

形状对超细微粒表面声子吸收的影响*

李若林 李增发 张光寅

(南开大学物理系, 天津, 300071)

杨 正

(兰州大学磁性材料研究所, 甘肃, 兰州, 730000)

通过对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 球状和园柱状超细微粒的红外透射光谱测量, 发现形状不同导致表面声子吸收的明显差异, 并对实验结果进行了讨论和分析。

关键词: 柱状微粒, 表面声子, 红外光谱。

1 引 言

近年来, 超细微粒光学特性的理论和实验引起了密切注意^[1,2]. Ruppin 等^[3]从理论角度研究了不同形状微粒的表面声子吸收后指出: 对于立方结构的双原子离子晶体的微粒, 球状微粒只存在一个表面声子模或 Fröhlich 模吸收, 其频率 ω_F 可由下式^[3]给出:

$$\varepsilon(\omega_F) = -2\varepsilon_m, \quad (1)$$

式中 $\varepsilon(\omega)$ 是微粒的介电函数(通常取微粒材料在块体单晶时的表达式), ε_m 为微粒周围介质的介电常数. 而对于细长园柱状微粒, 当入射光的电场矢量 E 平行于柱轴方向时, 不存在表面声子吸收, 只存在体膜(ω_{TO})吸收, 当 E 垂直于柱轴方向时, 表面模吸收的频率为^[3]

$$\varepsilon(\omega_F) = -\varepsilon_m. \quad (2)$$

目前对球状微粒的表面声子特性的认识比较一致, 而对其它形状微粒的表面声子吸收的报道还较少, 微粒形状对表面声子模吸收的影响尚缺少有力的实验事实. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶为单轴晶体, 属三角晶系(空间群 D_{3d}^6), 由于它的各向异性, 我们预期形状上的差异会对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒的表面声子特性产生明显的影响. 本工作制备了规则的球状和园柱状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒, 分别测量了两种形状微粒的中红外和远红外透射光谱, 观察到不同形状对表面声子吸收的影响, 并用长回转椭球近似园柱状微粒, 对实验结果进行了分析和讨论。

2 实 验

2.1 样品分析

本文 1989 年 11 月 1 日收到。

* 国家教委博士点基金资助课题。

我们使用的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒是通过三价铁盐的强迫水解制备的, 图 1, 2 分别为球状和园柱状微粒的透射电镜照片. 由图 1 可看出球状微粒的大小较均匀, 十分接近理想球状. 图 2 的微粒基本上是严格的园柱状, 棱角分明, 但园柱的长短和粗细很不均匀. 由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶的 a, b 两个晶轴方向是等价的, 可以认为园柱的长轴方向为晶轴 c 的方向. 我们对这两种形状的微粒样品均作了 X 射线衍射谱分析, 证实其确为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结构 (X 射线卡片 24-72).

