

半导陶瓷的红外吸收谱和喇曼散射谱

胡绪洲 杨爱明 胡晓春

(云南大学物理系 昆明 650091)

摘要 $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ 半导陶瓷是由 ZrO_2 、 SiO_2 和 H_3PO_4 用高温固相反应制成 它的傅里叶红外吸收谱是由 ZrO_2 和 SiO_2 的标准谱叠加而成 根据标准峰的位置分别计算出两种氧化物的四个基本声子能量 这些声子按照不同组合方式形成 $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ 半导陶瓷的全部傅里叶红外吸收峰 半导陶瓷的喇曼背向散射峰也是由这些基本声子组合而成 对比四角和单斜 ZrO_2 的喇曼特征谱线看出, 在未掺杂和用 Y_2O_3 或 Nb_2O_5 掺杂的半导陶瓷样品中, ZrO_2 的晶粒微结构分别属于单斜和四角对称晶系

PACC: 7830, 6320; **EEACC:** 0540, 7230

1 引言

ZrO_2 是固体电解质, 它有几种晶系的变体 在常温下, 自然界存在的 ZrO_2 为单斜晶系; 加热到 1020 , 能变为四角晶系; 若在 1900 长时间加热, 则会变成立方或六角晶系 但是, 慢慢冷却到室温, 又变回单斜晶系 如果把自然界的褐色锆石放在空气的氧化环境或供氧不足的还原气氛中加热到 900 , 那么, 可以分别得到无色或蓝色制品 用人工方法制造的立方 ZrO_2 是透明度极佳的无色晶体, 如果在高温下掺杂微量金属氧化物染色剂, 很容易得到鲜艳的黄、紫、红、绿等颜色; 琢磨成圆钻, 色彩缤纷的光芒比钻石更强烈^[1]. 由此可见, 改变 ZrO_2 的光学和电学性质并不困难

要使高温下形成的立方或四角晶系在常温下稳定不变, 只需在 ZrO_2 中加入 15~ 18% 的 Y_2O_3 . 当两个 Zr^{4+} 格点被 Y^{3+} 占据时, 四个 O^{2-} 格点中的一个成为空格点缺陷, O^{2-} 就可以通过空格点移动, 成为快离子半导体 因此被用作 O_2 、 S 、 SO_2 、 NO_x 、卤族元素等气体的传感器 制作灵敏传感器使用的氧化物大多数是由许多微小晶粒组成的多晶烧结体, 晶粒之间的界面势垒成为导电的主要障碍 要减小陶瓷表面层的电阻, 通常采用控制化学计量比偏离的方法和掺杂不同化合价的金属氧化物的方法 我们在 $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ 基片的两面分别掺入 Y_2O_3 或 Nb_2O_5 , 就是为了获得 N 型或 P 型杂质半导体性能, 以便降低晶粒之间势垒的高度, 从而减小半导陶瓷的电阻

胡绪洲 男, 1940 年出生, 云南大学物理系副教授
杨爱明 女, 1945 年出生, 云南大学实验中心高级工程师
胡晓春 男, 1966 年出生, 云南音像出版社工程师
1997-03-11 收到, 1998-01-19 定稿

我们曾经采用扫描电子显微镜, X 射线衍射仪和 X 射线能谱仪分析过 $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ 半导体陶瓷的组分^[2], 又使用数字万用电桥测量它的阻抗-湿度特性^[3]. 本文介绍我们利用激光扫描共焦显微镜, 傅里叶红外光谱仪和氦离子激光三联喇曼散射光谱仪研究半导体陶瓷的晶粒微结构的一些测量结果

2 样品制备

光谱纯的 ZrO_2 和 SiO_2 粉末各取 1 摩尔, 加入 0.47 摩尔分析纯的 H_3PO_4 在玛瑙碾钵内均匀混合研磨后, 放入不锈钢模具内用 $200kg/cm^2$ 压力制成圆片, 直径 20mm, 厚度 2mm. 置于 1300 电炉内在空气中烧结 5 小时. 对于未掺杂的样品, 在烧结过程中, 一个面用 ZrO_2 粉末掩埋在坩埚内, 另一个面暴露在空气中, 有意造成两个面在高温下产生组分偏离. 对于掺杂的样品, 在压片时分别掺进 0.1 摩尔的 Y_2O_3 或 Nb_2O_5 , 形成 P-IN 三层结构.

