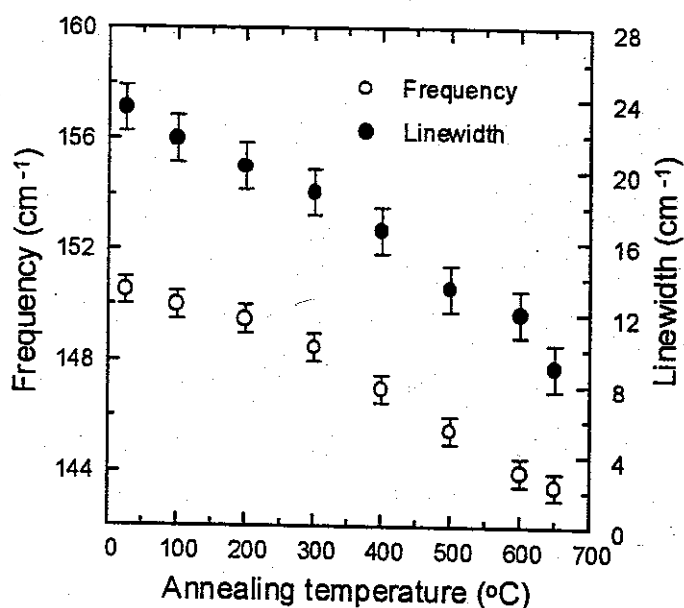


Fig. 6.12 Frequency (open circle) and linewidth (solid circle) of E_g mode as function of annealing temperature.

到在不同退火温度下各 E_g 模的线宽和频率, 如图 6.12 所示。样品在 650°C 退火处理后, E_g 模的频率和线宽分别为 143.5 cm^{-1} 和 9 cm^{-1} , 很接近锐钛矿单晶的值(频率为 144 cm^{-1} , 线宽为 7 cm^{-1})。在用其它方法如气体冷凝和 Sol-Gel 法制备的小尺寸 TiO_2 纳米晶中^[18,19,40], 也发现了与之类似的 Raman 峰兰移和谱线展宽, 解释这种谱型变化的机制主要有: 非化学计量比如氧缺陷效应, 杂质诱导的无序, 表面压力效应和声子限制效应。表面压力效应由周围晶粒的作用或界面应力引起, 这种机制较好的解释了 PbTiO_3 纳米晶 89 cm^{-1} 软模随晶粒尺寸减小而发生的红移^[41]。然而压力效应对 TiO_2 纳米晶不适用, 因为对锐钛矿单晶高压 Raman 的研究发现, 压力引起较大的频率移动, 并且 196 、 515 和 633 cm^{-1} 模在压力下的变化行为明显不同于在纳米晶中观察的情况^[42]。对于氧化物材料, 一般存在非化学计量比, 它能强烈影响材料的晶格振动性质, 引起 Raman 峰线型变化, 例如, 在纳米晶金红石 TiO_2 和高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中^[20,43], 氧缺陷导致 TiO_2 的 O-O 振动模从 446 cm^{-1} 降低到 422 cm^{-1} , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的桥氧原子 O(4) 振动模从 504 cm^{-1} 降低到 483 cm^{-1} 。本工作中, TiO_2 纳米晶用化学方法制备并在空气中退火处理, 所以, 存在非化学计量比。下面我们通过 TiO_2 纳米晶最低频率 E_g 模线型的变化来研究声子限制和非化学计量这两种效应。

对于单晶锐钛矿 TiO_2 , 其色散关系为^[40]

$$\omega(q) = \omega_0 + \Delta \times [1 - \cos(q \times a)] \quad (6.4)$$

其中 $\omega_0 = 144\text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 20\text{ cm}^{-1}$, $a = 0.3768\text{ nm}$ 。这里我们采用球形 Brillouin 区和各向同性色散曲线来予以讨论。取锐钛矿单晶 E_g 模的 Γ_0 为 7 cm^{-1} , 利用式(6.3)和(6.4), 计算不同粒度 TiO_2 纳米晶的最低频率 E_g 模, 图 6.13 给出了粒度为 6.8 、 10.3 和 27.9 nm 纳米晶的最低频率 E_g 模的 Raman 谱。可以看到, E_g 模的频率和线宽随晶粒尺寸的减小分别兰移和增加。当粒度为 6.8 nm 时, Raman 峰表现出了明显的反对称宽化, 用声子限制模型计算的结果在定性上与实验观察相一致, 表明在 TiO_2 纳米晶中存在声子限制效应。图 6.14 示出了 E_g 声子模频率和线宽随晶粒尺寸的变化, 圆圈代表实验结果, 实线为计算值。对于 E_g 模的频率, 理论计算和实验结果比较接近, 表明声子限制效应是导致 E_g 模兰移的主要原因, 而非化学计量

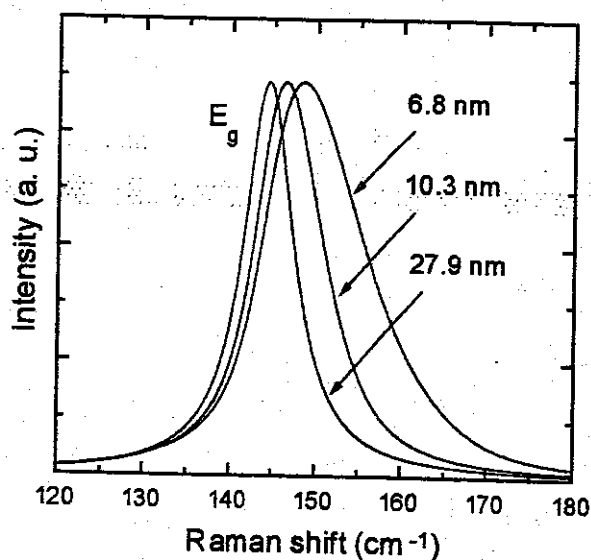


Fig. 6.13 The lowest-frequency E_g spectra in anatase calculated by the phonon confinement model at different crystallite sizes of 6.8, 10.3, and 27.9 nm.