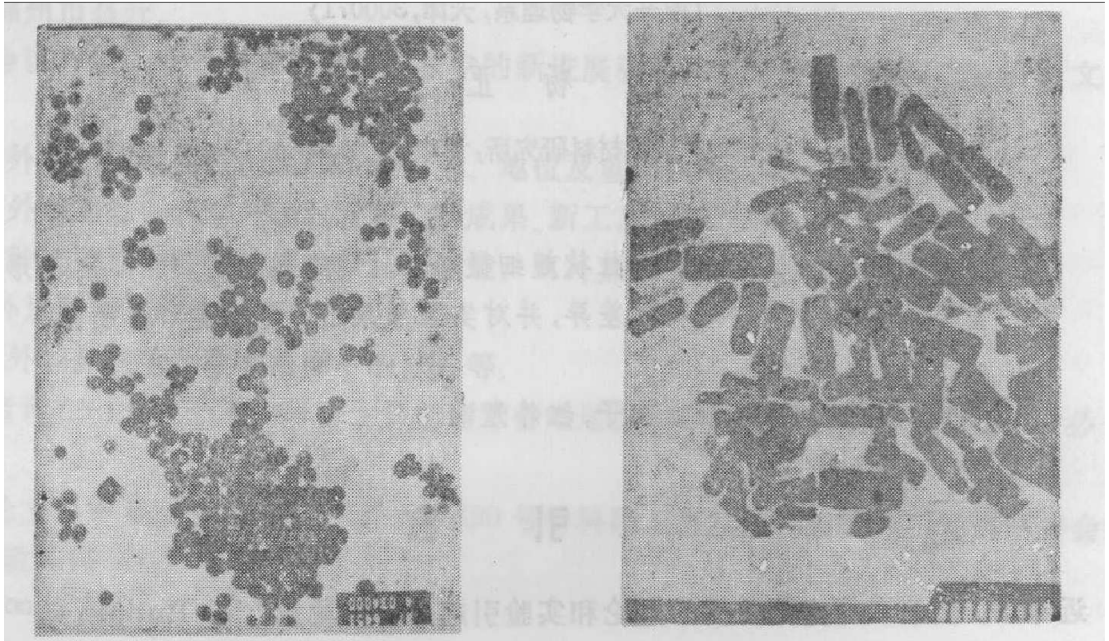


图 1 放大 34000 倍的球状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超微粒透射电镜照片

Fig. 1 The enlarged TEM micrograph of small $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spherical particles ($\times 34000$)

图 2 放大 30000 倍的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 园柱状超微粒透射电镜照片

Fig. 2 The enlarged TEM micrograph of small $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cylindric particles ($\times 30000$)

2.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细微粒红外透射谱测量

所有光谱测量均在室温下用 Nicolet 170 SX FTIR 光谱仪进行. 中红外和远红外区的分辨率均为 8cm^{-1} , 扫描次数分别为 100 和 200 次. 在透射谱测量中, 中红外谱采用 KBr ($\epsilon_m = 2.36$) 压片法, 远红外谱采用石蜡糊 ($\epsilon_m = 1.96$) 法. 全部结果均经重复测量, 有较好的重复性.

3 实验结果

文献[4]给出了室温下单晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的介电色散关系和红外晶格振动结果, 对于 $E // C$, 横光学模频率为 $\omega_{\text{TO}} = 299$ 和 526cm^{-1} ; 对于 $E \perp C$, 横光学模频率为 $\omega_{\text{TO}} = 227, 286, 437$ 和 524cm^{-1} .

图 3, 4 分别给出了我们测得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细微粒的 KBr 压片法中红外透射谱和石蜡糊法远红外透射谱. 图 3 中球状微粒的表面声子吸收出现在 575 和 483cm^{-1} . 而柱状微粒对应于球状微粒 575cm^{-1} 处的表面模吸收分裂为 580 和 547cm^{-1} 两个吸收峰, 而 483cm^{-1}

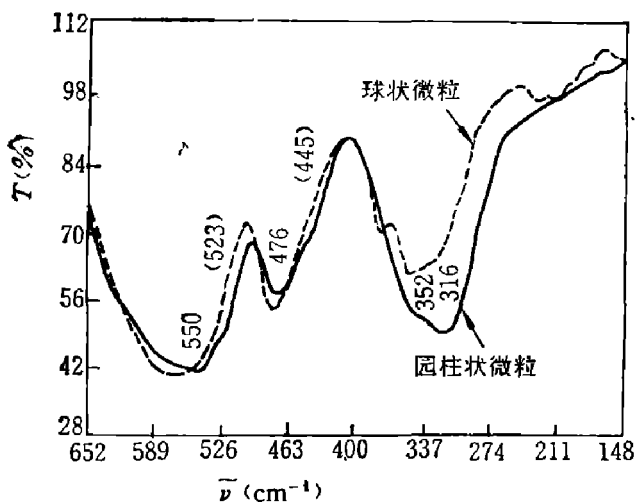


图3 α - Fe_2O_3 超微粒的 KBr 压片中红外透射谱

Fig. 3 The mid-infrared transmission spectrum of small α - Fe_2O_3 particles by KBr pellet method