在烧结过程中, 坩埚内的几只样品之间用 ZrO_2 粉末分隔和掩埋.

我们采用日本理学电机公司生产的 D/max-3B 型 X 射线衍射仪, 具体分析制作湿度传感器使用的主要原料 X 射线衍射峰的形状表明, ZrO_2 具有尖锐狭窄的特征峰, 如图 1 所示; 而 SiO_2 的衍射峰是个宽阔的波包, 如图 2 所示. 因为衍射峰的半高宽度同

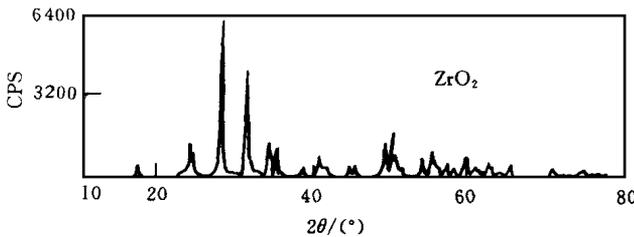


图 1 ZrO_2 粉末的 X 射线衍射谱

被测样品的晶粒大小成反比, 所以, ZrO_2 是多晶而 SiO_2 是非晶体. X 射线结构分析得到, 单斜 ZrO_2 的原胞基矢是 $a = 0.51477nm$, $b = 0.5203nm$, $c = 0.53156nm$, $\beta = 99^\circ 23'$; 四方 ZrO_2 的原胞基矢是 $a = b = 0.512nm$, $c = 0.525nm$. P_2O_5 的掺入是为了增强湿敏性, 其含量极少, 以致 X 射线衍射都难以测出, 必须利用 X 射线能谱仪才能测量^[2].

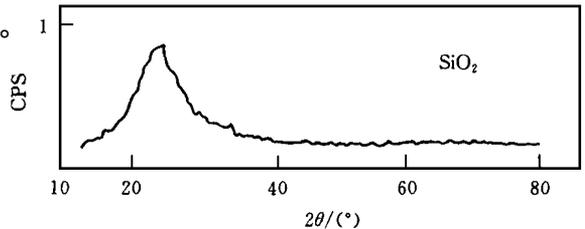


图 2 SiO_2 粉末的 X 射线衍射谱

为了便于测量红外透射光谱, 我们从半导体陶瓷上刮下一薄层粉末, 再加入一百倍重量的 KBr 混合研磨, 使用 11T 液压机压成圆片, 直径 13mm, 厚度尽可能薄到能够透过更多红外光.

3 傅里叶红外透射光谱

图 3 为 $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ 半导体陶瓷的红外透射光谱图. 透射谷也就是红外吸收峰. 我们使用美国珀金-埃尔默公司制造的 FT-1000PC 型傅里叶红外光谱仪, 仪器的扫描范围是 $7000 \sim 200cm^{-1}$, 扫描次数为 5 次, 分辨率是 $4cm^{-1}$, 同时兼顾透射率相差悬殊的宽波数范围, 反而使吸收峰模糊. 我们常用美国伯乐公司制造的 FTS-40 型傅里叶红外光谱仪, 扫描

范围 4000~ 400cm⁻¹, 扫描次数 16, 分辨率 8cm⁻¹, 在常规测量波数范围, 吸收峰很清晰, 如图 3 所示 显然, 两种氧化物的标准谱相重叠, 强峰掩盖弱峰, 形成复合氧化物的红外透射光谱图