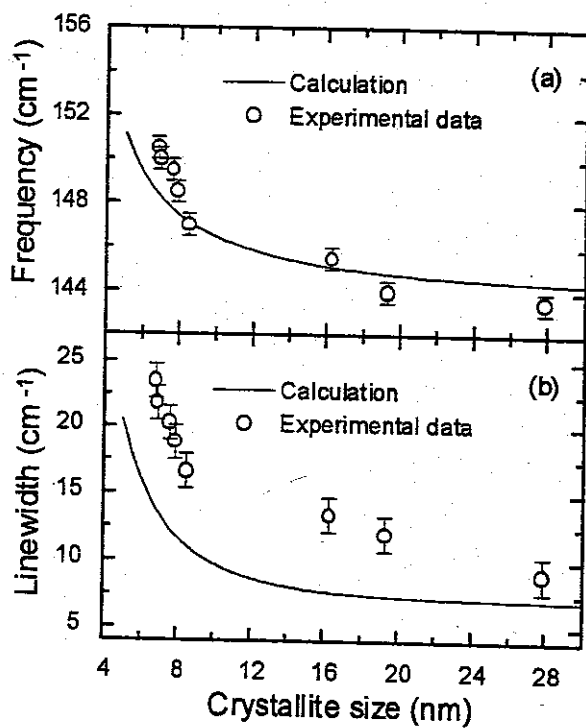


Fig. 6.14 Crystallite size dependence of phonon frequency (a) and phonon linewidth (b). The solid lines represent the calculated values and the circles the experimental data shown in figure 6.12.

比的影响较小。在由气体冷凝法制备的 TiO_2 纳米晶的 Raman 研究中发现, 非化学计量引起金红石 E_g 模从 446 cm^{-1} 红移到 422 cm^{-1} , 而对锐钛矿 E_g 模没有影响^[20], 和我们这里的情况一致。但是, 从图 6.14 中可以看到, 对于 E_g 声子线宽, 理论计算和实验结果之间存在较大偏差, 特别是在晶粒度较小(也即退火温度较低)的时候。我们认为这个较大的偏差是因为忽略了非化学计量比对声子线展宽的贡献, 而实际上非化学计量比对纳米晶 Raman 谱的线宽有较大影响。因此, 在考察 TiO_2 纳米晶声子线展宽时, 应该同时考虑声子限制和非化学计量比这两种效应。我们将锐钛矿纳米晶最低频率 E_g 模的兰移和展宽归因于声子限制和非化学计量联合效应。最后还需要指出的是, 在纳米晶情况下, Raman 散射除了与体声子模有关外, 还涉及晶粒表面或界面振动, 表(界)面声子总是或多或少的引起 Raman 线的展宽, 这在一些纳米晶材料如 PbTiO_3 、Si 和 Ge 等中, 都已经发现和研究过^[44,45]。应该注意, 声子限制对锐钛矿其它 Raman 模的作用不明显, 可能是由于其它 Raman 模对声子限制这种导致 $q \approx 0$ 选择定则弛豫的机制不敏感的原因^[40]。

6.5 TiO_2 纳米晶的光致发光

6.5.1 概述

光致发光谱是研究材料电子结构、光化学、光电转换和光电子跃迁性质的重要手段, 它通过测量光激发电子态的弛豫过程, 获得材料的辐射效率、电子-声子相互作用以及缺陷和杂质态等信息, 因此, 人们对 TiO_2 材料的光致发光进行了比较广泛的研究。在金红石晶体中, 带隙激发导致 Wannier 型自由激子发光(当晶体很纯时)或者导致源于 Cr^{3+} 离子中心的红外发射^[46,47]; 在锐钛矿单晶或薄膜中, 带隙激发能引起宽的可见光发射带, 这个可见发射被解释为局域在氧八面体中的自陷激子的辐射复合^[48,49]; 在 TiO_2 多晶粉末中, 也观察到了宽带的可见发射, 被归于表面态发光^[50]。对于纳米晶的 TiO_2 , 室温下的光致发光已有研究工作报道, 它们被解释为起因于量子尺寸限制效应^[51,52]。但在 TiO_2 纳米晶中, 是否存在与尺寸有关的量子限制, 目前还不是很清楚。

6.5.2 TiO_2 纳米晶发光对退火处理和晶粒尺寸的依赖性

在相同压力下将 TiO_2 纳米晶压成直径为 13 μm 、厚度为 0.2 μm 的小

园片，在 Spex 1403 Raman 谱仪上测量它们的光致发光谱，激发光源为氩离子激光。图 6.15 示出未退火和退火处理后的 TiO_2 纳米晶样品在 476.5 nm 激光激发下的光致发光谱，这些发射谱有相似的 Gaussian 型分布，每条谱线都由一个无结构的宽带组成，与纳米 SrTiO_3 和 BaTiO_3 的发光谱非常相似。这些发光谱依赖于退火处理，对它们进行 Gaussian 拟合，得到不同退火温度下的发光峰强度、峰位和半高宽值，示于图 6.16。为便于讨论，我们将与退火处理相应的晶粒尺寸标在图 6.16(a)中。从图 6.16(a)和(b)中看到，当退火温度从 100°C 增加到 300°C 时，发光强度明显增加而峰位几乎保持不变(大约在 2.25 eV)，但在 400°C 退火后，发光强度突然降低，

