

Shift and broadening investigation of Raman active phonons of TiO₂ nanocrystallites at high temperatures

A. Shirpaei, R. Malekfar^{*}

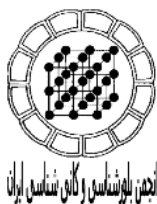
Physics Department, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran

(Received: 30/12/2008, in revised form: 21/6/2009)

Abstract: TiO₂ nanocrystallites in rutile phase with 68 nm dimensions have been synthesized by sol-gel technique. The structure and particle sizes have been determined by X-ray diffraction and SEM characterizations. Different factors in the rutile phase broadenings and shifts of the Raman modes at different temperatures, especially at high temperatures, have been studied. The effect of particle size, non-stoichiometric effect, surface pressure and anharmonic phonon-phonon coupling have been considered and investigated.

Keywords: *Raman spectroscopy, high temperature, nanocrystallite, SEM, TiO₂, rutile phase, phonon – phonon coupling.*

^{*} Corresponding author, Tel.: +98 (021) 82883440, Fax: +98 (021) 82883460, E-mail: Malekfar@Modares.ac.ir



بررسی جابه‌جایی و پهن‌شدگی فونون‌های حساس به رامان نانو بلورهای TiO_2 در فاز روتایل در دماهای بالا

علی شیرپایی، رسول ملک‌فر*

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس- تهران

(دریافت مقاله: ۸۷/۹/۱۰، نسخه نهایی: ۸۸/۳/۱)

چکیده: بلورهای نانویی دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) در فاز روتایل با ابعاد 68nm به روش محلولی - ژله‌ای تهیه، و ساختار و اندازه بلورک‌ها به روش پراش XRD و SEM تعیین شدند. عوامل مختلف در پهن‌شدگی و جابه‌جایی مدهای رامان در فاز روتایل و در دماهای مختلف به ویژه در دمای بالا مورد بررسی قرار گرفت و تاثیر اندازه ذره، تاثیر نبود موازنه عنصری، فشار سطحی و جفت‌شدگی فونون- فونون ناهماهنگ علل پهن‌شدگی و جابه‌جایی مدهای رامان شناخته شده و میزان جفت‌شدگی فونون- فونون مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: طیف سنجی پس‌پراکندگی رامان، محلولی- ژله‌ای، دمای بالا، نانوبلور، میکروسکوپ الکترونی روبشی، دی‌اکسید تیتانیوم، فاز روتایل، جفت‌شدگی فونون- فونون.

مقدمه

بین این بلور در فازهای آناتاز و روتایل در تقارن اتم‌های اکسیژن و نیز در قطبش یون‌های اکسیژن آن‌هاست. نبود موازنه عنصری (nonstoichiometry) باعث ایجاد مکان‌های خالی Ti^{3+} می‌شود که در خاصیت فوتوکاتالیستی نقش مهمی دارند. از جنبه‌های مهم کاربرد فوتوکاتالیستی TiO_2 حضور یون‌های اشباع نشده Ti^{3+} در ساختار بلوری است. این یون‌ها با تمایل در سمتگیری اضافی، و مکان‌های خالی Ti^{3+} نقش مهمی در اکسایش نوری گونه‌های آلی با استفاده از خاصیت فوتوکاتالیستی TiO_2 را دارند [۸]. بلور TiO_2 در شرایط متعارف دارای سه فاز آناتاز، روتایل و بروکیت است. فاز روتایل تقارن چهاروجهی ساده و به گروه فضایی $P4_2/mnm$ وابسته است [۹]. عوامل مختلفی در پهن‌شدگی و جابه‌جایی مدهای رامان شناخته شده‌اند که خاستگاه این پهن‌شدگی‌ها و جابه‌جایی‌ها را می‌توان به صورت زیر تشریح کرد:

نانوبلورهای TiO_2 در فازهای مختلف کاربردهای زیادی در سلول‌های خورشیدی، حسگرها [احساسگر]، خود تمیزکننده‌ها، محیط زیست، رنگدانه‌ها و کاتالیست‌های نوری دارند [۱-۵]. به خاطر بالا بودن نسبت سطح به حجم، نانوبلورها کاربردهای متنوعی دارند برای مثال از دی‌اکسید تیتانیوم خصوصاً در فاز روتایل به عنوان رنگدانه‌ها استفاده می‌شود [۵]. در کاتالیست‌های نوری از دی‌اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز، به لحاظ فعالیت نوری مناسب برای مولدهای بر پایه فوتوکاتالیست‌ها استفاده می‌شود که دلیل آن بیشتر بودن انرژی تراز فرمی فاز آناتاز در حدود 0.1 eV نسبت به فاز روتایل است [۶]. مخلوط 70% دی‌اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز و 30% دی‌اکسید تیتانیوم در فاز روتایل بهترین فوتوکاتالیست برای اکسیدهای آلی در تصفیه آب‌های آلوده شناخته شده است [۷]. یکی از تفاوت‌های اساسی

* نویسنده مسئول، تلفن: ۸۲۸۸۳۴۴۰ (۰۲۱) ۹۸+، نمابر: ۸۲۸۸۳۴۶۰ (۰۲۱) ۹۸+، پست الکترونیکی: Malekfar@Modares.ac.ir

که در آن Γ_0 پهنای خط رامان در دمای اتاق است (برای بلور در فاز آنتاز $\Gamma_0 = 7\text{cm}^{-1}$ ، d اندازه بلور و $\omega(q)$ بسامد فونونی وابسته به q است. حال پهن‌شدگی جابه‌جایی قلّه رامان را می‌توان با انتگرال‌گیری در ناحیه بریلیونی در معادله (۲) بررسی و در نهایت محاسبه کرد [۱۱].