图 3 没有 400cm⁻¹以下的三个吸收峰, 又由 FT-1000PC 光谱仪测定, 并且对照国际通用的纯净 ZrO₂ 和 SiO₂ 标准红外光谱图^[4,5], 以使用来分辨 ZrO₂ 和 SiO₂ 的特征峰; 同时, 补充图 3 内被强峰掩盖而遗漏的特征峰

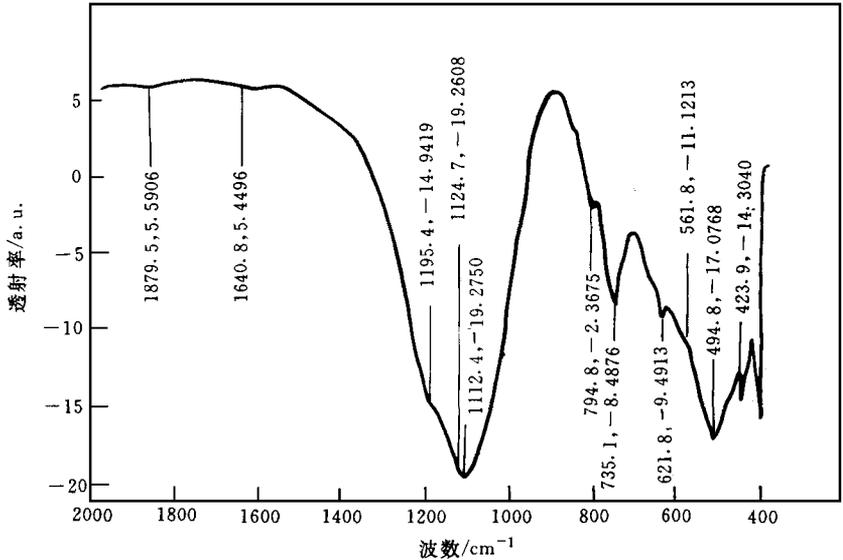


图 3 ZrO₂ · SiO₂ · P₂O₅ 半导体陶瓷的红外透射光谱

吸收峰的能量, 可以写为几个基本声子能量的简单组合^[6]. 对于一个光子只产生一个声子的吸收过程, 能量和动量守恒定律要求角频率 ω 光波波矢 \vec{k} 和格波波矢 \vec{q} 满足关系

$$\omega(\vec{k}) = \omega(\vec{q}), \quad \vec{q} = \vec{k} + 0$$

由此可见, 光子只能与 $\vec{q} = 0$ 的光学支声子相互作用 因此由红外吸收谱中剩余射线带的最强吸收峰和最高反射峰确定的声子能量是简约波矢区中心 Γ 点的数值

如果一个光子产生两个声子, 那么, 应有

$$\omega(\vec{k}) = \omega(q_1) + \omega(q_2), \quad q_1 + q_2 = \vec{k} + 0$$

这表明, 所产生的两个声子的波矢大小近似相等但方向相反, 在简约波矢区边界, 光波和格波的波矢值, 既满足这个要求又满足晶体衍射条件和布里渊区边界方程

$$k = \vec{k} + \vec{K}_{hkl}, \quad \vec{K}_{hkl} \cdot (\vec{k} + \vec{K}_{hkl}/2) = 0$$

其中 k 和 \vec{k} 代表衍射光和入射光的波矢; \vec{K}_{hkl} 是倒格矢; hkl 是衍射面指数 因为每当光束通过布里渊区边界时, 都要发生布喇格反射和能量跳跃, 也就是说有些光子被晶格吸收, 所以, 我们由双声子吸收过程计算得到的基本声子能量是布里渊区边界的数值