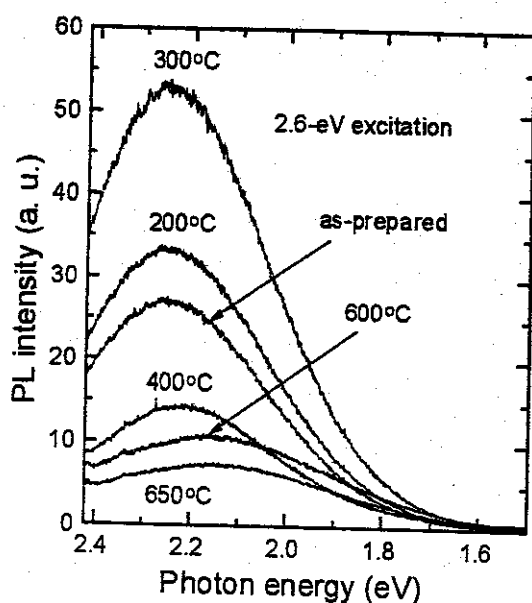


Fig. 6.15 PL spectra of the TiO_2 nanocrystals under 2.60-eV excitation.

然后在继续退火下慢慢降低，PL 峰位在 400°C 退火后开始变化，从 300°C 时的 2.25 eV 红移到 650°C 时的 2.13 eV。有趣的是，PL 峰的半高宽与退火处理的依赖关系同峰位正好相反：在 400°C 前，半高宽基本保持在 422 meV， 400°C 以后开始增大，当退火温度升高到 650°C 时半高宽增大到 499 meV，如图 6.16(c)所示。

由于激发光子能量小于 TiO_2 的能隙($E_g \geq 3.2$ eV)^[49]，所以观察到的发光与带隙中的附加能级有关。在纳米晶情形下，表面态常常在发光过程中

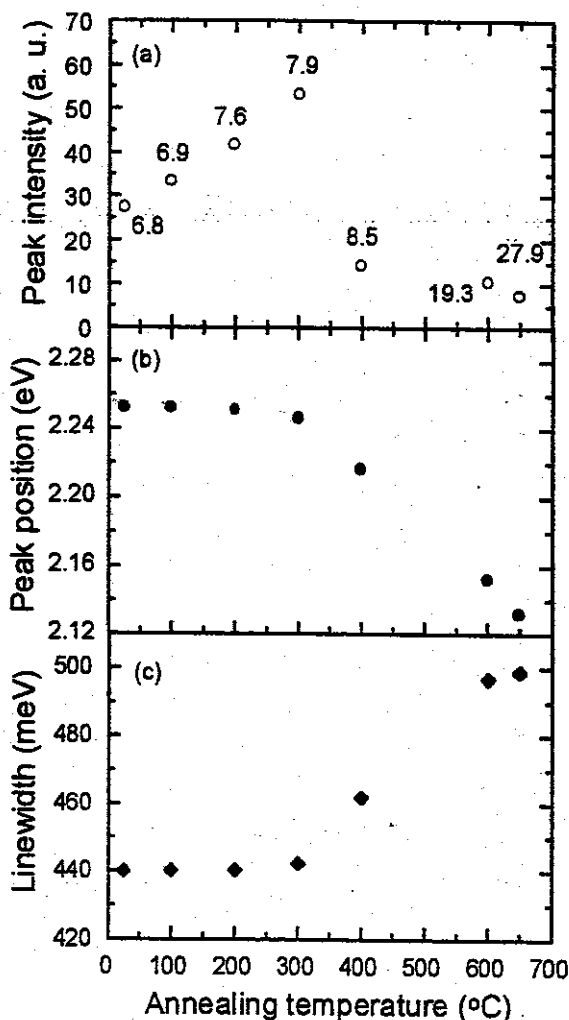


Fig. 6.16 Peak intensity (a), peak position (b) and linewidth (c) of the PL spectrum as function of annealing temperature. The particle sizes (nm) are exhibited in figure (a).

起重要作用，例如，多孔 Si、纳米晶 Si 和纳米粒子 CdS 的有波长选择性的发光即与表面态有关^[53-55]。TiO₂ 是强离子性氧化物，其价带主要是由 O 的最外层 *p* 轨道形成，而导带则主要由 Ti 的 3*d* 轨道形成。当一些 Ti 原子暴露在晶粒表面或界面时，会产生与 Ti³⁺、Ti²⁺和 Ti⁺等不饱和原子有关的表面态，可以看作能隙中的局域能级。我们认为本工作观察到的发光起因于捕获在表面态上的电子到价带的辐射跃迁。表面态的发光效率与表面态的类别、数目从而与纳米晶的尺寸、微结构密切相关。当晶粒尺寸和微结构改变时，发光效率将随之改变，图 6.16(a)中所示的发光强度变化即属于这种情形。在 300°C 以前，由于晶粒尺寸增加得很小(从 6.8 到 7.9