۲- جابه‌جایی مدهای رامان را می‌توان به خاطر محل‌های خالی اکسیژن دانست. محل مدهای رامان با اندازه بلورک‌ها و نیز در آزمایش‌های مختلف متفاوت است. نبود موازنه عنصری بودن شدیداً خواص ارتعاشی شبکه را تحت تأثیر قرار می‌دهد و تغییر شکل خطوط رامان را در اکسیدها تشدید می‌کند. وقتی نمونه‌ها نقص شبکه‌ای داشته باشند، خطوط رامان ضعیف و پهن می‌شوند [۱۲]. پارکر و همکارانش پس از تهیه نانوبلورک‌ها دی‌اکسید تیتانیم در محیط فاز گازی، موازنه عنصری آن‌ها را در گسترده‌ای از $\text{TiO}_{1.89}$ به TiO_2 مشاهده کردند. در نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیم، با کمبود اکسیژن پدیده نبود موازنه عنصری در زمان گرمادهی در هوا مشاهده می‌شود. پایداری نمونه‌های نبود موازنه عنصری، با جذب نور و در نتیجه ایجاد پدیده برانگیختگی در فاز روتایل و شکل‌گیری محل‌های خالی اکسیژن، کاهش می‌یابد. پارکر جابه‌جایی تمامی مدهای رامان با افزایش نبود موازنه عنصری را گزارش نداده است. او معتقد است که جابه‌جایی یکسانی برای مدها رخ می‌دهد و اثرهای ناشی از اندازه بلور و نبود موازنه عنصری به یک اندازه کوچک رخ می‌دهد و اثر اندازه کوچک ذره در مقایسه با اثر نبود موازنه عنصری ناچیز مشاهده می‌شود [۱۳]. زمانی که نمونه‌ها در اثر شرایط محیطی آرام آرام با مکث‌های موقت رشد داده می‌شوند، انتظار می‌رود ساز و کار رشد بلورک‌ها در اثر افزایش دما رخ دهد و باریک‌شدگی پهنای خطوط در پراش پرتو ایکس انجام شود. پدیده یاد شده برگشت‌ناپذیر بوده و برای بلورک‌ها کوچک نزدیک به حالت کروی با افزایش فشار، سطح بلورک‌ها نیز تغییر خواهد کرد. فشار سطحی در سطح جامدات قابل توجه بوده و در ارتباط با انرژی آزاد سطح که بخش مهمی از انرژی آزاد کل بلورک‌ها در ابعاد نانو را تشکیل می‌دهد. انرژی آزاد سطح به عنوان کار برگشت‌ناپذیر در واحد سطح تعریف می‌شود که شامل شکل‌گیری سطح جدید مواد است.

۱- بزرگ شدن اندازه بلورک‌ها با افزایش دما برای یک نانوبلور به اندازه x "بلور نامحدود" نقش انتخاب فضای k با سرشتی معکوس‌اش با یک عدم قطعیت از مرتبه $1/x$ قابلیت جابه‌جایی دارد. در اینجا k بردار موج فونون است که جایگزین مد $k = 0$ در شاخه‌ای از فونون رامان فعال (برای مدهای فعال رامان متقارن) می‌شود. اکنون همه مدهای فونون در یک گستره k (از $k = 0$ تا $k = 1/x$) دارای مد رامان فعال‌اند. نانو بلورک‌ها TiO_2 بارها به وسیله طیف سنجی رامان به خاطر پهن‌شدگی و جا به جایی‌های غیر معمول مدهای طیف رامان در اثر کاهش اندازه بلورک‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با مقایسه طیف‌های رامان سعی بر تشریح این جابه‌جایی‌ها با حبس فونونی شده است. بر اساس اصل عدم قطعیت هایزنبرگ، ارتباط بین اندازه بلورک‌ها و مکان را می‌توان به صورت رابطه زیر بیان کرد:

$$\Delta X \Delta P \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (1)$$

که ΔX اندازه ذره و ΔP توزیع تکانه فونون و $\hbar$ ثابت پلانک است. با کاهش اندازه ذره، فونون حبس می‌شود و تکانه فونون افزایش می‌یابد. بنابر قانون پایستگی تکانه پهن‌شدگی تکانه فونون منجر به پهن‌شدگی تکانه فونون پراکنده شده می‌شود. توزیع فونون سبب پهن‌شدگی نامتقارن و جابه‌جایی طیف رامان می‌شود. اگر ارتباط پراکندگی فونون شناخته شود امکان برآورد اندازه بلور از پهن‌شدگی و جابه‌جایی رامان ممکن خواهد بود [۱۰]. حبس فونونی در از بین رفتن قانون انتخاب تکانه فونون $q \approx 0$ نقش دارد. در بلورهای نانویی این قانون معتبر نیست زیرا فونون‌ها از نظر فضایی محدود و در تمام منطقه بریلیون تأثیر دارند. در جایی که فونون‌ها شدیداً محدودند، فقط تعدادی از اتم‌های کوچک در بخش مرکزی کره می‌توانند ارتعاش کنند. پراکندگی فونون‌ها سبب پهن‌شدگی نامتقارن و جابه‌جایی خطوط رامان می‌شود. برای بلورهای نانویی کروی و پراش مرتبه اول، شدت رامان، $I(\omega)$ را می‌توان اینگونه نوشت:

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

$$|C(0, q)|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right) \quad (3)$$

