

# 纳米固体材料的微 观结构

# 主要内容

---

- 拉曼光谱
- 电子自旋共振的研究
  - 基本概念
  - 电子自旋共振研究纳米材料的实验结果
- 纳米材料结构中的缺陷
  - 位错
  - 三叉晶界
  - 空位、空位团和孔洞
- 康普顿轮廓法
  - 康普顿轮廓与电子动量密度分布的关系
  - 实验装置和数据处理
  - 纳米材料的康普顿轮廓

## 8.9 拉曼光谱

当光照射到物质上时会发生非弹性散射，散射光中除有与激发光波长相同的弹性成分(瑞利散射)外，还有比激发光波长的和短的成分，后一现象统称为拉曼(Ramm)效应。由分子振动、固体中的光学声子等元激发与激发光相互作用产生的非弹性散射称为拉曼散射。拉曼散射与晶体的晶格振动密切相关，只有对一定的晶格振动模式才能引起拉曼散射。因此用拉曼散射谱可以研究固体中的各种元激发的状态。

可以通过分析纳米材料和粗晶材料拉曼光谱的差别来研究纳米材料的结构和键态特征。

下面我们以纳米 $\text{TiO}_2$ 作为例子详细地叙述一下拉曼光谱在研究纳米材料结构上的应用。

# 金红石结构的拉曼振动

金红石属于四方晶系，每个晶胞中含有两个 $\text{TiO}_2$ 分子，属于空间群 $D_{4h}^{14}$ 。共有18种振动自由度，除了声学模和非拉曼活性模外，中心对称晶格振动模式 $A_{1g}$ ， $B_{1g}$ ， $B_{2g}$ ， $E_g$ 属于拉曼活性振动模。它们能引起一级拉曼散射。这些活性模的振动频率列于表8.6。

表 8.6 常规多晶和单晶  $\text{TiO}_2$  (金红石) 的拉曼活性模的频率 ( $\nu$ )

| 多晶 $\nu(\text{cm}^{-1})$ | 单晶 $\nu(\text{cm}^{-1})$ | 振动模式     |
|--------------------------|--------------------------|----------|
| 143( <i>w</i> )          | 143                      | $B_{1g}$ |
| 244( <i>m</i> )          | 235                      | 多声子过程    |
| 440( <i>s</i> )          | 447                      | $E_g$    |
| 610( <i>s</i> )          | 612                      | $A_{1g}$ |
| 825( <i>vw</i> )         | 826                      | $B_{2g}$ |

表中：*s*，*vs*，*w*，*m*，*vw* 分别表示振动模式的强弱，即拉曼谱线为强、很强、弱、中强、很弱。

应当指出的是，拉曼谱上的拉曼位移为元激发，例如声子的能量，它与相应的晶格振动频率相同。

## 锐钛矿的拉曼振动模式

锐钛矿属于空间群  $D_{4h}^{19} (I4_1/amd)$  每个晶胞中含有两个  $TiO_2$

表 8.7<sup>[19]</sup> 常规多晶和单晶  $TiO_2$  (锐钛矿) 拉曼活性振动模式的频率  $\nu$

| 多晶 $\nu(\text{cm}^{-1})$ | 单晶 $\nu(\text{cm}^{-1})$ | 振动模式     |
|--------------------------|--------------------------|----------|
| 143( <i>vs</i> )         | 144( <i>vs</i> )         | $E_g$    |
| 196( <i>w</i> )          | 197( <i>w</i> )          | $E_g$    |
| 326( <i>vw</i> )         | 316( <i>w</i> )          | 一级声子     |
| 392( <i>m</i> )          | 400( <i>m</i> )          | $B_{1g}$ |
| 510( <i>m</i> )          | 515( <i>mw</i> )         | $B_{2g}$ |
| 633( <i>m</i> )          | 640( <i>m</i> )          | $E_g$    |
| 798( <i>vw</i> )         | 796( <i>w</i> )          | 二级声子     |

