

铁电超微粒/硬脂酸 LB 膜的制备 和光谱特性研究^{*}

刘成林

(盐城师范专科学校物理系, 盐城 224002)

钟菊花 李远光 张兆奎

(华东理工大学物理系, 上海 200237)

(1998 年 2 月 20 日收到; 1998 年 4 月 13 日收到修改稿)

用 LB 膜技术组装铁电超微粒, 实验结果显示: LB 膜中的铁电超微粒比较稳定, 覆盖度也比较高, 并且存在介电限域效应, 在室温下具有光致发光现象; 荧光光谱具有宽的发光带, 激发光谱存在上转换现象.

PACC: 6855; 8120; 7865

1 引 言

PbTiO₃ (简称 PT) 和 BaTiO₃ (简称 BT) 是典型的具有钙钛矿结构的铁电材料, 它们的应用范围很广^[1,2]. 在 PbTiO₃ 中用 Ba²⁺ 离子部分取代 Pb²⁺ 离子组成 (Pb_{1-x}Ba_x)TiO₃ (简称 PBT) 系列材料可以适合不同的需要^[3]. 超微粒和 LB 膜同属物质的介观状态, 都具有独特的表面效应. 一般来说, 无机超微粒热稳定性和机械强度较好, 但体系中微粒的分布不规则, 难以形成均匀有序的单层和多层膜. 对于二嗜性有机分子, 通过 LB 膜技术成膜, 膜中分子均匀有序、聚集规整紧密. 二者的有机结合, 利用 LB 膜技术使超微粒排列有序的有机-无机复合膜, 既具有超微粒的量子尺寸效应, 又具有 LB 膜的分子层次上的有序、厚度可控以及便于组装的特点, 而且可以通过改变 LB 膜的成膜材料和制备条件来改变超微粒的光电特性. 因此, 用 LB 膜技术制备的有机-无机复合膜在微电子学、光电子学、非线性光学及传感器等领域有着广阔的应用前景^[4]. 本文用 LB 膜技术制备 PT、BT 和 PBT 超微粒薄膜, 对其成膜性能和光谱特性进行研究.

2 实 验

将 PT、BT 和 PBT 溶胶 (制备方法见文献[5]) 加入到亚相 (二次去离子水) 中, 浓度为 7×10^{-5} mol/L, 不同情况下 pH 值用 HCl 调节在 3—6.5 之间. 用微型进样器在亚相表面

^{*} 国家教委分子和生物分子电子学开放研究实验室基金资助的课题.

滴加 10^{-3} mol/L 的硬脂酸氯仿溶液, 让氯仿挥发一段时间, 在膜压为 25 mN/m, 提膜速度为 2 mm/min 的条件下, 在经亲水处理的玻璃基片上挂制 7 层 Y 型膜, 控制膜的转移率在 1.00 ± 0.05 之间。

紫外-可见光吸收光谱和荧光光谱是在室温下用日本岛津 UV-2201 型紫外-可见分光光谱仪和 RF-500 型荧光光谱仪测得。AFM 图像是在室温 (18℃) 及大气环境下, 采用接触(斥力)模式和标准扫描头 J 在美国数字公司的 NanoScope III 型 AFM 系统上获得的。

3 结果与讨论

3.1 成膜性能

对于 LB 膜成膜性能通常用表面压力-面积等温线 (π -A 曲线) 来描述。图 1 是超微粒-硬脂酸的 π -A 曲线, 曲线 a 为硬脂酸, b 为 PT, c 为 BT, d 为 PBT。从图上可以看出 PT, BT 和 PBT 超微粒复合单分子膜相应的“单分子”(实际上是复合分子)的截面积明显增大(截面积分别为 0.301 nm^2 , 0.300 nm^2 和 0.296 nm^2)。这是由于硬脂酸的极性端与超微粒相互作用的结果。超微粒吸附在硬脂酸的亲水基上, 一同浸入亚相中占据了一定的空间位置。在膜压较高时, 超微粒会被完全压入亚相中, 导致两条曲线重合。两者的崩溃压也不相同, 在复合单分子膜中, 它们的崩溃压明显低于硬脂酸的崩溃压(分别为 50.2 mN/m, 47 mN/m 和 56 mN/m)。这是由于超微粒的嵌入, 影响了单分子膜的结构。