دست آمده در دمای 100°C گرما داده شد و به پودر زرد رنگ TiO_2 با ابعاد نانویی بدست آید. نانو پودرهای به دست آمده به مدت ۲ ساعت آسیاب شدند که این کار نقش مهمی در اندازه بلورکها نانویی دارد. برای بررسی جابه جایی و پهن شدگی، طیف های پس پراکندگی رامان بلورکها نانویی TiO_2 در دماهای بالای نمونه در فاز روتایل را که در دمای 950°C تکلیس شده بودند انتخاب و به شکل قرص درآورده و با چیدمان خاصی طیف سنجی پس پراکندگی رامان در دماهای مختلف (از دمای اتاق تا 1050°C) انجام شد. قرص های تهیه شده از بلورکها نانویی به شعاع تقریبی 0.5 cm در محفظه دایره ای تعبیه شده روی قالب با جنس مناسب که تحمل دماهای بالاتر را داشت به گونه ای گذاشته می شود که بتوان پرتو لیزری دستگاه رامان را از روزنه تعبیه شده از بدنه کوره با دمای بالا در وضعیت تعادل دمایی نمونه و محفظه روی قرص تاباند. چون روزنه ایجاد شده برای تابش پرتو لیزر روی قرص حدود 1 cm است. فقط درصدی از زاویه فضایی پرتوهای پراکنده شده لیزری از روی نمونه را می توان دریافت کرد. لذا شدت طیف های رامان گرفته شده در این حالت نسبت به نمونه هایی که از نظر فضایی محدود نیستند کمتر است. طیف های پس پراکندگی رامان از درون کوره در محل نمونه قرص همزمان با بالا بردن دما از دمای اتاق تا 1050°C ثبت شد. برای وارد نشدن نورهای محیط آزمایشگاهی در چیدمان آزمایشی، از پارچه ضخیمی استفاده شد که بین دستگاه رامان و کوره قرار داده شد تا حتی الامکان از وارد شدن یا تداخل نورهای مزاحم با نورهای پراکنده شده لیزری جلوگیری شود. سامانه نمایش دمای کوره و نمونه را با بکارگیری یک ترموکوپل تا دماهای بالا به صورت عددی روی صفحه مخصوص نشان داده و با افزایش دما و ایجاد شرایط تعادل دمایی از محل نمونه طیف پس پراکندگی رامان ثبت و شد.

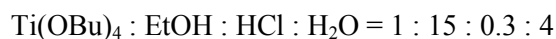
بحث و بررسی

نانو پودرهایی تهیه شده در فاز روتایل به وسیله پراش سنج پرتو X تولیدی شرکت فیلیپس مدل XPert 1480 مورد بررسی قرار گرفتند. در شکل ۱ الگوهای پراش XRD برای نمونه تکلیس شده تا دمای مورد نظر برای تشکیل فاز در دمای 950°C ارائه شده است. الگوهای پراش ضبط شده وجود فاز

بنابر این اثرهای حبس فونونی و نبود موازنه عنصری و نیز فشار سطحی در تشریح تغییر مدهای رامان می بایستی در نظر گرفته شوند. برای بررسی پهن شدگی و جابه جایی مدهای رامان در این مقاله پس از تهیه نانوبلورکها TiO_2 به روش محلولی - ژله ای در فاز روتایل به بررسی آن ها با استفاده از پراش XRD و عسکبرداری SEM پرداخته و نقش جفت شدگی فونون - فونون و عوامل موثر در پهن شدگی و جابه جایی مدهای رامان بلورکها نانویی TiO_2 با استفاده از طیف سنجی پس پراکندگی رامان با افزایش دما مورد بررسی قرار گرفته است.

روش بررسی

برای تولید پودر نانویی TiO_2 به روش محلولی - ژله ای از چهار ماده تترابوتیل تیتانیت $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ به عنوان ماده اصلی، اتانول به عنوان حلال و اسید کلریدریک و آب به عنوان کاتالیزور واکنش استفاده شده است. نقش مهم در به وجود آمدن ساختارهای نانویی بهین، تعیین دقیق نسبت های مولی به کار گرفته شده از این مواد است. بهترین ساختار برای بلورهای نانویی TiO_2 با نسبت های مولی زیر انتخاب شدند، [۱۰]:



واکنش هیدرولیز یاد شده و غلیظ شدن در محیط آبی و در دمای اتاق انجام شد. در این کار پژوهشی با اضافه کردن قطره قطره $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ به اتانول به نسبت تعیین شده در شرایط بهم زدن شدید، محلول شفاف در نهایت به دست آمد. سپس اسید کلریدریک که با آب دوبار یونیده رقیق شده بود به عنوان کاتالیزور واکنش، به محیط اضافه و چسبندگی و غلظت محلول را افزایش داد. در این کار میزان آب سبب تسریع واکنش شد، و نیز زمان تبدیل شدن محلول به ژل را کاهش می دهد، ولی به شدت موجب افزایش اندازه بلورکها می شود. به همین دلیل اگر از آب دو بار یونیده شده در همان اسید کلریدریک رقیق شده 12.5% استفاده کنیم، اندازه بلورکها به مراتب نسبت به حالتی که آب را به طور مستقیم در واکنش بکار بریم کوچکتر خواهند شد. به همین دلیل در این واکنش، آب به همراه اسید کلریدریک به صورت رقیق شده استفاده شد. محلول بدست آمده به مدت ۲۰ ساعت در دمای اتاق در شرایط آزمایشگاه نگاه داشته شد و پس از گذشت این زمان محلول اولیه به ژل شفاف تبدیل شد. سپس برای مدت ۲ ساعت ژل به