## 2块体的拉曼谱.

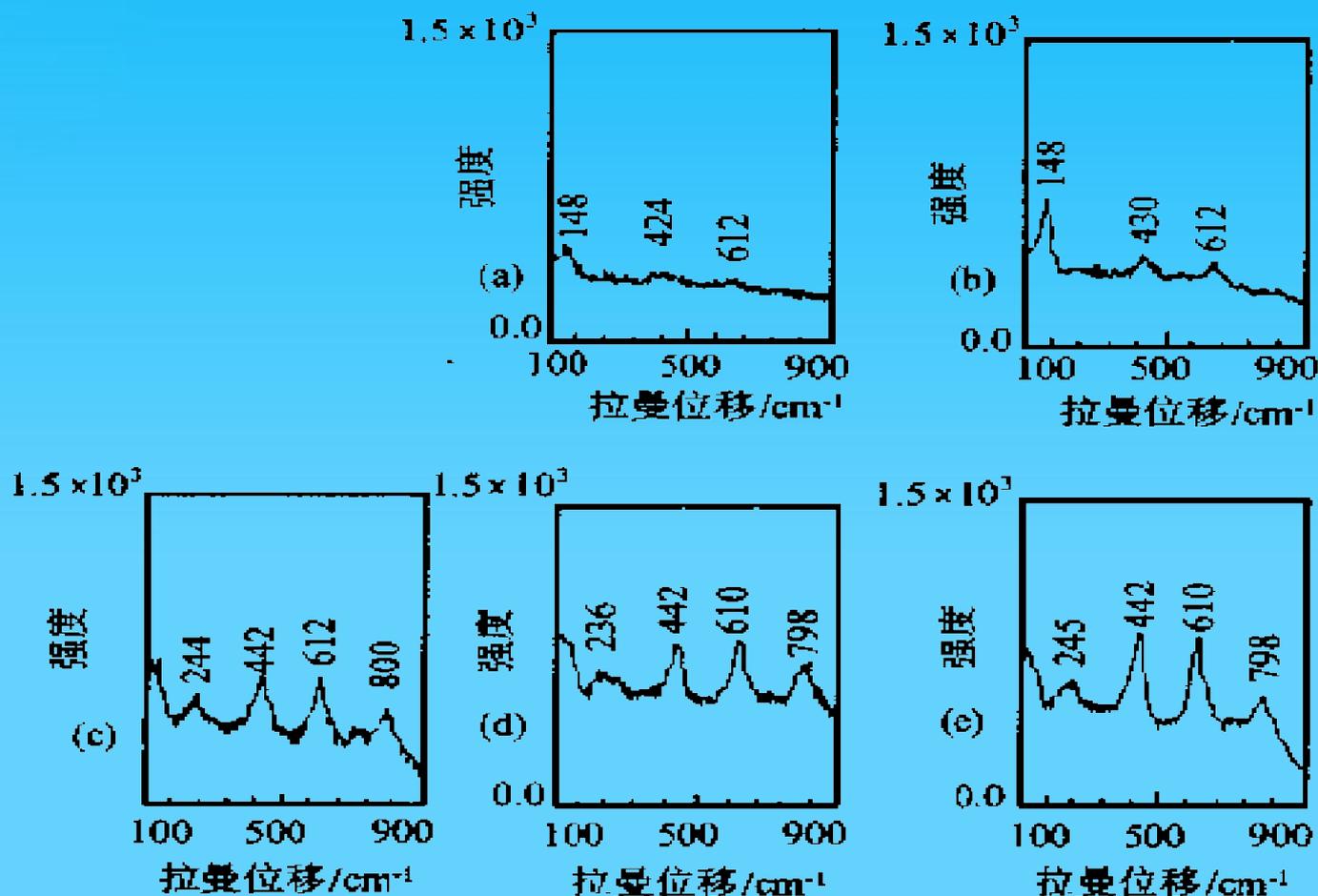


图 8.26 纳米 TiO<sub>2</sub> 样品分别经(a)623K;(b)773K;  
(c)1073K;(d)1173K;(e)1273K 烧结后的拉曼谱图<sup>[17]</sup>.

关于纳米TiO<sub>2</sub>与常规TiO<sub>2</sub>在拉曼谱上表现的差异有两种解释：一是颗粒度的影响；二是氧缺位的影响。Parker认为，氧缺位是影响纳米TiO<sub>2</sub>拉曼谱的根本原因。他们首先将样品在Ar气中经过不同温度烧结，晶粒度变长，对应的拉曼谱线不发生任何移动。而在氧气中进行烧结，谱线明显移动。其次，他们还在10<sup>-4</sup>Pa的真空炉中烧结样品，使TiO<sub>2</sub>→TiO<sub>2-x</sub>，这是可以看到拉曼谱线像开始位置移动，从这两个实验事实可以看到：TiO<sub>2</sub>拉曼线与晶粒度无关，氧缺位是引起TiO<sub>2</sub>拉曼线移的主要原因。