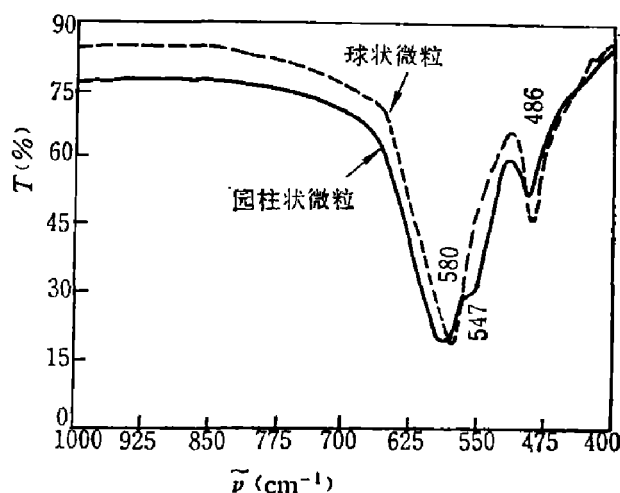


图4 α - Fe_2O_3 超微粒的石蜡糊远红外透射谱

Fig. 4 The far-infrared transmission spectrum of small α - Fe_2O_3 particles by paraffin nujol method

表面声子吸收却几乎没有变化。另外,对于两种形状的微粒,均未在中红外透射谱中观察到体模(ω_{TO})吸收。从图4可以看出,球状微粒的表面吸收出现在574, 478, 380, 351和233 cm^{-1} ,而圆柱状微粒在560和330 cm^{-1} 附近分别存在两个展宽的吸收带,在476 cm^{-1} 处存在吸收峰,在523和445 cm^{-1} 附近也有弱吸收迹象。由560和330 cm^{-1} 附近的两个吸收带的线型可以断定它们不是单峰吸收,而是两个(或更多)吸收峰的交叠。构成 $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ 吸收带的两个主要吸收峰位于580和550 cm^{-1} 处,而构成 $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$ 吸收带的两个主要吸收峰位于352和316 cm^{-1} 处,这些峰的位置均由微分谱读出。另外,523和445 cm^{-1} 附近的弱吸收为体模吸收。

这样,同球状微粒相比,除了在500 cm^{-1} 以上区域的表面模吸收变化外,柱状微粒在380 cm^{-1} 处无表面声子吸收,在316 cm^{-1} 处出现一新吸收峰,而351 cm^{-1} 处的吸收变弱,并且有体模处的弱吸收迹象。

4 讨 论

对于柱状微粒的表面声子吸收,文献[3]只对无限长圆柱的情况给出解析解,当电场矢量方向垂直于柱轴时,所激发的表面模吸收频率由式(2)决定。但由图2可看出我们采用的圆柱微粒的柱长与横截面半径之比约为3:4,不宜采用无限长圆柱近似。所以,我们采用长回转椭球近似圆柱状微粒(如图5)对实验结果进行讨论。按常规假定声子谱不依赖于磁序^[5,6]。

实验过程中 α - Fe_2O_3 超细微粒是无规地分布在周围介质(KBr或石蜡糊)中的,各微粒的3个晶轴(a, b, c)相对任意给定的坐标是随机取向的。由于我们只关心表面声子吸收的频率位置而不管吸收的强弱,所以可以任取一圆柱微粒进行讨论。如图5所示,选坐标系的3

个轴向(x, y, z)分别与所讨论的微粒的3个晶轴(a, b, c)重合,入射光的电场矢量 \mathbf{E} 总可以分解为平行于 c 轴的分量 E^{\parallel} 和垂直于 c 轴的分量 E^{\perp} ,在采用长回转椭球来近似柱状微粒时,只要讨论 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ 和 $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ 两种情况即可.类似于立方结构离子微粒的情况,当 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ 时,表面模吸收频率可由

$$\epsilon_{\omega}^{\parallel} = \left(1 - \frac{1}{N_1}\right) \epsilon_m \quad (3)$$

或

$$\epsilon_{\omega}^{\parallel} + \sum_{j=1}^2 \frac{4\pi\rho_j\omega_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 + i\nu_j\omega} = \left(1 - \frac{1}{N_1}\right) \epsilon_m \quad (4)$$

给出^[7],同理, $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ 时的表面模位置由

$$\epsilon_{\omega}^{\perp} + \sum_{j=1}^4 \frac{4\pi\rho_j\omega_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 + i\nu_j\omega} = \left(1 - \frac{1}{N_2}\right) \epsilon_m \quad (5)$$