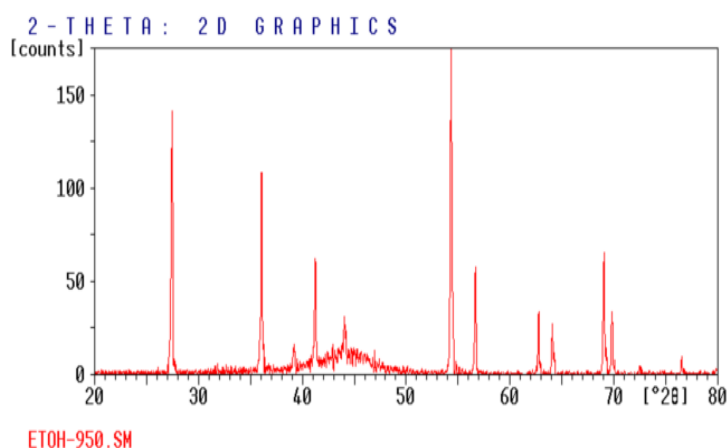
مکعبی در فاز روتایل نانوبلورها پیش می‌روند. اندازه متوسط بلورک‌ها برای فاز روتایل ۸۵nm به دست آمد که به خوبی با نتایج محاسبه شده با فرمول دبای-شرر همخوانی دارد. البته ناهمخوانی در نتایج به دست آمده برای اندازه بلورک‌ها به روش XRD و SEM را می‌توان به خاطر اصول فیزیکی و حساسیت در پراش XRD بلورک‌ها و شکل SEM توضیح داد. در حجم قابل ملاحظه‌ای از نمونه بلوری پراش آشکارسازی می‌شود در حالی که در عکس برداری SEM مساحت به مراتب کوچکتری از سطح بلور بررسی می‌شود. با توجه به اینکه از پهن‌شدگی و جابه‌جایی مدهای رامان می‌توان به رفتار نانوبلورک‌ها TiO_2 و تغییر ساختار آن پی برد، لذا از نمونه‌های تهیه شده در درون کوره و در محل آنها هم‌زمان با افزایش دما طیف‌سنجی رامان انجام گرفت. یک نمونه از طیف‌های نوعی ضبط شده برای فاز روتایل در شکل ۳ نشان داده شده است.

خالص روتایل را نشان می‌دهد. با استفاده از فرمول دبای-شرر به صورت زیر [۱۴]:

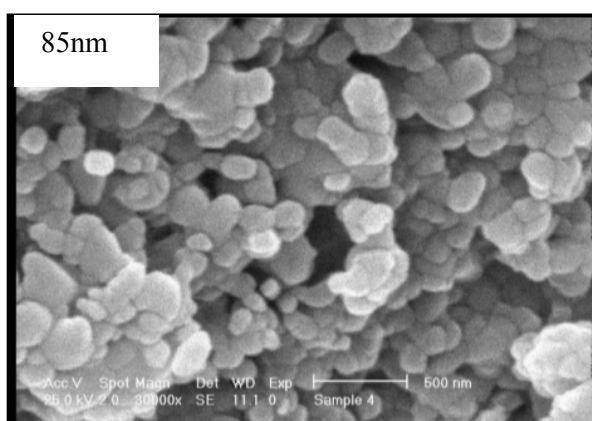
$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (۱)$$

اندازه بلورک‌ها در فاز روتایل برابر ۸۲ nm به دست آمد. پهن‌شدگی خطوط پراش متناسب با $1/\cos\theta$ است در حالی که پهن‌شدگی به خاطر کشیدگی متناسب با $\tan\theta$ است. سهم پهن‌شدگی به خاطر کشیدگی در زوایای کوچک برای کمتر از اندازه بلورک‌ها است. در برآورد اندازه بلورک‌ها با استفاده از معادله دبای - شرر سهم کشیدگی که ناچیز است در نظر گرفته نمی‌شود، لذا اندازه بلور کوچکتر از مقدار واقعی خواهد بود، [۱۵].

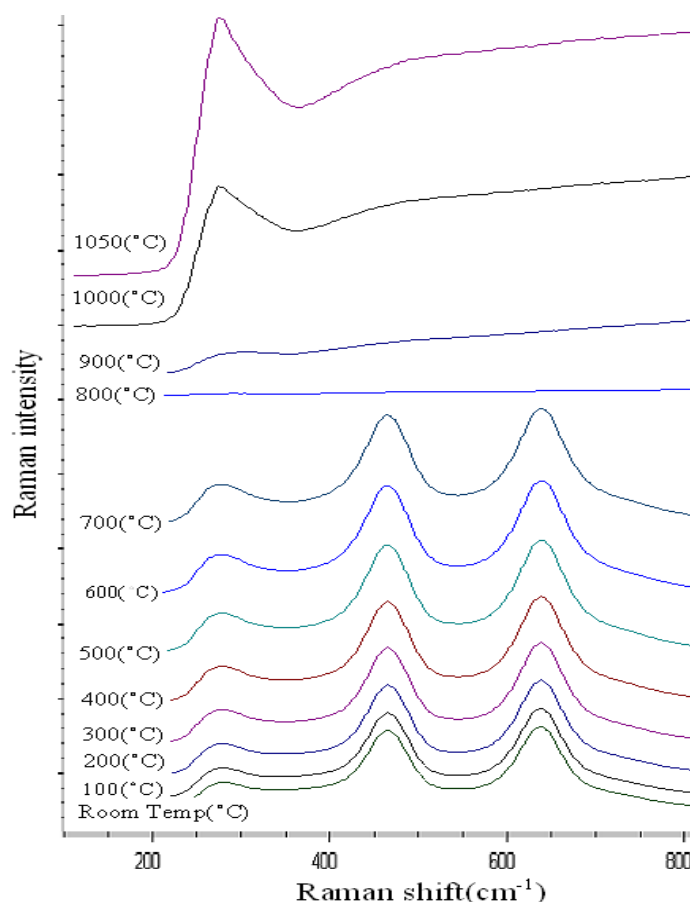
از طرف دیگر تصاویر به دست آمده با SEM نمونه‌های تولید شده که یک تصویر از آن‌ها در شکل ۲، شکل بلورک‌ها و اندازه آن‌ها را به خوبی نشان می‌دهد. با بالا رفتن دما، اندازه بلورک‌ها بزرگتر شده و از حالت کروی در فاز آناتاز به سمت



شکل ۱ الگوی پراش XRD نمونه تولید شده در فاز خالص روتایل در دمای 950°C .



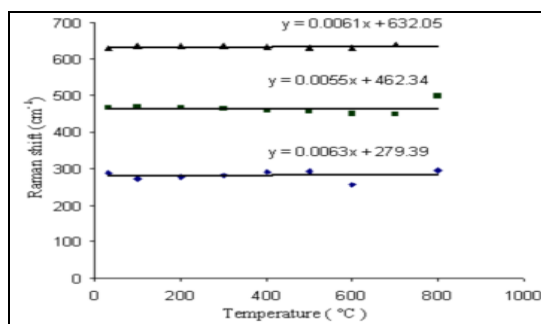
شکل ۲ تصویر و اندازه فاز روتایل در 950°C بلورهای نانویی TiO_2 .