nm), 可不考虑晶粒尺寸变化对发光效率的影响。XRD 和 Raman 散射研究表明, 在退火温度较低时, 纳米晶样品中存在着不规则的晶格位和非晶相, 它们导致一部分激发态电子以非辐射方式弛豫, 从而降低样品的发光效率。当退火温度较低时, 纳米晶随退火处理进一步晶化(此时晶粒生长缓慢), Ti-O 键的键长和键角得到重新安排使不规则晶格位减少, 从而减少激发态电子非辐射弛豫的几率, 同时由于纳米晶的晶化, 表面态的数目也会有所增加, 最后引起发光强度随退火处理而增加。但温度由 300°C 升高到 400°C 后, 发光强度陡然降低, 注意到此时晶粒尺寸只是由 7.9 nm 增加到 8.5 nm, 这样一个小的晶粒尺寸增加(0.6 nm)不会导致发光效率如此剧烈的降低。XRD 和 Raman 研究表明, 在 400°C 退火后纳米晶样品中开始现金红石相, 而金红石相首先形成在锐钛矿的表面^[26], 所以, 发光强度的跳跃可能与锐钛矿-金红石相的转变有关, 少量金红石相的出现极大改变了锐钛矿相表面态的类别和数目。从图 6.16(b)和(c)中可以看到, 在 400°C 退火以后, PL 谱的峰位和线宽也发生较大的变化, 进一步说明金红石相的形成可能是导致 PL 谱在 400°C 处开始出现变化的主要原因。关于 400°C 以后 PL 谱的峰位和线宽随退火处理的变化, 我们认为与表面化学键键长和键角的重新安排和电子在表面态上的重新布居有关。根据对半导体纳米粒子如 CuCl、CdS 等的研究结果^[56,57], 表面态的能量位置和态密度受到晶粒尺寸大小的影响, 随着晶粒尺寸的增加, 纳米晶的表面态能量降低, 导致发光谱红移, 而表面化学键的重新安排可能使表面电子态的态密度展宽, 导致发光谱线宽化。

6.5.3 TiO₂ 纳米晶发光的表面态起因

为了深入理解纳米晶 TiO₂ 的发光性质, 我们选择粒度为 7.9 nm 的 TiO₂, 测量了它们在不同激发功率时的光致发光谱, 激发光子能量为 2.60 eV(对应波长为 476.9 nm 的激光线)。在图 6.17 中示出了一组激发功率下的发光谱, 谱线上出现在 2.52 eV 附近的弱峰是起源于 TiO₂ 的 633 cm⁻¹ E_g 拉曼模的散射。随着激发功率的提高, 谱线形状没有改变, 但强度明显增加。发光强度对激发功率的依赖关系近似可用幂函数来表示即 $I_{PL} \sim P^\gamma$, 如图 6.18 所示。从整体上看, 曲线显示亚线性特征, 对于较低的激发功率, 它们接近线性关系即 $\gamma \approx 1$, 但当激发功率升高到一定值后, 依赖关系明

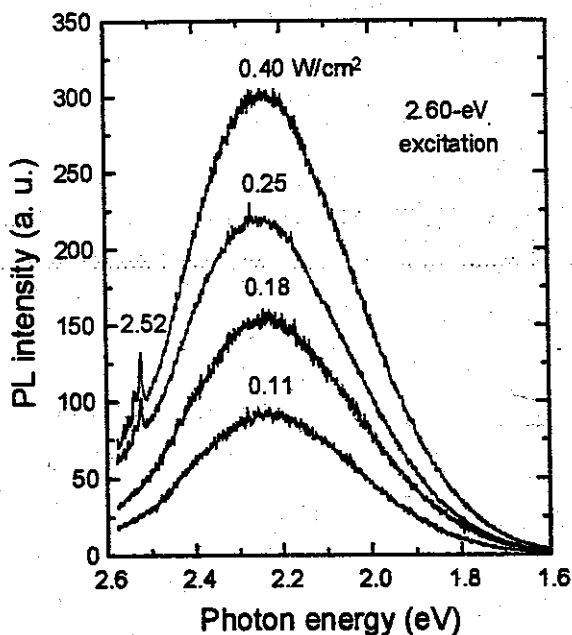


Fig. 6.17 PL spectra of the TiO_2 nanocrystals of 7.9 nm in diameter under 2.60-eV excitation at several exciting powers. The signal at 2.52 eV arises from Raman scattering of anatase E_g modes at 633 cm^{-1} .

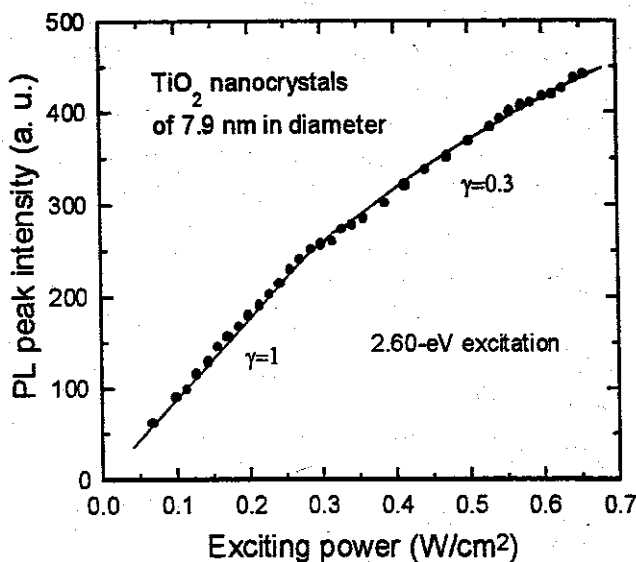


Fig. 6.18 Exciting-power dependence of the peak intensity under 2.60-eV excitation for the TiO_2 nanocrystals of 7.9 nm in diameter.