半导体陶瓷中的晶粒虽然不象在单晶体内那样有序排列, 但是, ZrO₂ 的自发极化特性使许多晶粒有择优取向 在扫描电子显微镜下观测, 大部分晶粒的 c 对称轴倾向于同陶瓷平面正交排列, 因此, [001] 方向的布里渊区边界面心 X 点是垂直入射光子被半导体陶瓷的双声子吸收最多的地点 我们由开头几个双声子组合方程联立算出的四个基本声子能量, 应当是 [001] 方向 X 点的数值 然而, 由 ZrO₂ 的两种原胞基矢数据看出, 布里渊区的形状很接近简单立方, [100] 和 [010] 方向 X 点的声子能量同我们的计算值比较, 误差很小, 尤其是多晶陶瓷可以忽略这一点差别 六角 SiO₂ 的原胞基矢是 $a = b = 0.5006\text{nm}$, $c = 0.5459\text{nm}$, 其它方向同 [001] 比较, 声子能量偏差较大, 晶粒的择优取向也使这些偏差的影响很小

在图 3 中, 最高吸收峰 1112.4cm^{-1} 是 SiO_2 的晶格吸收, 其能量被一纵二横三个光学支声子和一个横声学支声子吸收; 次高峰 494.8cm^{-1} 是 ZrO_2 的晶格吸收, 它同时被一个纵光学支声子和一个纵声学支声子所吸收; 第三高峰 735.1cm^{-1} 也是被 ZrO_2 的两个横光学支声子所吸收

4 激光喇曼背向散射谱

我们利用美国斯派克斯公司制造的 1877D 型氦离子激光三联喇曼谱仪, 测量 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 半导体陶瓷的背向散射喇曼谱 谱仪配备有 1482D 型显微处理系统和液氮冷却的电荷耦合探测器(普林斯顿仪器公司制造的 LN/CCD 型). 激发光源应用 530.87nm 波长的单色激光 把 2mW 光束聚焦成 $20\mu\text{m}$ 直径光点, 在陶瓷面上得到 $2.5\text{kW}/\text{cm}^2$ 的强度

图 4 是未掺杂样品的激光喇曼背向散射谱 其中, 八个频移峰的位置是: 177-188, 218, 324, 333-345, 381, 476-501, 541-562, 617-639 对比 Sadtler 标准喇曼谱中纯净 ZrO_2 的八个特征峰^[4]: 198-210, 250, 320, 350-360, 400, 492-520, 550-570, 620-650 显然, 5 个双尖峰和 3

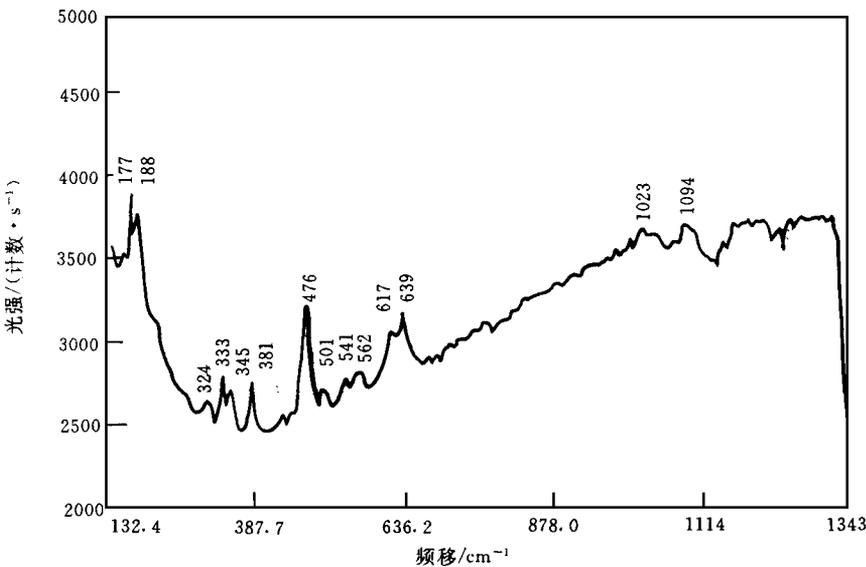


图 4 未掺杂的 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 样品的激光喇曼背向散射谱

个单尖峰——对应从 5 个双尖峰的能量看出: 177-188 和 333-345 的双尖波数差都约为 11cm^{-1} , 而 476-501, 541-562 和 617-639 的双尖波数差又约为 $2 \times 11\text{cm}^{-1}$. 由此可见, ZrO_2 晶粒的分子自发极化方向在单斜原胞中的不对称性, 导致两个横声学