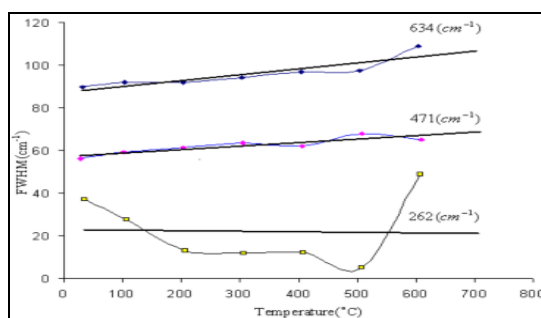
شکل ۳ طیف‌های پس‌پراکندگی رaman فاز روتایل TiO_2 در دماهای مختلف در گستره دمای اتاق تا 1050°C .

در نظر گرفتن انتقال‌های فازی از فاز آناتاز به فاز بروکیت و در نهایت به فاز روتایل به طور خاص می‌بایستی بررسی شود. اطلاعات بدست آمده در زمینه پهن‌شدگی و جابه‌جایی مدها در نمونه روتایل TiO_2 از محل نمونه‌ها، که همزمان همراه با افزایش دماست، نشان می‌دهد که شدیدترین قله فاز روتایل در 629 cm^{-1} در دمای اتاق با افزایش دما به سمت اعداد موجی بالاتر جابه‌جا خواهد شد. در دمای 700°C این قله به مقدار 640 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود. در حالی که مد 466 cm^{-1} در دمای 800°C به 448.1 cm^{-1} و مد 282 cm^{-1} به 295.1 cm^{-1} جابه‌جا خواهند شد. قله 262 cm^{-1} فاز روتایل در دمای اتاق به سمت اعداد موجی بالاتر جابه‌جا شده که احتمالاً بخاطر خاصیت بس فونونی است. از روی پهن‌شدگی برای مدهای مختلف و پی بردن به افزایش ارتعاش‌های هر مد می‌توان تغییر ساختار آن فاز را بررسی کرد. رفتار جابه‌جایی مدهای مختلف فاز روتایل در شکل ۴ و تغییرات آن‌ها در شکل ۵ ارائه شده‌اند.

طیف سنجی پس‌پراکندگی رaman بلورها در آزمایشگاه طیف سنجی با دستگاه طیف سنج پاشنده رaman ساخت کارخانه Almega Thermo Nicolet در بازه 4300 cm^{-1} بر نمونه‌های درون کوره و در دماهای بالاتر از دمای اتاق انجام شد. با بررسی طیف‌های پس‌پراکندگی رaman ضبط شده مشاهده می‌شود که پهنای قله‌ها با افزایش دما افزایش یافته و در بالای 1050°C تقریباً ناپدید می‌شوند. در بررسی طیف‌های رaman و نقش اندازه بلورک‌ها در جابه‌جایی قله‌های رaman مشاهده می‌شود که با بزرگتر شدن اندازه بلورک‌ها جابه‌جایی به سمت عدد موج‌های کوتاه‌تر صورت می‌گیرد. از شکل ۳ پیداست که همه قله‌های رaman فاز روتایل با افزایش دما جابه‌جا و پهن می‌شوند. در شبکه فازهای آناتاز و روتایل TiO_2 در دماهای بالاتر ارتعاش‌های بین پیوندهایی همچون Ti-O ، Ti-Ti و Ti-O-Ti نسبت به قرارگیری آن‌ها در ساختار شبکه وجود دارد. این موضوع با توجه به ساختار خاص TiO_2 و نیز با



شکل ۴ جابه‌جایی مدهای رامان در فاز روتایل نانوبلورکها TiO_2 با افزایش دما.



شکل ۵ نمودار تغییرات FWHM برحسب دما برای مدهای مختلف فاز روتایل با افزایش دما.

آزمایشی، سهم خالص دما و حجم در جابه‌جایی بسامد به عنوان تابعی از دما را محاسبه کرد. شناختن خاستگاه جابه‌جایی بسامدهای مختلف مدهای رامان با افزایش دما را می‌توان با نظریه دینامیک شبکه بلورهای نامتقارن رده‌بندی کرد. گرچه بحث جزئیات دینامیک شبکه ناهماهنگ بسیار پیچیده و شامل روش‌های نظریه چند ذره‌ای است، ولی می‌توان یک مدل تقریبی برای این هدف معرفی کرد. پیشنهاد می‌شود که توقیف فونونی و ابعاد نانویی روتایل و نیز فشار داخلی به صورت جداگانه مسئول پهن‌شدگی بیش از حد مدهای رامان در فشار خارجی باشد. رشد بلورکها در دماهای بالا این دو اثر را کاهش خواهد داد. در نتیجه ابعاد هر ذره افزایش می‌یابد و انتظار کاهش مشابهی در پهنای خطوط می‌رود. متقابلاً همزمان اثر دما در انبساط شبکه و اختلال گرمایی منجر به پهن‌شدگی خطوط خواهد شد. در نتیجه انتظار می‌رود در رقابت این دو اثر پهنای خطوط تقریباً ثابت بماند. برای بررسی و محاسبات مربوط به جابه‌جایی و پهن‌شدگی طیف رامان، وابستگی دمایی آنها را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

با فرض اینکه هر مد ارتعاشی v تابعی از حجم (V) و دمای (T) باشد، وابستگی دمایی dv/dT در فشار ثابت را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