显的偏离了线性即 $\gamma \approx 0.3$ 。这样一个亚线性的依赖关系证明发生在纳米晶 TiO_2 中的辐射复合是以表面态作为媒介的，在较高的激发功率下，表面态达到饱和^[58]，一些光激发载流子以竞争的非辐射方式复合，辐射强度

的增加变得越来越缓慢，因此呈现亚线性特征。

我们还发现了一个有意义的现象：纳米晶 TiO_2 的光致发光随时间的衰减，如图 6.19 所示，当样品在黑暗中保存一定时间如 2 天后，其发光效率可以很好的恢复。一般的说，在较强激光辐射下，样品表面的晶体结构会被损伤而降低发光效率。但采用小功率(小至 0.06 W/cm^2)激发，仍然观察到了较强的发光，于是排除了激光损伤可能性。发光强度随时间衰减很可能是由于光诱导的 TiO_2 纳米晶表面电子结构的变化,这种电子结构的

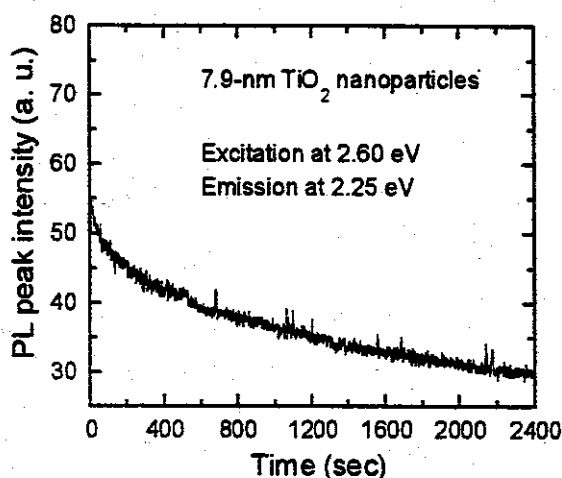


Fig. 6.19 PL versus irradiation time for the TiO_2 nanocrystals of 7.9 nm in diameter. The excitation and emission energies were set at 2.60 and 2.25 eV, respectively.

变化可以在黑暗中或某种光照下恢复。最近，Wang 等报道^[59]，多晶 TiO_2 薄膜在紫外光照射下，产生表面氧空位，进而引起 Ti^{4+} 位转变成 Ti^{3+} 位，使 TiO_2 薄膜表面表现出双亲性质(即亲水又亲油)，并且，这个光诱导的电子态变化是可逆的。这个发现揭示了 TiO_2 在防雾和自清洁方面的应用。后来的评述文章把这种发生在 TiO_2 薄膜表面的双亲行为称之为“二维协同效应”。我们对 TiO_2 纳米晶的研究表明，类似的光诱导电子态变化可以发生在纳米晶的表面或界面上。

最后，我们测量了纳米晶 TiO_2 (7.9 nm) 在不同能量的光子激发时的发光谱，结果示在图 6.20 中，各峰位和峰强度的值表示在图 6.21 中，随着激发光子能量从 2.41 eV 提高到 2.71 eV，PL 峰位从 2.15 eV 兰移到 2.29 eV，但 PL 峰强度的变化很小，这些现象说明在纳米晶 TiO_2 的能隙中，

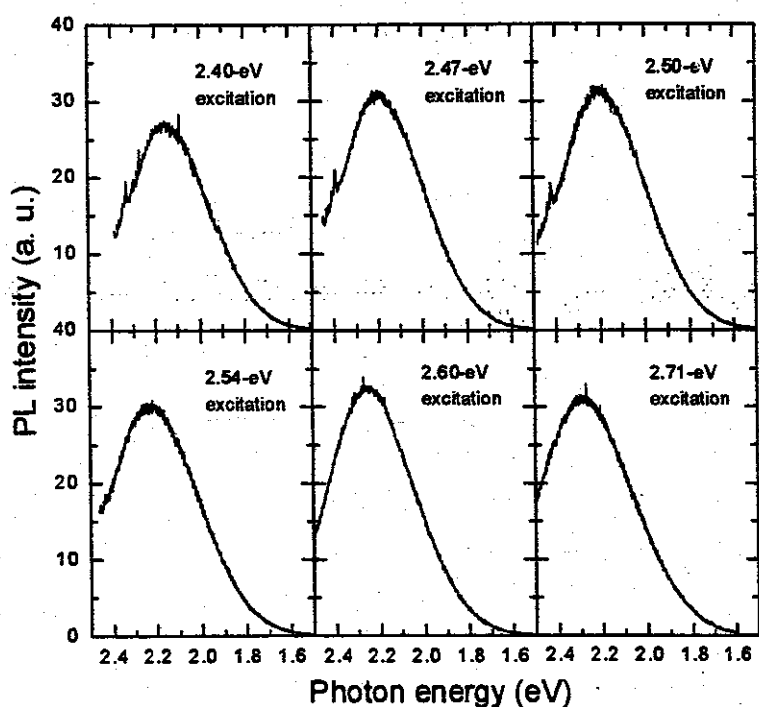


Fig. 6.20 PL spectra of the TiO_2 nanocrystals of 7.9 nm in diameter under various excitation energies.