支声子能量的简并化解除, 分裂为 $\text{TA}_1 = 56\text{cm}^{-1}$ 和 $\text{TA}_2 = 56 + 11 = 67\text{cm}^{-1}$. 在宽阔波包上的 4 个小峰: 931, 997, 1023 和 1094cm^{-1} , 都是晶态 SiO_2 的频移峰

图 5 是掺杂 Y_2O_3 的半导体陶瓷样品的背向散射喇曼谱 三个双尖峰(177-188, 333-345, 541-562)完全消失, 两个双尖峰(476-501, 617-639)简并成两个单尖峰(474, 628), 新增加两个单尖峰(264, 679). 这表明 ZrO_2 原胞对称性提高, 由单斜晶系变成四角晶系 Clarke 和 A dar 研究过 ZrO_2 多晶微粒的单斜和四角相的高分辨喇曼谱的主要特征^[7], 最大差别是 181 和 192cm^{-1} , 双线为单斜相特有, 而 148 和 264cm^{-1} 谱线又为四角相特有. 我们实测的 $177-188\text{cm}^{-1}$ 有 4cm^{-1} 的红移; 264cm^{-1} 正是新增加的一个单尖峰; 但是在图 5 中 148cm^{-1} 紧靠纵座标轴难以确定 新增加的另一个单尖峰 679cm^{-1} 是 Y_2O_3 的特征峰

图 6 是掺杂 Nb_2O_5 的半导体陶瓷样品的背向散射喇曼谱 它同图 5 大致相同,但是残留有微弱的 $177-188cm^{-1}$ 双线, 这表明大部分 ZrO_2 晶粒维持四角相, 有少数变回单斜相 这同杂质 Y_2O_3 是立方系而 Nb_2O_5 是单斜系有关 新增加的单尖峰 $690cm^{-1}$ 是 Nb_2O_5 的特征峰 在两个掺杂样品的喇曼谱中, SiO_2 的非晶波包不再存在, 石英晶态的四个特征峰 ($933, 997, 1031, 1090cm^{-1}$) 清晰可见, 这表明 SiO_2 在高温下以杂质晶粒为核心, 由无序向有序转变

我们应用激光扫描共焦显微镜 Bio-Rad600 和 40 倍目镜观测半导体陶瓷平面 显微镜的荧光模式是使用氩离子激光器的 $488nm$ 单色光作为激发源, 而探测波长高于 $520nm$. 由于各种晶粒的折射率和色散不相同, 在显微镜下目测或计算机屏幕上显示, 都看到可以区分的五彩缤纷的荧光图像 未掺杂样品的 ZrO_2 晶粒呈倾斜四边形, 线度只有 $1\sim 2\mu m$, 而掺杂样品的 ZrO_2 晶粒是尺寸大到 $3\sim 10\mu m$ 的正方或长方形 晶粒增大有利于减小半导体陶瓷的电阻

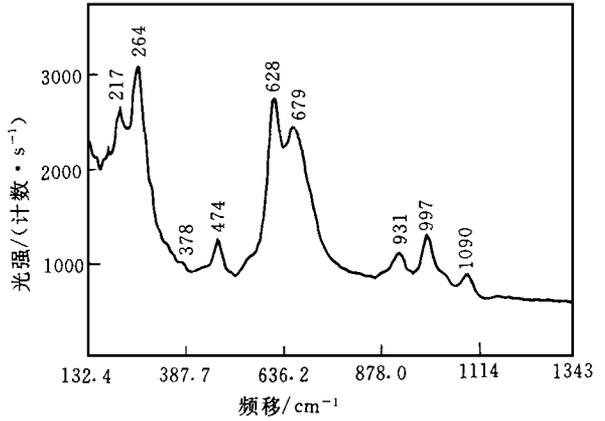


图 5 掺杂 Y_2O_3 的 $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ 样品的激光喇曼背向散射谱