در طول افزایش دما شدت قله‌های مدهای مختلف تغییر می‌کند و به صورتی است که مدهای نمونه فاز روتایل بین دمای 750°C و 800°C دستخوش دگرگونی جدی شده و ناپدید می‌شوند. علت آن، این است که تصور می‌شود چون در این بازه انتقال به فاز روتایل صورت می‌گیرد، ارتعاش‌های درون بلور آنچنان زیاد می‌شوند که تمامی مدها بیش از اندازه پهن شده به طوری که نمی‌توان آن‌ها را از هم جدا کرد. تصور دوم آن است که چون طیف‌سنجی رامان با افزایش دما از محل نمونه‌ها انجام شده است، با افزایش دما در این بازه شاهد گسیل نور سرخ به خاطر افزایش دما از درون کوره هستیم که احتمال می‌رود این تابش‌ها روی فونون‌های پراکنده شده از روی نمونه تأثیرگذار باشد که در این بازه شاهد آن هستیم. در دماهای بالاتر از 1050°C نمونه شروع به تبخیر می‌کند و نمونه پس از سرد شدن تا دمای اتاق در همان فاز روتایل باقی می‌ماند. چنانکه در از شکل‌ها دیده می‌شود، تمامی مدها با افزایش دما پهن و به صورت نامتقارن جا به جا می‌شوند. البته توافق کلی این دو عامل بیشتر مربوط به خود نانوبلورکها و ویژگی‌های آنهاست. در بررسی و تحلیل طیف‌های رامان که به صورت داده‌های طیفی در اختیار داریم عوامل دیگری مانند جفت‌شدگی فونون-فوتون اپتیکی و فونون-فونون وجود دارند. وابستگی دمایی جابه‌جایی را می‌توان با برازش داده‌های

جایی Δ^4 مربوط به ناهماهنگی مرتبه چهار وابسته و مثبت است. بنابراین نتیجه جابه‌جایی بسامد ناشی از برهم کنش فونون- فونون Δ^4 از نظر مقداری ممکن است منفی یا مثبت باشد که بستگی به جمله ناهماهنگ در پتانسیل بین اتمی دارد. در مقایسه معادلات (۴) یا (۷) با (۹) باید توجه کرد که جمله اول در سمت راست معادله از اثر شبه هماهنگ یعنی جابه‌جایی بسامد ناشی از تغییر حجم $(\Delta v_p)_T = \Delta^E$ به دست می‌آید. جمله دوم در سمت راست ناهماهنگی ذاتی و مربوط به اثر مرتبه‌های بالاتر از مرتبه چهارم پتانسیل بین اتمی است، از اینرو می‌توان نوشت: $(\Delta v_T)_V = \Delta^A$ [۱۶].

در برخی مراجع، بررسی رفتار جابه‌جایی و پهن‌شدگی مدهای بسامدی با بیانی متفاوت گفته شد که معادله درجه اول یا دوم را به رفتار جابه‌جایی مد نسبت به دما وابسته می‌دانند و عوامل جابه‌جایی و پهن‌شدگی را به صورت چند جمله‌ای بیان می‌کنند. در چنین حالتی جابه‌جایی بسامد یک مد فونونی خاص را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\omega = \omega_0 + aT \quad (10)$$

که ω_0 جابه‌جایی مد رامان در صفر کلوین و a ضریب ثابت انبساط گرمایی است. وابستگی جابه‌جایی مدهای رامان بر حسب دما نتیجه مجموع دو عامل است که یکی تغییر در بسامدهای ارتعاشی ناشی از انبساط گرمایی و دیگری به خاطر جفت‌شدگی ناهماهنگ فونون‌ها با دیگر فونون‌ها است. جابه‌جایی رامان بخش حقیقی خود انرژی فونون‌ها است که به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\Omega(T) = \Omega_0 + \Delta^1(T) + \Delta^2(T) \quad (11)$$

که Ω_0 بسامد هماهنگ مد نوری، $\Delta^1(T)$ سهم انبساط گرمایی در جابه‌جایی خطوط رامان و $\Delta^2(T)$ ناشی از جفت‌شدگی ناهماهنگ است. $\Omega_0 + \Delta^2(0)$ برابر با بسامد مد رامان در $T = 0K$ است. در این بیان $\Delta^1(T)$ نقش Δ^E و $\Delta^2(T)$ نقش Δ^A را دارند. در این حالت $\Delta^1(T)$ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta^1(T) = \Omega_0 \left[\exp \left\{ -3\gamma \int_0^T \alpha(T') dT' \right\} - 1 \right] \quad (12)$$

که γ پارامتر گرونایشن (Grüneisen) مدهای رامان که یک پارامتر ترمودینامیکی مهم در بررسی اثر فشار و دما روی سرشتی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد است و $\alpha(T)$ ضریب انبساط گرمایی خطی وابسته به دماست.

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

که β ثابت انبساط گرمایی و برابر است با

$$k = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (5)$$

و k ضریب تراکم‌پذیری است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\beta}{k} \right) \left(\frac{\partial \ln v}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_V \quad (6)$$

این معادله را می‌توان بر حسب وابستگی دمایی و فشار برای مدهای رامان بشکل زیر نوشت:

$$(\Delta v_T)_P = -(\Delta v_P)_T + (\Delta v_T)_V \quad (7)$$

که طرف اول تغییر v با افزایش دما (وابستگی دمایی) از صفر تا TK در فشار ثابت (۱ بار) است و جمله اول در سمت راست بیانگر تغییر بسامد v ناشی از افزایش فشار در دمای ثابت T تا یک مقدار کافی P که سبب تغییر حجم یکسان به همان اندازه جمله سمت چپ معادله (۴) است. با قبول معادله (۵) این جمله را می‌توان از β و پارامتر گرونایشن (Grüneisen) به دست آورد:

$$\gamma = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (8)$$

که وابستگی مد به فشار را وارد می‌کند. جمله دوم در سمت راست معادله (۵) تغییر در بسامد v به خاطر دما از صفر تا TK در حجم ثابت (یعنی حجم بلور در صفر کلوین) است. پس معادلات (۴) و (۷) نشان می‌دهند که جابه‌جایی بسامد در فشار ثابت، یک سهم خالص حجمی و یک سهم خالص دمایی دارد. خاستگاه هر دوی این سهم‌ها در پتانسیل بین اتمی ناهماهنگ است. جابه‌جایی بسامد Δ یک مد فونونی خاص به خاطر ناهماهنگی با پایین‌ترین مرتبه اختلال را می‌توان بدین حالت تفکیک کرد:

$$\Delta^2 = \Delta^E + (\Delta^3 + \Delta^4) \equiv \Delta^E + \Delta^A \quad (9)$$