给出.这里 $\epsilon_{\omega}^{\parallel}$ 为 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ 时 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶的介电函数, $\epsilon_{\omega}^{\parallel}$ 和 $\epsilon_{\omega}^{\perp}$ 分别为 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ 和 $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ 时 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的高频介电常数, ρ_j 为阻尼因子, ω_{Tj} 为横光学频率, $4\pi\rho_j$ 为振子强度, N_1 和 N_2 分别为长回转椭球 c 方向和 $a(=b)$ 方向上的退极化因子,并有

$$N_1 = \frac{1-e^2}{2e^3} \left(\ln \frac{1+e}{1-e} - 2e \right), \quad (6)$$

$$N_2 = N_3 = \frac{(1-N_1)}{2}. \quad (7)$$

式(6), (7)中 $e = \sqrt{1-b^2/c^2}$ 为椭球离心率, c, b 分别为长回转椭球的长轴和短轴.在式(4), (5)的左边代入 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶的经典振子结果^[4].

式(4), (5)共应给出六个表面声子模频率解,因为微粒的三个晶轴对选定的坐标系是任意取向的,这六个表面模吸收都应在光谱上观察到.由图2可知长回转椭球近似下的长,短

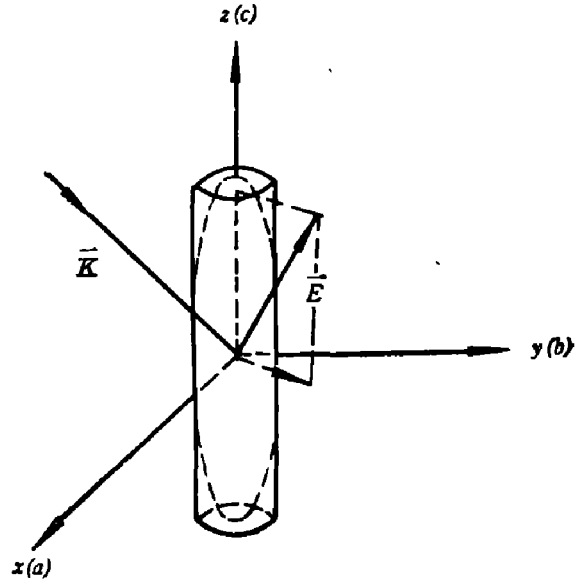


图5 用长回转椭球近似外场中的柱状微粒示意图(\mathbf{k} 为入射光方向, \mathbf{E} 为电场矢量)

Fig. 5 Schematic diagram of the approximation of cylindric particles inside an electric field by a prolate ellipsoid (\mathbf{k} is the wave vector of the incident light, \mathbf{E} is the electric vector of the light)

表1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 柱状超微粒的表面模吸收频率计算值

Table 1 The calculated values of frequencies of surface mode absorptions for the cylindric $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ small particles

		$\omega_F(\text{cm}^{-1})$			
$\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$	$\epsilon_m = 1.96$	356		546	
	$\epsilon_m = 2.36$	351		542	
$\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$	$\epsilon_m = 1.96$	229	362	490	612
	$\epsilon_m = 2.36$	229	360	489	605

轴之比近于 3。取 KBr 和石蜡糊介电常数分别为 2.36 和 1.96, 算得圆柱状微粒在长回 转 椭球近似下的表面声子模频率如表 1。表 2 为球状微粒表面声子模的计算值^[6]。比较表 1 和 2 可知, 与球状微粒相比, $E // C$ 时柱状微粒的两个表面模明显偏向低频, 而 $E \perp C$ 时的 4 个表面模逐渐移向高频。

表 2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 球状超微粒的表面模吸收频率计算值^[7]

Table 2 The calculated values of frequencies of surface mode absorptions for the spherical $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ small particles

		$\omega_p(\text{cm}^{-1})$			
$E // C$	$\epsilon_m=1.96$	394		601	
	$\epsilon_m=2.36$	390		594	
$E \perp C$	$\epsilon_m=1.96$	229	358	487	591
	$\epsilon_m=2.36$	229	357	485	586