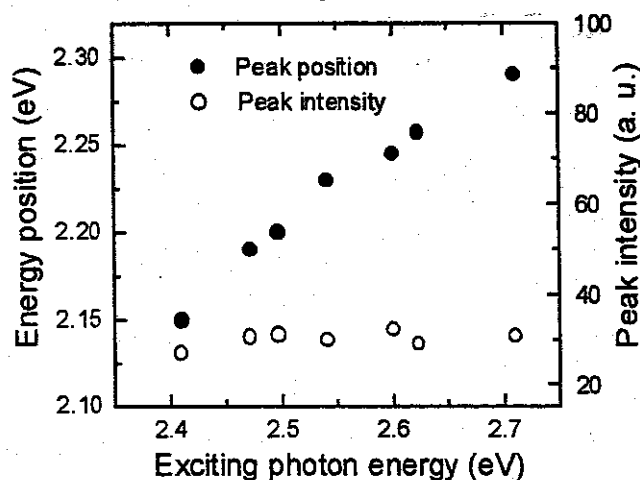


Fig. 6.21 Peak intensity (open circle) and peak position (solid circle) of PL spectra versus exciting photon energy for the TiO_2 nanocrystals of 7.9 nm in diameter.

可能存在着一系列局域的电子能级，在合适的激发下，这些电子能级成为发光中心，并且具有接近的辐射效率。对 TiO_2 纳米晶光致发光的研究结果表明，由于高密度表面态的存在， TiO_2 的光响应区可从单晶时的紫外展宽到纳米晶时的可见光区，这对于 TiO_2 在光催化和太阳能转换领域里的应用是有积极意义的。

参考文献

- [1] R.J. Gonzalez and R. Zallen, *Amorphous Insulators and Semiconductors*, NATO-ASI Proceedings, edited by M.F. Thorpe and M.I. Mitkova (Kluwer, Dordrecht, 1997), P.395.
- [2] K.M. Glassgord and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **45**, 3874 (1992).
- [3] A. Wold, *Chem. Mater.* **5**, 280 (1993).
- [4] A.L. Linsebigler, G. Lu, and J.T. Yates, *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- [5] B.O. Regan, M. Gratzel, *Nature (London)* **353**, 737 (1991).
- [6] A. Fujishima and K. Honda, *Nature (London)* **238**, 37 (1972).
- [7] B.T. Holland, C.F. Blanford, and A. Stein, *Science* **281**, 538 (1998).
- [8] J.E.G.J. Wijnhoven and W.L. Vos, *Science* **281**, 802 (1998).
- [9] S. John, *Phys. Today* **44**, 32 (1991).
- [10] R.W.G. Wyckoff, *Crysal Structures Handbook*, New York: Interscience Publishing Company, 1948.
- [11] J.F. Mammone, M. Nicol, and S.K. Sharma, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 379 (1981).
- [12] P.P. Lottici, D. Bersani, M. Braghini, and A. Montenero, *J. Mater. Sci.* **28**, 177 (1993).
- [13] T. Ohaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 1661 (1980).
- [14] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, *J. Raman Spectroscopy* **7**, 321 (1978).
- [15] S.P.S. Porto, P.A. Fleury, and T.C. Daman, *Phys. Rev.* **154**, 522 (1967).
- [16] S.M. Vovk, M. Y. Tsenter, S. Bobovich, and L.M. Sharygin, *Opt. Spectroscopy* **55**, 476 (1983).
- [17] C.A. Melendres, A. Narayanasamy, V.A. Maroni, and R.W. Siegel, *J. Mater. Res.* **4**, 1246 (1989).
- [18] J.C. Parker and R.W. Siegel, *J. Mater. Res.* **5**, 1246 (1990).
- [19] J.C. Parker and R.W. Siegel, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 943 (1990).
- [20] M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, J.Q. Wu, and X.L. Ji, *Ferroelectrics* **168**, 131 (1995).
- [21] R. Bickley, T. Gonzalea-Carreno, and J. Lees, *J. Solid State Chem.* **92**, 178 (1991).
- [22] G. Deo, A.M. Turek, I.E. Wachs, T. Machej, J. Haber, N. Das, H. Eckert, and A.M. Hirt, *Appl. Catal. A* **91**, 27 (1992).
- [23] D.D. Beck and R.W. Siegel, *J. Mater. Res.* **7**, 2840 (1992).
- [24] R.J. Berry and M.R. Mueller, *Microchem. J.* **50**, 28 (1994).
- [25] X.Z. Ding, X.H. Liu, and Y.Z. He, *J. Mater. Sci. Lett.* **15**, 1789 (1996).