که Δ^E بسامدهای مستقل غیر طبیعی نوسانگر هماهنگ در شبکه منبسط شده در نتیجه تغییر حجمی $\Delta V / V$ از انبساط

دمایی است، و این معمولاً به سهم شبه هماهنگ نسبت داده می‌شود. در بیشتر جامدات $\Delta^E < 0$ است. جابه‌جایی بسامدها Δ^3 و Δ^4 ناشی از برهم کنش فونون- فونون و از پایین‌ترین مرتبه اثر پتانسیل بین اتمی درجه سوم و چهارم است. فرایند چند فوتونی بر حسب درجه سوم پتانسیل بین اتمی به جابه‌جایی بسامد منفی Δ^3 مربوط می‌شود، در حالی که جابه‌

$$+M_2 \left[1 + \frac{3}{(e^y - 1)} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (۱۵)$$

Ω_0 با استفاده از رابطه

$$\omega_0 = \Omega_0 + M_1 + M_2 \quad (۱۶)$$

به دست می‌آید و ω_0 با برون‌یابی نمودار جابه‌جایی رامان بر حسب دما در نقطه $T = 0K$ به دست خواهد آمد.

$$\Gamma(T) = N_1 \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + N_2 \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (۱۷)$$

برای بررسی رفتار جابه‌جایی و پهن‌شدگی مدهای بسامدی مختلف را می‌توان با استفاده از داده‌های آزمایشی و نسبت دادن معادله‌ای به آن و برون‌یابی معادلات (۱۳) و (۱۴) مقادیر M_1 ، M_2 ، N_1 و N_2 را محاسبه کرد که این مقادیر در جدول ۱ برای فاز روتایل آورده شده‌اند:

چنانکه مشاهده می‌شود M_2 در مقایسه با M_1 خیلی کوچک است. این نشان می‌دهد که فرایند چهار فونون در مرتبه بالاتر شرط لازم است با اینکه فرایند سه فونون نقش اساسی در سهم خالص دما در جابه‌جایی ناهماهنگ خود انرژی را ایفا می‌کند. چنانچه جابه‌جایی بسامدی در یک گستره کمتر باشد می‌توان گفت وابستگی دمایی جابه‌جایی بسامد در آن مد به وسیله سهم خالص حجم تعیین شده و جفت‌شدگی ناهماهنگ فونون-های نوری با افزایش دما خیلی شدید شود.

برای برآورد عددی ناهماهنگی ذاتی $(\frac{\partial Lnv}{\partial T})_V$ ، برای هر مد بارز فاز روتایل از وابستگی دمایی و فشاری مدها، بایستی جملات $(\frac{\partial Lnv}{\partial P})_T$ و $(\frac{\partial Lnv}{\partial T})_P$ به طور جداگانه محاسبه شوند. رفتار وابستگی دمایی فاز روتایل با استفاده از مقدارهای برون‌یابی از شکل ۴ به دست می‌آید که به شرح جدول ۲ است:

بخش جفت‌شدگی ناهماهنگ $\Delta^2(T)$ ناشی از بخش ناهماهنگ مرتبه‌های سوم و چهارم در هامیلتونی (همان Δ^3 و Δ^4) به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta^2(T) = M_1 \left\{ 1 + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{(e^{x_i} - 1)} \right\} + M_2 \left\{ 1 + \sum_{j=1}^3 \left[\frac{1}{(e^{y_j} - 1)} + \frac{1}{(e^{y_j} - 1)^2} \right] \right\} \quad (۱۳)$$

که M_1 و M_2 عدد ثابت و با برازش معادلات و انتخاب جمله اول مربوط به جفت‌شدگی فونون‌های نوری به دو فونون (فرایند سه فونون) و جمله دوم مربوط به جفت‌شدگی سه فونون و مرتبه بالاتر (فرایند چهار فونون) است. به طور مشابه پهنای خطوط رامان را نیز می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\Gamma(T) = N_1 \left\{ 1 + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{(e^{x_i} - 1)} \right\} + N_2 \left\{ 1 - \sum_{j=1}^3 \left[\frac{1}{(e^{y_j} - 1)} + \frac{1}{(e^{y_j} - 1)^2} \right] \right\} \quad (۱۴)$$

در اینجا نیز x_i و y_j شبیه رابطه (۱۳) تعریف می‌شود و N_1 و N_2 عبارتند از پارامترهای برازش پهنای خطوط، $\Gamma(T)$ ، معمولاً برابر با آهنگ میرایی فونون‌هاست که بخش موهومی خود انرژی است. معادله (۱۳) شبیه معادله (۱۴) است که جمله اول نظیر با فرایند سه فونون (و پاشی به دو فونون) و جمله دوم نظیر با فرایند چهار فونون (و پاشی به سه فونون) است. در فرایند برازش معادلات، فرض شده است

$$x_1 = x_2 = 2\hbar\omega_0 / k_B T$$

$$y_1 = y_2 = y_3 = 3\hbar\omega_0 / k_B T$$

در محاسبه جابه‌جایی و پهن‌شدگی اول بخش انبساط گرمایی را در نظر گرفتیم که به صورت زیر است:

$$\gamma \int_0^T \alpha(T') dT' + M_1 \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right]$$