当纳米材料颗粒尺寸减小到某一临界尺寸其界面组元所占的体积百分数与颗粒组元相比拟时，界面对拉曼谱的贡献会导致新的拉曼峰出现。

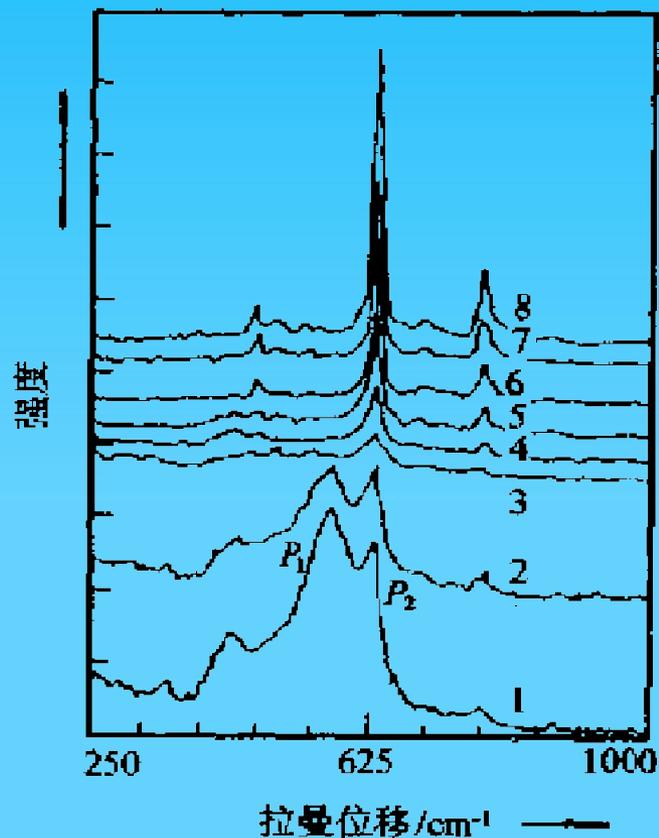


图8.27 不同热处理的纳米SnO<sub>2</sub>块体和粗晶试样的拉曼谱曲线。1~7为纳米试样，1—未热处理；2—473K/873h；3—673K/6h；4—873K /6h；5—1073K/6h；6—1323K/6h；7—1623K /6h；8—粗晶未处理试样。

# 8.10 电子自旋共振的研究

发生塞曼分裂，如果  
塞曼频率满足

量跃  
诱导

态，这就是电子自旋共振(ESR)。由于在热平衡下，

对交  
频率

通常在微波波段。

电子  
料的  
之间  
介绍

一下ESR谱诸参数的基本概念和物理意义。

# 基本概念

(1)磁矩， $g$  因子:电子自旋磁矩 $\mu_s = 2\beta S$ ，轨道磁矩 $\mu_l = \beta L$ ， $\beta$ 是玻尔磁子， $S$ 是电子自旋角动量算符， $L$ 是轨道角动量。 $g$  因子是磁矩与角动量的比，单位用无量纲的玻尔磁子表示。一般来说， $g$ 因子直接反映了被测量子对象所包含的自由电子或者未成键电子的状态。对一个复杂的体系，通常实验上测得的 $g$ 因子是一个平均值，它是多个 $g$ 因子的张量叠加，因此实验上通常经过线形的分析把一个复杂的ESR信号分解为若干个信号，每一个信号将对应一个特定的 $g$ 因子，以便对一个复杂体系的微结构进行了解。从 $g$ 因子的变化也可以来理解纳米微粒或纳米材料结构的特征。

(2)自旋哈密顿量 $H$ : 自旋哈密顿量决定了ESR信号的强弱。



## 8.10.2 电子自旋共振研究纳米材料的实验结果

纳米非晶氮化硅键结构的ESR研究结果如下：电子自旋共振对未成键价电子十分敏感，悬键即为存在未成键电子的结构，因而利用ESR谱可以清楚地了解悬键的结构。一般认为，如果存在单一类型的悬键，ESR信号是对称的。如果出现不对称时，可以肯定存在几种类型的悬键结构，是这几种ESR信号的叠加。