- [26] W.H. Ma, Z.H. Lu, and M.S. Zhang, *Appl. Phys. A* **66**, 621 (1998).
- [27] Y. Hara and M. Nicol, *Phys. Status Solidi B* **94**, 317 (1979).
- [28] U. Balachandran and N.G. Eror, *J. Solid State Chem.* **42**, 276 (1982).
- [29] R.D. Shannon, J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 391 (1965).
- [30] H. Richter, Z.P. Wang, and L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1986).
- [31] D.R. Dos Santos and I.L. Torriani, *Solid State Commun.* **85**, 307 (1993).
- [32] R.J. Nemanich, S.A. Solin, and R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **23**, 6348 (1981).
- [33] A. Tu and P.D. Persans, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1506 (1991).
- [34] I.H. Campbell, and P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [35] C.E. Bottani, C. Mantini, P. Milani, M. Manfredini, A. Stella, P. Tognini, P. Cheyssac, and R. Korman, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2409 (1996).
- [36] J. Gonzalez-Hernandez, G.H. Azarbayejani, R. Tsu, and F.H. Pollak, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1350 (1985).
- [37] C. Bruch, J.K. Krueger, H.G. Unruh, W. Krauss, B. Zimmermeier, C. Beck, and R. Hempelmann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem Phys.* **101**, 1761 (1997).
- [38] K.K. Tiong, P.M. Amirtharaj, F.H. Pollak, and D.E. Aspnes, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 122 (1984).
- [39] H. Shen and F.H. Pollak, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 692 (1984).
- [40] D. Bersani, P.P. Lottici, and X. Z. Ding, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 73 (1998).
- [41] J.F. Meng, G.T. Zou, Q.L. Cui, Y.N. Zhao, and Z.Q. Zhu, *J. Phys.: Condens. Matter.* **6**, 6543 (1994).
- [42] T. Ohsaka, S. Yamaoka, and O. Shimomura, *Solid State Commun.* **30**, 345 (1979).
- [43] M. Stavola, D.M. Krol, W. Weber, S.A. Sunshine, A. Jayaraman, G.A. Kourouklis, R.J. Cava, and E.A. Rietman, *Phys. Rev. B* **36**, 850 (1987).
- [44] X.L. Wu, G.G. Siu, S. Tong, X.N. Liu, F. Yang, S.S. Jiang, X.K. Zhang, and D. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 523 (1996).
- [45] L.P. Yue, and Y.Z. He, *Acta Phys. Sinica* **45**, 1756 (1996).
- [46] L. Grabner, S.E. Stokowski, and W.S. Brower, *Phys. Rev. B* **2**, 590 (1970).
- [47] A. Amtout, R. Leonelli, *Solid State Commun.* **84**, 349 (1992).
- [48] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, and F. Levy, *J. Appl. Phys.* **75**, 2042 (1994).
- [49] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, and F. Levy, *Solid State Commun.* **87**, 847 (1993).
- [50] L. Forss and M. Schubnell, *Appl. Phys. B* **56**, 363 (1993).

- [51] L.D. Zhang and C.M. Mo, *Nanostruct. Mater.* **6**, 831 (1995).
- [52] Y.C. Zhu, C.X. Ding, G.H. Ma, and Z.L. Du, *J. Solid State Chem.* **139**, 124 (1998).
- [53] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1993).
- [54] K.S. Zhuravlev, A.M. Gilinsky, and A.Y. Kobitsky, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2962 (1998).
- [55] Z. L. Du, W. F. Zhang, Y. B. Huang, G. H. Ma, W. Zhao, and Z. Q. Zhu, *Supramolecular Sci.* **5**, 453 (1998).
- [56] R. Rossetti, J.L. Ellison, J.M. Gibson, and L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4464 (1984).
- [57] T. Itoh, M. Furumiya, T. Ikehara, and C. Gourdon, *Solid State Commun.* **73**, 271 (1990).
- [58] W. Shockley and W.T. Read, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
- [59] R. Wang, K. Hashimoto, and A. Fujishima, *Nature (London)* **388**, 431 (1997).

结 论

(1)铁电体 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 和 PLZT 薄膜具有显著的自散焦光学效应, 其非线性折射率达 10^{-6} esu 量级, 预示了这类薄膜材料在光电子和集成光学器件方面的潜在应用;

(2)铁电体 BaTiO_3 和 Ce:BaTiO_3 薄膜呈现显著的反饱和光学吸收行为, 这种非线性吸收可以用杂质诱导的双光子吸收机制得到解释。 BaTiO_3 和 Ce:BaTiO_3 薄膜的双光子系数分别为 51.7 和 59.3 cm/GW。这些实验结果表明 BaTiO_3 和 Ce:BaTiO_3 铁电薄膜在未来研制吸收型光学器件如光开关、光调制器和光限幅器方面有重要的应用价值;

(3)纳米 SrTiO_3 在室温下呈现强的可见发光, 发光强度由纳米晶中的氧空位浓度和晶粒尺寸所决定, 发光过程表现为由于小尺寸和介电限域效应引起的高结合能和辐射寿命的自陷激子的辐射复合;

(4) Pb 的掺杂对 SrTiO_3 纳米晶的晶格动力学特性有较大的影响, 三价离子 Y^{3+} 和 La^{3+} 的掺杂使 SrTiO_3 纳米晶的二级散射强度大大减弱, 并导致一级 Raman 峰的出现和增强, 该研究支持了关于 SrTiO_3 在室温下的 Raman 谱属于二级散射过程的观点;

(5) TiO_2 纳米晶具有显著的可见发光性质, 发光谱型强烈依赖于退火处理和晶粒尺寸; 发光强度与激发光功率密度呈亚线性依赖关系, 并随着激光辐照时间而衰减, 表明 TiO_2 纳米晶的可见发光属于表面态发光;

(6)纳米晶 TiO_2 的最低频率 E_g 声子模随晶粒尺寸减小而发生蓝移和反对称展宽, 其原因是由于纳米晶的声子限制效应和非化学计量比; 在纳米晶样品中, 锐钛矿向金红石相的结构转变不同于体相材料, 转变开始温度和结束温度均低于体相材料, 并且随粒度减小移向较低的温度。