جدول ۱ پارامترهای برون‌یابی جابه‌جایی و پهن‌شدگی رامان در فاز روتایل TiO_2

مد	α	Ω_0	M_1	M_2	N_1	N_2
$E_g(629\text{cm}^{-1})$	۰/۰۰۶۱	۶۲۷/۶۸۱۵	۱/۳۱۸۸	-۰/۰۰۰۳	۰/۱۴۱۴	-۰/۰۰۰۰۳
$B_{1g}(288/2\text{cm}^{-1})$	۰/۰۰۶۳	۲۸۷/۹۶۸۱	۰/۲۳۱۹	-۰/۰۰۰۰۲	۰/۱۳۷۴	-۰/۰۰۰۰۳
$A_{1g}(466/3\text{cm}^{-1})$	۰/۰۰۵۵	۴۶۵/۶۸۷۴	۰/۶۱۲۷	-۰/۰۰۰۰۱	۰/۱۳۷۵	-۰/۰۰۰۰۳

جدول ۲ دما و فشار لگاریتمی به دست آمده برای مدهای رامان فاز روتایل برای محاسبه ناهماهنگی ذاتی.

مدهای روتایل	$E_g (629 \text{ cm}^{-1})$	$A_{1g} (466,3 \text{ cm}^{-1})$	$B_{1g} (288,2 \text{ cm}^{-1})$
$(\frac{\partial \ln v}{\partial T})_P (10^{-5} \times K^{-1})$	۹۶/۹۸	۱/۱۷۹	۲/۱۸

برداشت

با بررسی اثر وابستگی دمایی نانوبلورکها TiO_2 در فاز روتایل روی مدهای فعال رامان در دمای بالا با استفاده از داده‌های آزمایشی نشان داده شد که فرآیند سه فونون و چهار فونون و نیز انبساط دمایی به قدر کافی جابه‌جایی و پهن‌شدگی مدهای رامان را توصیف می‌کند. البته محاسبه پهن‌شدگی یا جابه‌جایی مدهای رامان با افزایش دما به طور دقیق ممکن نبوده و به عبارتی میزان سهم عوامل مختلف در پهن‌شدگی‌ها و جابه‌جایی‌ها را نمی‌توان به طور جداگانه محاسبه کرد. با نتایج به دست آمده از برون‌یابی، می‌توان نتیجه گرفت که برای بلورکها نانویی TiO_2 در فاز روتایل با توجه به مثبت بودن مقدار M_1 پدیده حاکم بر این جابه‌جایی و پهن‌شدگی فرایند سه فونونی وابستگی دمایی است. اگر جابه‌جایی بسامدی در یک گستره کمتر باشد، می‌توان گفت که وابستگی دمایی جابه‌جایی بسامد در آن مد با سهم خالص حجم تعیین شده و جفت‌شدگی ناهماهنگ فونون‌های نوری با افزایش دما بسیار شدید شود.

مراجع

- [1] Halme J., "Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells", Helsinki University of Technology Press, (2002).
- [2] Gurlo A., et al., "Metal Oxides, Chemistry and Applications", CRC, Taylor and Francis Group Germany, (2006).
- [3] Park Y.R., Kim K.J., "Structural and Optical Properties of Rutile and Anatase TiO_2 thin films", Thin Solid Films, 484 (2005) 34-38.
- [4] <http://www.sekisuijushi.co.jp>
- [5] Auger Jean-Claude, Barrera Ruben G., Stout Brian, "Optical properties of an eccentrically located pigment within an air bubble", Progress in Organic Coatings 49 (2004) 74-83.
- [6] Porkodi K., Arokiamary S. Daisy, "Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst", Materials Characterization 58 (2007) 495-503.
- [7] Zhua Ke-Rong, Zhang Ming-Sheng, Honga Jian-Ming, Yin Zhen, "Size effect on phase transition sequence of TiO_2 nanocrystal", Materials Science and Engineering , A 403 (2005) 87-93.
- [8] Madhu Kumar P., Badrinarayanan S., Sastry Murali, "Nanocrystalline TiO_2 studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states", Thin Solid Films 358 (2000) 122-130.
- [9] Gajovic A., Stubicar M., Ivanda M., Furic K., "Raman spectroscopy of ball-milled TiO_2 ", Journal of Molecular Structure 563-564 (2001) 315-320.
- [10] Choi Hyun Chul, Jung Young Mee, Kim Seung Bin, "Size effect in the Raman spectra of TiO_2 nanoparticle", Vibrational Spectroscopy 37 (2005) 33-38.
- [11] Zhu Ke-Rong, Zhang Ming-Sheng, Chena Qiang, Yina Zhen, "Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO_2 nanocrystal", Physics Letters A 340 (2005) 220-227.
- [12] Zhang W. F., He Y. L., Zhang M. S., Yin Z., Chen Q., "Raman scattering study on anatase TiO_2 nanocrystals", J. Phys. D: Appl.Phys. 33 (2000) 912- 916.
- [13] Gonzalez Reinaldo J., "Raman, Infrared, X-ray and EELS Studies of Nanophase Titania, PhD Thesis", Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, July 26, 1996.
- [14] Du Y. L., Deng Y., Zhang M. S., "Variable-temperature Raman scattering study on anatase titanium dioxide nanocrystals" Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 2405-2408.
- [15] Gajovic A., Furic K., Tomasic N., Popovic S., Skoko Z., Music S., "Mechanochemical preparation of nanocrystalline TiO_2 powders and their behavior at high temperatures" Journal of Alloys and Compounds 398 (2005) 188-199.
- [16] Hearne G. R., Zhao J., Dawe A. M., Pischedda V., Maaaza M., Nieuwoudt M. K., Kibasomba P., Nemraoui O., Comins J. D., "Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO_2 : A Raman spectroscopy study at high pressure" Physical Review B70 (2004) 134102.
- [17] Li W.S., Shen Z. X., Feng Z. C., Chua S. J., "Temperature dependence of Raman scattering in hexagonal gallium nitride films", Journal of Applied Physics, 7 (2000) 87.