对常规晶态 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的ESR信号如图8.28所示。

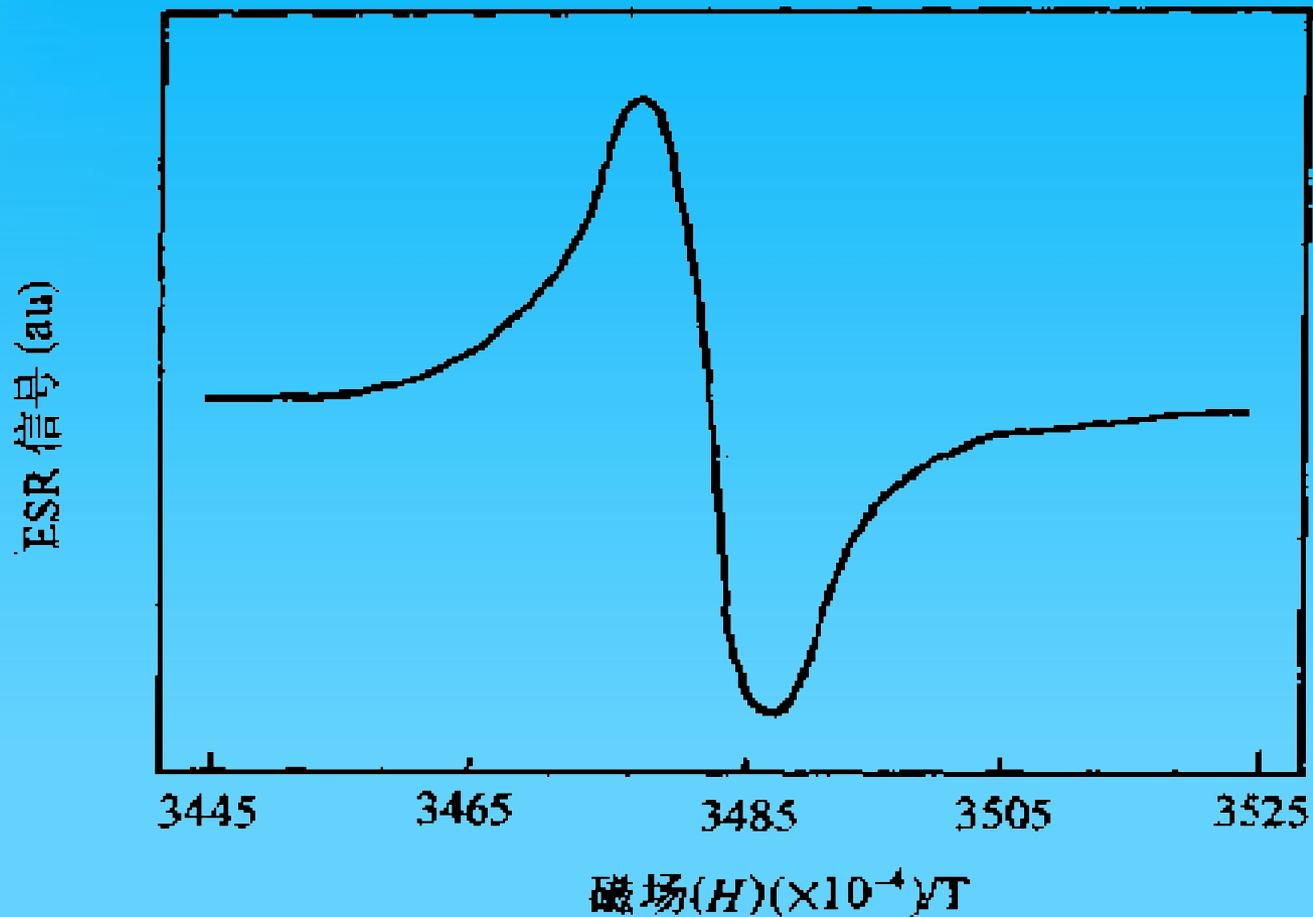


图 8.28 常规  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的 ESR 谱.