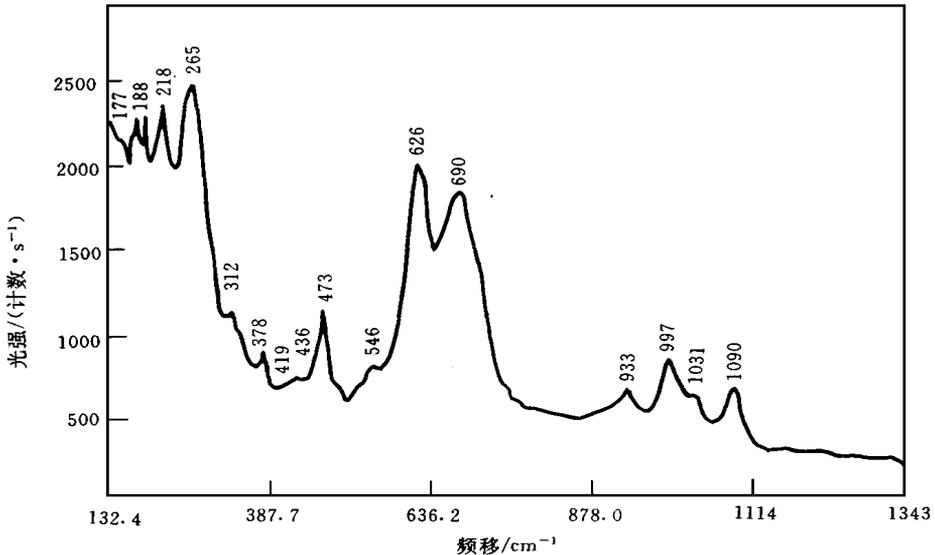


图 6 掺杂 Nb_2O_5 的 $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ 样品的激光喇曼背向散射谱

每个喇曼频移峰的能量都可以用基本声子能量组合得到,也列于表 1 和表 2

表 1 ZrO_2 的红外吸收峰和喇曼
频移峰的声子能量组合

红外吸收峰	波数/ cm^{-1}	声子组合
	350	LO + TA ₁
423.9	TO + TA ₁	
494.8	LO + LA	
561.8	TO + LA	
621.8	TO + LA + TA ₁	
735.1	2TO	
794.8	2TO + TA ₁	
喇曼 散 射 峰	频移/ cm^{-1}	声子组合
	177	2TA ₁ + TA ₂
	188	TA ₁ + 2TA ₂
	218	LA + TA ₁
	264	LA + TA ₂
	324	LA + 2TA ₁
	333	LA + 2TA ₂
	345	LO + TA ₁
	381	LO + TA ₂
	476	TO + 2TA ₁
	501	TO + 2TA ₂
	541	TO + 2TA ₁ + TA ₂
	562	TO + TA ₁ + 2TA ₂
	617	TO + 2TA ₁ + 2TA ₂
628	TO + LA + TA ₁	
639	TO + LA + TA ₂	
679	TO + LA + 2TA ₁	
基本声子/ cm^{-1}		TO = 368, LO = 294 TA ₁ = 56, TA ₂ = 67 LA = 200

表 2 SD_2 的红外吸收峰和喇曼
频移峰的声子能量组合

红外吸收峰	波数/ cm^{-1}	声子组合
	360	LO + TA
	390	TO + TA
	450	LO + LA
	500	TO + LA
	690	2LO
	770	2TO + TA
	790	2TO + 2TA
	1080	2TO + LO
	1112.4	2TO + LO + TA
1160	3TO + 2TA	
1195.4	2TO + LO + LA	
1640.8	2TO + 2LO + 2LA	
1879.5	3TO + 2LO + 3TA	
喇曼 散 射 峰	频移/ cm^{-1}	声子组合
	931	TO + LO + 2LA
	997	TO + LO + 2LA + 4TA
	1023	TO + LO + 2LA + 6TA
	1094	2TO + LO
基本声子/ cm^{-1}		TO = 375, LO = 345 TA = 15, LA = 105