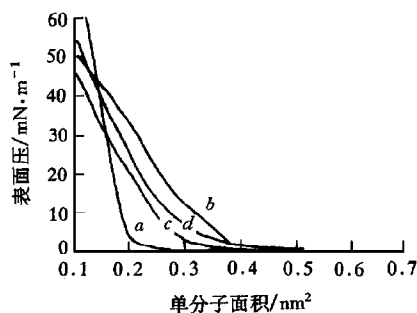


图 1 超微粒-硬脂酸单分子膜的 π -A 曲线
a 为硬脂酸; b 为 PT; c 为 BT; d 为 PBT

图 2 是 PT(a)、BT(b) 和 PBT(c) 超微粒-硬

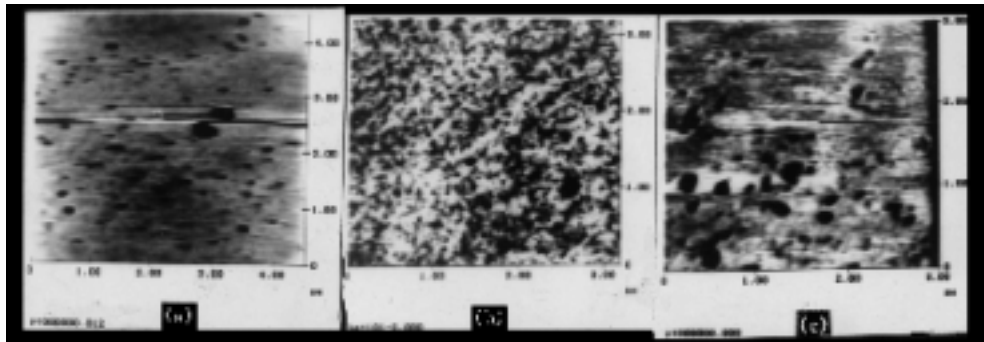


图 2 铁电超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的 AFM 图像 (a)PT; (b)BT; (c)PBT

脂酸复合 LB 膜的 AFM 图像。从图上可以看出: 复合 LB 膜中被吸附的粒子很多, 特别是 BT 超微粒的覆盖度很高, 这是制备超微粒子薄膜所要求的。粒子的形状大部分呈球形,

平均粒径在 100 nm 左右,也有少量不规则的大颗粒存在,这是由于 LB 膜的定向作用和硬脂酸作为表面活性剂的稳定作用的结果.

3.2 紫外-可见光吸收光谱

图 3 是溶胶的紫外-可见光吸收光谱,曲线 *a* 为 PT, *b* 为 BT, *c* 为 PBT.从图上可以看出,吸光度随波长减小而缓慢增大,经过一段“平台”后,吸光度突变,达到紫外-可见光区域的最高峰.这样的吸收变化说明超微粒存在着双激子.根据超微粒的表观光学带隙理论^[6],采用外推法得到 E_g 分别为 5.96 eV/5.14 eV, 6.18 eV 和 5.97 eV/5.27 eV,都远远大于铁电体体相材料的禁带宽度^[7,8],整个光谱相对于体相材料有明显的“蓝移”现象.对于超微粒吸收光谱的变化,一是由于量子尺寸效应,在超微粒中已被电子占据的分子轨道能级与未被电子占据的分子轨道能级之间的带隙随粒径减小而增大,这是产生带隙变化的根本原因.二是表面效应,具有钙钛矿结构的铁电体,其晶格是由氧八面体堆积而成的.由于氧八面体中的空隙比 Ti^{4+} 的体积大得多,使处于氧八面体空隙中的 Ti^{4+} 可以偏离氧八面体的体心位置,在一定范围内振动.在粒径减小后,大的表面张力很容易引起晶格畸变,导致晶格常数变小,使超微粒的本征振动频率增大,吸收带边移向短波方向,出现“蓝移”现象.

图 4 是超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的吸收光谱, *a* 为 PT, *b* 为 BT, *c* 为 PBT,相对于溶胶(裸露的超微粒)有明显的“红移”现象(E_g 分别为 3.54 eV, 3.76 eV 和 3.79 eV).这是由介电限域效应引起的,可以用有效质量近似来解释^[9].对于超微粒,随着粒径的减小,与体相相比的“蓝移”和“红移”同时起作用,实际上是相互竞争的.在复合 LB 膜中,由于铁电超微粒夹杂在硬脂酸单分子层中,相当于对超微粒进行了表面化学修饰^[10],而且 $\epsilon_2 > \epsilon_1$,产生了介电限域效应,使屏蔽效应减小,电子-空穴的库仑作用增强,同时增大了界