由图可看出，ESR信号对称。g因子测量结果平均值为2.00

图 8.29 给出了纳米非晶氮化硅块体在不同退火温度下的 ESR 曲线。由图可知 ESR 信号 1—8 均表现为非对称，随退火温度的提高，对称性有所改善。

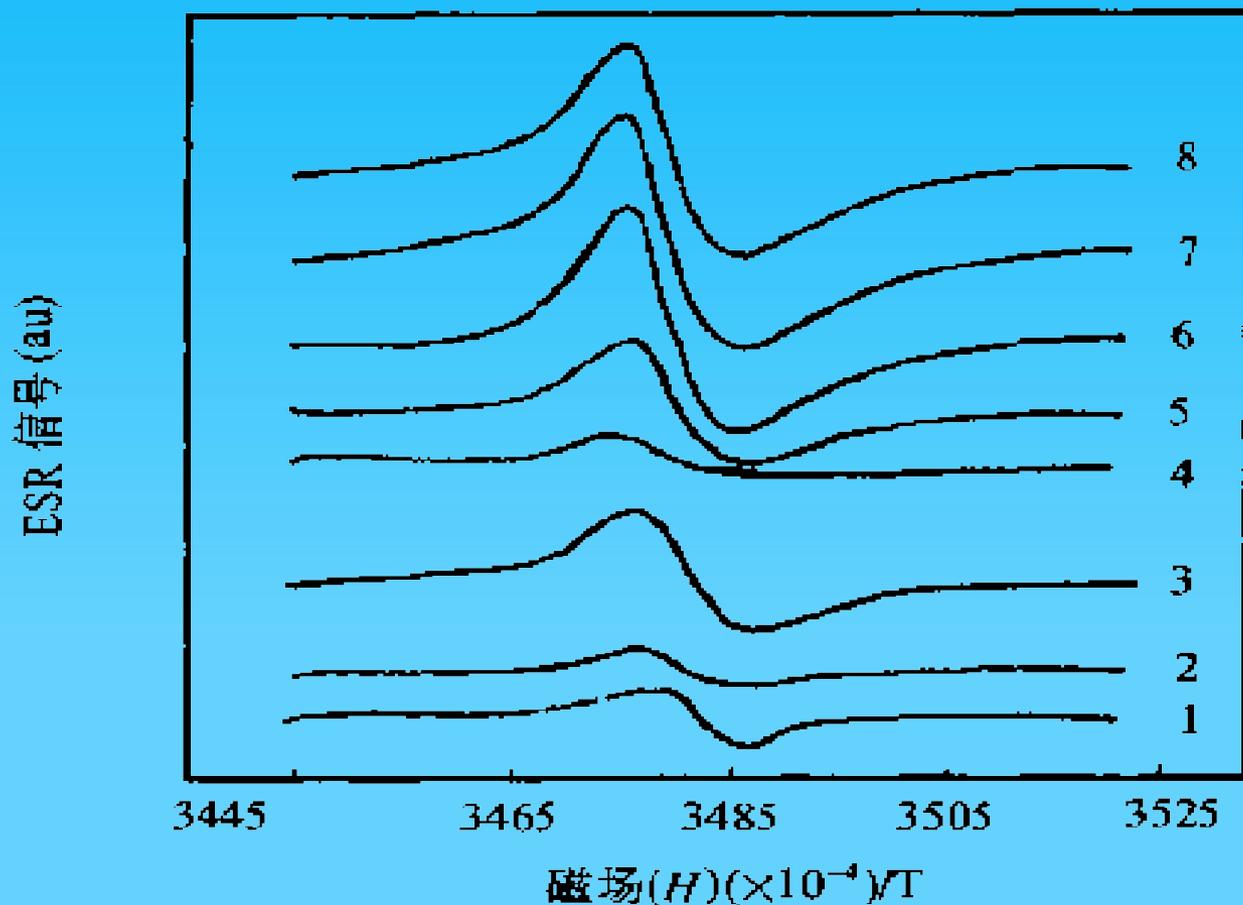


图 8.29 纳米非晶氮化硅块体经不同温度热处理以后所测的 ESR 谱<sup>[32]</sup>. 曲线 1~8 分别对应热处理温度 RT, 473K, 673K, 873K, 1073K, 1273K, 1473K, 1573K.

**g**因子

子

的变化。随热处理温度的提高，**g**因子下降。当退火温度低于1300℃时 $g > 2.003$ 。图8.31示出不同退火温度纳米非晶氮化硅未成键电子自旋浓度随退火温度的变化。当温度 $T_a < 1073K$ 时。自旋浓度随退火温度升高而下降，高于1073K退火时，随退火温度升高自旋浓度又有所回升。