在球状微粒中红外透射光谱中, 575cm^{-1} 吸收峰对应于两个表面声子模, 即表 2 中 $E // C$ 时的 594cm^{-1} 和 $E \perp C$ 时的 586cm^{-1} ^[6], 由于这两个表面声子吸收距离较近, 且由于聚集效应等造成吸收展宽, 使这两个表面模吸收在光谱中重叠。 483cm^{-1} 吸收则对应于表 2 中 $E \perp C$ 时的 485cm^{-1} 表面声子模。由于柱状微粒的各向异性及其轴向维度效应相对减弱, 使其 $E // C$ 时的表面模向体模靠近, 即移向低频, 这就导致了对应于球状微粒的 573cm^{-1} 处的两个简并表面模明显解简并, 分裂为 580 和 547cm^{-1} 两个表面模吸收。对于 $E \perp C$ 的情况, 由于圆柱微粒在垂直于轴向上的明显的维度效应, 其表面声子吸收相对于球状微粒的表面声子吸收几乎无变化, 球状微粒的 483cm^{-1} 表面声子吸收在圆柱微粒情况下未发生移动。因此, 圆柱微粒中红外透射谱中的 580 和 483cm^{-1} 吸收为 $E \perp C$ 时的表面声子吸收, 而 547cm^{-1} 吸收为 $E // C$ 时的表面声子吸收。

在远红外透射谱中, 球状微粒有 5 个吸收峰, 其中 $574, 478, 351$ 和 233cm^{-1} 吸收为 $E \perp C$ 时的表面声子吸收, 而 574 (双模) 和 380cm^{-1} 吸收为 $E // C$ 的表面模吸收^[6]。圆柱状微粒的 $580, 352, 476\text{cm}^{-1}$ 吸收应为 $E \perp C$ 时的表面声子模吸收, 而 550 和 316cm^{-1} 吸收应为 $E // C$ 的表面模吸收。柱状微粒在 380cm^{-1} 处无吸收峰, 而在 316cm^{-1} 附近出现明显吸收的原因仍是由于柱状微粒的轴向维度效应变弱, 使球状微粒 $E // C$ 的 380cm^{-1} 表面声子模在柱状微粒的情况下移向低频(316cm^{-1})。应说明的是: 对于柱状微粒, 没有明显观察到对应于球状微粒 $E \perp C$ 的 233cm^{-1} 表面模, 原因在于这一表面模的吸收很弱, 而噪声在 233cm^{-1} 以下范围又很大的缘故。

本文的理论公式和计算结果都是对于一个充分“孤立”的微粒给出的, 但实验过程中不可避免地存在着聚集效应。我们的工作已证实聚集效应会造成表面模吸收的展宽和移向低频, 以及出现新的吸收等等。关于微粒聚集的影响, 我们在文献[6]中作了详尽讨论。本文实验得到的圆柱状微粒远红外透射谱中 316cm^{-1} 吸收与理论计算值相差很大, 这可解释为微粒聚集造成 c 轴方向较长的平行链所致。 523 和 445cm^{-1} 体模弱吸收的出现说明还有其它的聚集态(较大的颗粒团)存在, 聚集效应也是实验值较理论值一般偏低十几个波数的重要原因。

参 考 文 献

- 1 Clippe P et al. *Phys. Stat. Sol.*, 1982; **b110**: 211
- 2 Bloemer M J et al. *Phys. Rev.*, 1988; **B37**: 8015
- 3 Ruppin R et al. *Rept. Progr. Phys.*, 1970; **33**: 149
- 4 Onri S et al. *Phys. Rev.*, 1977; **B16**: 1717
- 5 Mochizuki S et al. *Phys. Stat. Sol.*, 1982; **b110**: 219
- 6 李若林 et al. 物理学报, 1989; **38**:1585
- 7 李若林 et al. 中国科学, A, 1990; **2**:212

INFLUENCE OF SHAPE OF ULTRAFINE PARTICLES ON THE ABSORPTION OF SURFACE PHONONS*

LI RUOLIN, LI ZENGFA, ZHANG GUANGYIN

(Department of Physics, Nankai University, Tianjing 300071, China)

YANG ZENG

(Institute of Magnetic Materials, Lanzhou University, Lanzhou, Ganshu 730000, China)

The remarkable influence of shape of ultrafine particles on the absorption of surface phonons is observed by the measurements of infrared transmission spectra of two kinds of α - Fe_2O_3 ultrafine particles with spherical and cylindrical shapes. The experimental results are discussed and analyzed.

Key words: cylindric particles, infrared spectra, surface phonons.

* The project supported by Ph. D training funds of Education committee of China.