攻读博士学位期间已发表和递交的论文

1. **W.F. Zhang**, M.S. Zhang, Z. Yin, Y.Z. Gu, Z.L. Du, and B.L. Yu, Large third-order optical nonlinearity in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ thin films by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 902 (1999).
2. **W.F. Zhang**, Y.B. Huang, M.S. Zhang, and Z.G. Liu, Nonlinear optical absorption in undoped and cerium-doped BaTiO_3 thin films using Z-scan technique, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1003 (2000).
3. **W.F. Zhang**, Z. Yin, M.S. Zhang, Z.L. Du, and W.C. Chen, Roles of defects and grain sizes in photoluminescence of nanocrystalline SrTiO_3 , *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 5655 (1999).
4. **W.F. Zhang**, Z. Yin, and M.S. Zhang, Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate, *Appl. Phys. A* **70**, (2000).
5. **W.F. Zhang**, M.S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen, Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals, *Appl. Phys. B* **70**, (2000).
6. **W.F. Zhang**, Z. Yin, M.S. Zhang, and J.L. Fang, Spectroscopic characterization of $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ nanocrystals prepared by a stearic acid gel process, *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 813 (1999).
7. **W.F. Zhang**, X.T. Zhang, Z. Yin, M.S. Zhang, G.H. Ma, and Z.L. Du, Blue-light emission from nanocrystalline $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$, *Chin. Phys. Lett.* **15**, 758 (1998).
8. **W.F. Zhang**, Y.B. Huang, and M.S. Zhang, Optical properties ferroelectric $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ thin films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* (in proof).
9. **W.F. Zhang**, Y.B. Huang, Z.Q. Zhu, M.S. Zhang, and Z. Yin, Electron spin resonance study on spiropyran Langmuir-Blodgett films, *J. Mater. Sci. Lett.* (in press).
10. **W.F. Zhang**, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen, Raman scattering study on anatase TiO_2 nanocrystals, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (in press).
11. **张伟风**, 郭虹, 马国宏, 黄亚彬, 杜祖亮, 聚乙烯基吡啶-花生酸有序复合膜的光电性质研究, *高等学校化学学报* **20**, 515 (1999).
12. **张伟风**, 张兴堂, 郭虹, 方江邻, 张明生, 量子顺电体 $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ 纳米晶的制备与谱学表征, *高等学校化学学报* **20**, 515 (1999).
13. J. Yu, **W.F. Zhang**, Q. Chen, and M.S. Zhang, Photoluminescence of two-phase coexisted nonstoichiometric barium titanate by low temperature hydrothermal process, *南京大学学报*, **35**, 126 (1999).

14. M.S. Zhang, **W.F. Zhang**, J. Yu, Z. Yin, and Q. Chen, Photoluminescence and micro-structures of nanophase perovskites strontium titanate and barium titanate, *Proceeding of 2nd Yeungnam Univ.-Nanjing Univ. workshop on ferroelectric and electronic materials*, Yeungnam Univ., Korea, 1998.
15. M.S. Zhang, J. Yu, **W.F. Zhang**, Z. Yin, and W.C. Chen, Microstructures and photoluminescence in nanocrystalline barium titanate, *Proc. of Materials Research Society*, April 12-17, 1998, San Francisco, USA.
16. Z. L. Du, **W. F. Zhang**, Y. B. Huang, G. H. Ma, W. Zhao, and Z. Q. Zhu, Medium confined effect of the composite semiconductor nanocluster, *Supramolecular Sci.* 5, 453 (1998).
17. Y.B. Huang, X.H. Yu, **W.F. Zhang**, and Y.J. Mo, Study of Cr^{6+} in water by surface enhanced Raman scattering, *Chin. Phys. Lett.* 14, 705 (1997).
18. Z.L. Du, G.H. Ma, X.T. Zhang, **W.F. Zhang**, Y.B. Huang, The optoelectronic properties of C_{60} and CdS nanoparticles, *Proc. of the 2nd Asian Symposium on Organized Molecular Films for Electronics and Photonics*, November 1-4, 1998, Beijing, China, p.269.
19. **W.F. Zhang**, M.S. Zhang, and Z. Yin, Lattice dynamics study of doped SrTiO_3 nanocrystals, *Phys. Stat. Sol. (a)* (submitted).
20. **W.F. Zhang**, M.S. Zhang, and Z. Yin, Two-photon absorption due to defects or impurities in BaTiO_3 nanocrystals using Z-scan, *Chem. Phys. Lett.* (submitted).

致 谢

本论文是在导师张明生教授的精心指导下完成的。张先生渊博的学识、敏锐的物理思想、严谨的治学风范和对学生严格要求的为师之道，在我的脑海里留下了深刻的印象，并将使我受益终生。三年来的从师学习，极大的拓展了我的知识面，使我学到了许多崭新的科研方法，提高了我独立开展工作的能力。尤其让我难忘的是张先生在百忙中给我字斟句酌地修改英文论文，使我的英文水平、写作水平特别是分析与解决问题的能力都得到了极大的提高。在此，谨向倾心指导和培养我成长的张明生教授表示诚挚的感谢和崇高的敬意。

衷心感谢物理系尹真教授对我的指导、帮助和关心。

感谢物理系刘治国教授在 PLD 制备薄膜方面给予的指导和帮助。

感谢物理系和分析中心的领导、有关老师在我三年攻读博士期间给予的指点和关照，感谢物理系焦洪震、孙 瑛、夏世荣等老师和分析中心陈强工程师的帮助和关心，也感谢我同窗学习的殷 江、吕 品、张 建、陈小兵、万贤纲等博士研究生和于 剑、陈 侃、何云龙、聂鹏飞、邓 昱等硕士研究生给予的协助和关心。

感谢河南大学的莫育俊教授、符瑞生教授、黄亚彬教授、杜祖亮教授、余保龙教授、张治军教授、顾玉宗副教授、祝迎春副教授和马国宏博士给予的支持、帮助和关心。

最后，衷心感谢我的父母和家人，他们的无私关爱和鼓励，使我能够安心于学业，不断克服学习和生活上的困难，最后顺利完成论文工作。

作者：张伟风

2000 年 3 月 18 日于南苑