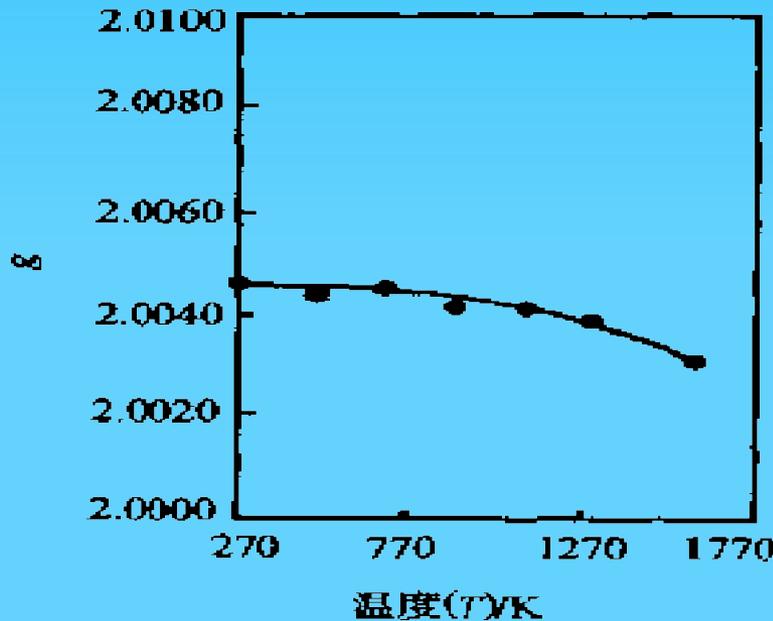


图 8.30 不同温度退火纳米非晶氮化硅的 **g** 因子变化<sup>[32]</sup>。

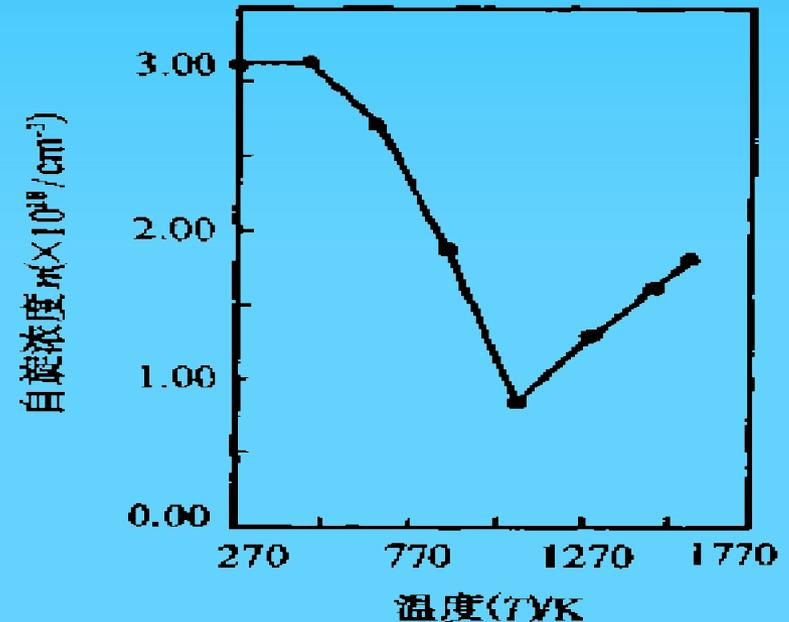


图 8.31 不同温度热处理纳米非晶氮化硅的电子自旋浓度与温度关系。

当制备块体样品的压很小时（150MPa），界面经受的畸变不大，随压力提高，界面畸变增大而形成更多的悬键，使得未成键电子自旋浓度和 $g$ 值变大。在界面畸变过程中形成以部分Si—Si<sub>3</sub>悬键，从而导致ESR信号变的更加不对称及 $g$ 的上升。这就解释了为什么在图中压力压制而成的样品的信号的非对称性略大于径150MPa压力压制而成的样品的ESR信号。

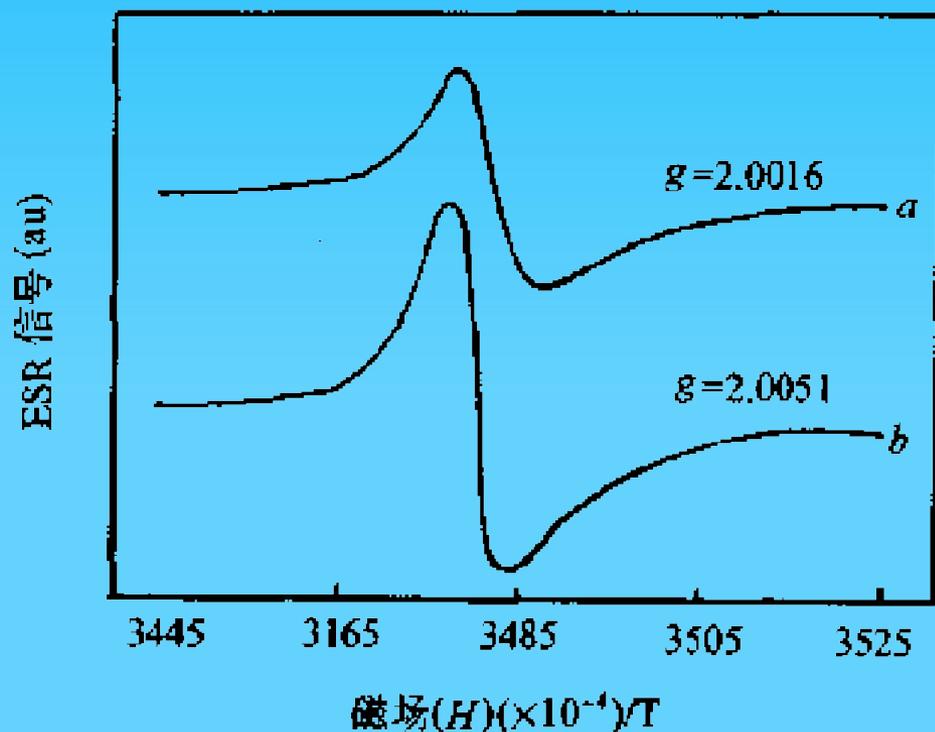


图 8.32 不同压力压制的纳米非晶氮化硅样品的 ESR 谱。  
曲线 a——150MPa; 曲线 b——1.15GPa.