5 结论

应用声子组合法,可以简便地由 $ZrO_2 \cdot SD_2 \cdot P_2O_5$ 半导体陶瓷的双声子吸收峰,计算出主要的氧化物 ZrO_2 和 SD_2 在简约布里渊区边界的基本声子能量(以 meV 为单位)

$$ZrO_2: TO = 0.0457, LO = 0.0365, TA_1 = 0.0069, TA_2 = 0.0083, LA = 0.0249$$

$$SD_2: TO = 0.0466, LO = 0.0428, TA = 0.0018, LA = 0.0130$$

这些声子能量不仅能够组合出全部红外吸收峰,而且能够组合出每一个喇曼散射峰(见表 1 和表 2)。对比未掺杂和用 Y_2O_3 或 Nb_2O_5 掺杂的半导体陶瓷的喇曼散射峰的声子组合方式,明显看出,单斜 ZrO_2 的喇曼特征峰 $177cm^{-1}(2TA_1 + TA_2)$ 和 $188cm^{-1}(TA_1 + 2TA_2)$, 分别包含非简并化的两个横声学支声子 TA_1 和 TA_2 , 但是四角 ZrO_2 的喇曼特征峰 $148cm^{-1}(2TA_2)$ 和 $264cm^{-1}(LA + TA_2)$ 仅仅包含一个简并化的横声学支声子 TA_2 。因此,声子能量的简并化反映原胞对称性的增高, ZrO_2 原胞由单斜晶系变为四角晶系

参 考 文 献

- [1] 王曙, 珠宝玉石和金首饰, 中国发展出版社, 1992, p. 154, p. 223
- [2] 胡绪洲, 半导体学报, 1995, 16(1): 56
- [3] 胡绪洲, 云南大学学报, 1993, (4): 323
- [4] Sadtler Research Laboratories, N. C. , Standard Raman Spectra, 1976, 6~ 7: 2001R~ 2800R, 2065
- [5] Aldrich Chemical Co. N. C. , Charles J. Pouchert, NORGANICS R Grating Spectra, 1970, 1~ 2: Y169, Y253, Y380, Y759
- [6] 方俊鑫, 陆栋, 固体物理学(下册), 上海: 上海科学技术出版社, 1981, P. 109~ 112, P. 185, P. 192~ 202
- [7] Dauskardt R. H. , Veirs D. K. , Ritchie R. O. , J. Am. Ceram. Soc (USA), 1989, 72(7): 1124~ 1130

Infrared Absorption and Raman Scattering Spectra of Semiconducting Ceramic

Hu Xuzhou, Yang Aiming, Hu Xiaochun

(Department of Physics, University of Yunnan, Kunming 650091)

Received 11 March 1997, revised manuscript received 19 January 1998

Abstract $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ semiconductive ceramic is made of ZrO_2 , SiO_2 and H_3PO_4 by the solid phase reaction at high temperature. Its Fourier infrared absorption spectrum is the overlap of standard ones of ZrO_2 and SiO_2 . On the basis of the standard peak sites, four fundamental phonon energies of two oxides are calculated respectively. All the Fourier infrared absorption peaks of $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ semiconductive ceramic, consist of the four elementary phonons by different combination. Each Laser Raman backward scattering peak of $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ semiconductive ceramic sample is made up of these phonons too. As comparing with Laser Raman characteristic spectra of tetragonal and monoclinic ZrO_2 , the grain microstructures of ZrO_2 in the undoped and Y_2O_3 -doped or Nb_2O_5 -doped samples are separately belonged to monoclinic and tetragonal symmetrical systems.

PACC: 7830, 6320; **EEACC:** 0540, 7230