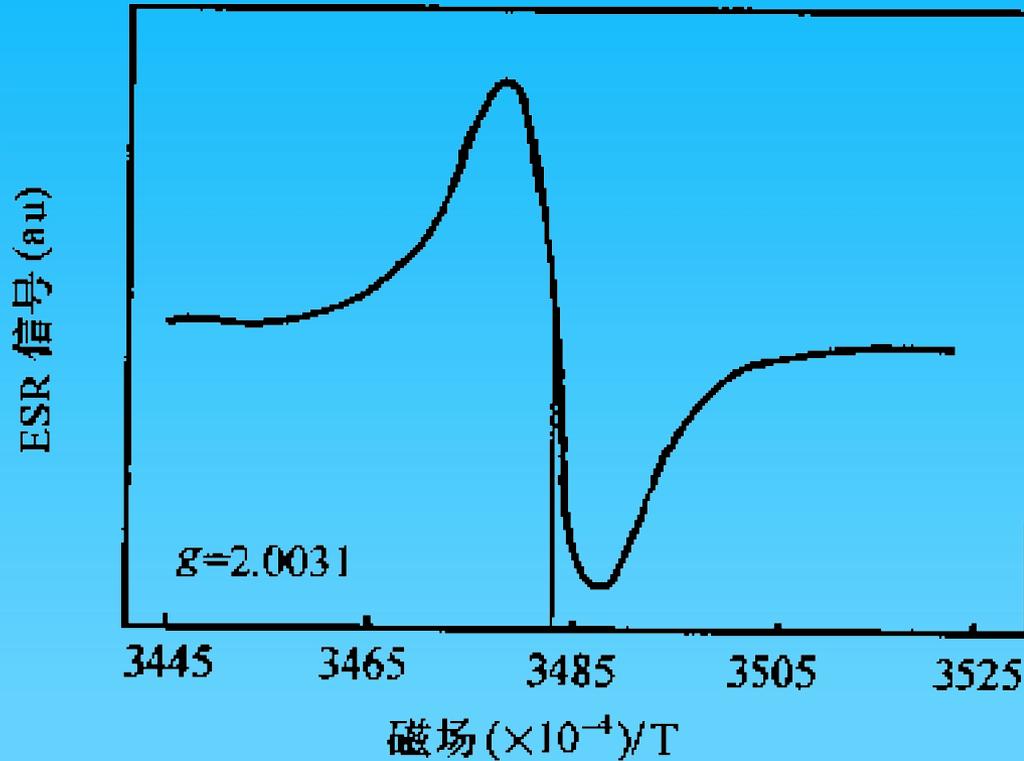


图 8.33 纳米非晶氮化硅样品在 1400℃，  
1 atm N<sub>2</sub> 下烧结 4h 后的 ESR 谱。

由上述分析可以得出：（1）纳米非晶氮化硅悬键数量很大，比微米级氮化硅高 2~3 个数量级。

（2）纳米非晶氮化硅存在几种类型的悬键，在热处理过程中以不同形式结合、分解，最后只存在稳定的 Si-SiN<sub>3</sub>。

## 8.11 纳米材料结构中的缺陷

缺陷是指实际晶体结构中和理想的点阵结构发生偏差的区域。按照缺陷在空间分布的情况，晶体中的缺陷可以分为以下三类。

(1)点缺陷：包括空位、溶质原子（替代式和间隙式）和杂质原子等。

(2)线缺陷：位错是这一缺陷类型的主要代表。按照位错性质划分，位错可分为刃型，螺型和混合型。

(3)面缺陷：包括层错，相界、晶界、孪晶面等。

## 8.11.1 位错

20世纪90年代有不少人用高分辨电镜分别在纳米Pd中已经观察到了位错、孪晶、位错网络等。这就在实验上以无可争辩的实验事实揭示了纳米晶内存在位错、孪晶等缺陷，图8.34示出了纳米Pd晶体中的位错和孪晶的高分辨像。

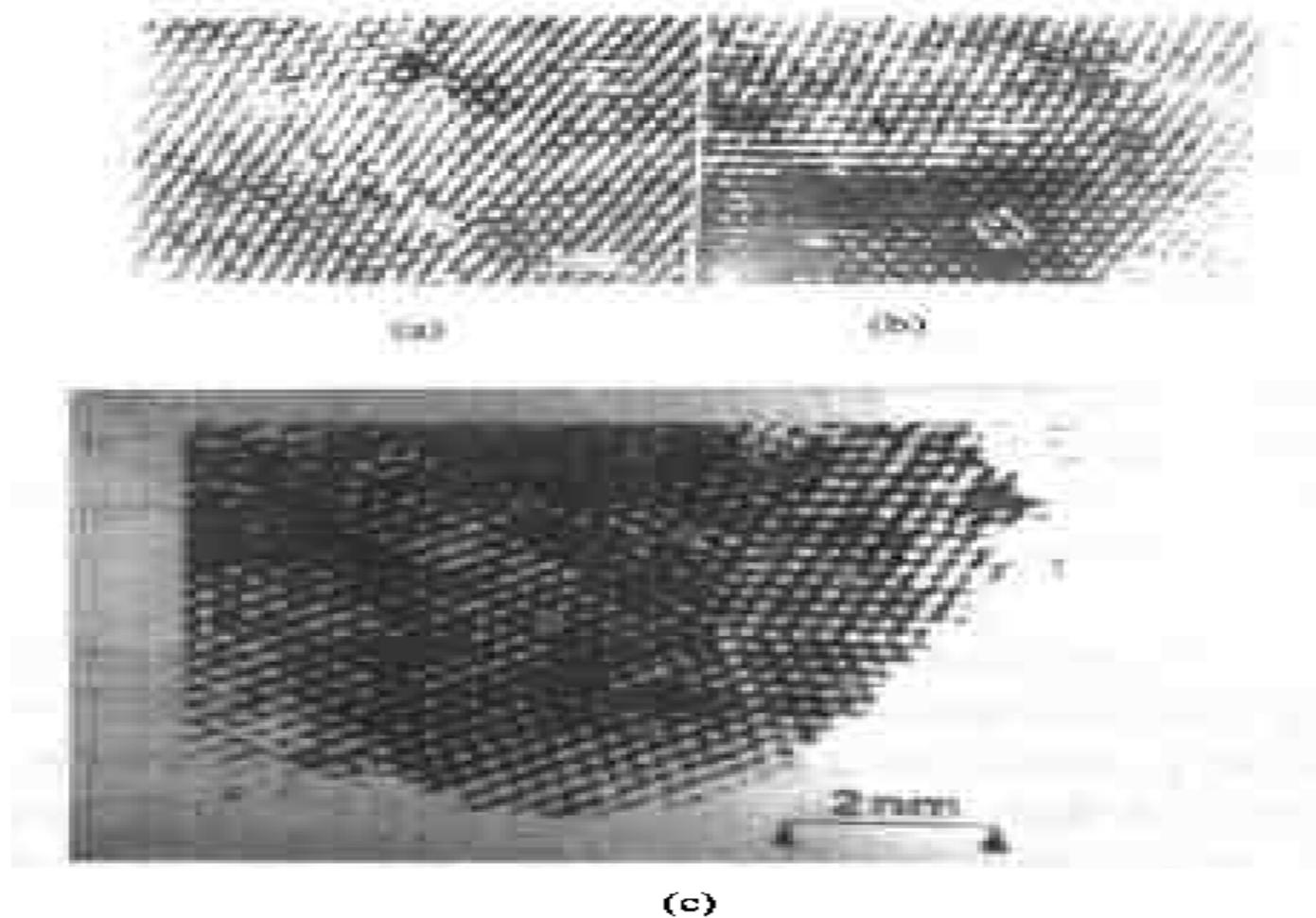


图 8.34 纳米晶 Pd 中的缺陷的高分辨像。  
(a)低角度晶界中的位错像,如“1”所示;  
(b)晶粒内位错像,如“1”所示;  
(c)晶粒内的五重孪晶。

纳米材料中晶粒尺寸对位错组态有影响，俄罗斯科学院Gryaznov等率先从理论上分析了纳米材料的小尺寸效应对晶粒内位错组态的影响。对多种金属的纳米晶体位错组态发生突变的临界尺寸进行了计算。他们的主要观点是与纳米晶体的其他性能一样，当晶粒尺寸减小达到某个特征尺度时性能就会发生突变。

他们通过计算给出了纳米金属Cu, Al, Ni和 $\alpha$ -Fe块体的特征长度，如表8.8所列。由表中可看出同一种材料，粒子的形状不同使得位错稳定的特征长度不同。

表 8.8 具有滑移界面的金属纳米晶体的位错稳定的特征长度和  $G, b, \sigma_p$

|                               | Cu    | Al    | Ni    | $\alpha$ -Fe |
|-------------------------------|-------|-------|-------|--------------|
| $G$ (GPa)                     | 33    | 28    | 95    | 85           |
| $b$ (nm)                      | 0.256 | 0.286 | 0.249 | 0.245        |
| $\sigma_p$ , ( $10^{-2}$ GPa) | 1.67  | 6.56  | 8.7   | 45.5         |
| $L$ (nm), 球形粒子                | 38    | 18    | 16    | 3            |
| $L$ (nm), 圆柱形粒子               | 24    | 11    | 10    | 2            |



为了分析在纳米微晶块体试样中滑移位错稳定性问题，他引入了两个表征位错稳定性的参数：一是位错稳定时的相对体积 $\Delta$ ， $\Delta = V_e/V$ ，这里 $V$ 为一个颗粒的总体积， $V_e$ 为在此晶粒中位错稳定存在的体积。另一个参数就是上述的特征长度 $L$ ，又称位错稳定的特征常数，晶粒尺寸小于它，位错则不稳定。对于 $\Delta$ 和 $L$ 与纳米微晶块体特征参数的关系。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/147145036103006061>