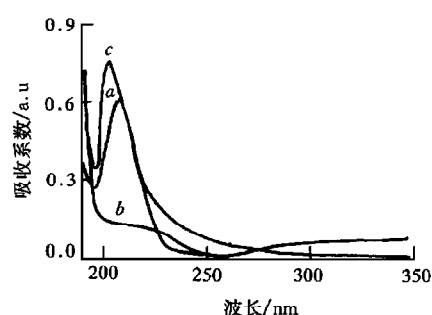


图 3 超微粒胶体的紫外-可见光吸收光谱
曲线 *a* 为 PT; *b* 为 BT; *c* 为 PBT

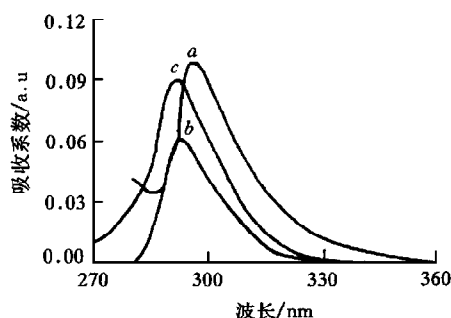


图 4 超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的紫外-可见光吸收光谱
曲线 *a* 为 PT; *b* 为 BT; *c* 为 PBT

面偶极层,使超微粒中电子-声子产生较强的耦合,导致超微粒结构的不稳定,使铁电超微粒相对于体相材料的“蓝移”大大减小,相对于裸露的铁电超微粒有明显的“红移”现象. 17 d 后测得的超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的吸收光谱与刚制备的薄膜的吸收光谱相似,最大吸收峰(峰值分别从 297 nm→301 nm, 293 nm→297 nm 和 292 nm→293 nm)基本保持

不变,说明复合 LB 膜中的超微粒基本是稳定的。

3.3 荧光光谱和发射光谱

图 5(实线)是超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的荧光光谱,整个荧光光谱带很宽,与钙钛矿化合物吸收限有拖尾现象有关,反映了钙钛矿结构特征。荧光光谱中的双峰结构,曲线 *a* 为 PT, *b* 为 BT, *c* 为 PBT, 峰值分别为 375 nm/387 nm, 372 nm/385 nm 和 374 nm/383 nm, 可以用铁电体的电子能带结构来说明。在它们的能带结构中^[11], 导带有六个极小, 这些极小沿晶体的主要对称轴分布。在立方相中, 这些极小是简并的。转变为四方相时, 由于晶格的畸变, 简并被消除, 使两个不同方向上的自发极化能量的最小值相差一定的数值(室温下为 0.1 eV 左右, 对应的波长变化为 14 nm), 实验中两峰相距 13 nm 左右, 恰好与之对应, 复合 LB 膜中铁电超微粒属于多晶性质的钙钛矿化合物结构, 而且硬脂酸单分子膜的晶格常数与铁电超微粒的 *c* 轴晶格常数匹配较好, 使其择优取向, 从而导致超微粒的分立能级的强度不同, 因而两峰强度不同。

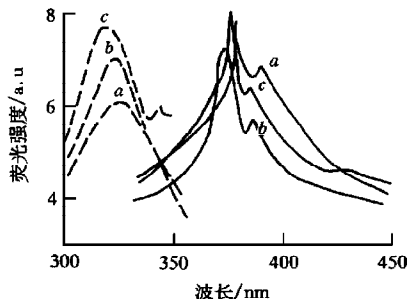


图 5 超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的荧光光谱(实线)和发射光谱(虚线) 曲线 *a* 为 PT; *b* 为 BT; *c* 为 PBT

对于晶体材料, 由于受选择定则的限制, 在室温下难以观察到发光现象。当粒子尺寸进入纳米量级后, 材料界面的平移对称性被破坏, 特别是超微粒被有机介质覆盖后, 产生了界面偶极层, 介电限域效应导致超微粒子表面能带结构的变化, 使原来体相材料中受选择定则限制的禁戒跃迁变为允许。由于铁电体的激子玻尔半径比较大, 很容易满足 $R < a_B$ 的条件, 使电子的平均自由程受到小粒径的限制, 而局限在很小范围内, 空穴很容易与电子产生激子, 在导带底附近形成一些激子能级, 产生激子发光带。由于这样的原因, 在室温下可以观察到光致发光现象。

图 5(虚线)是超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的发射光谱。发射光谱是用波长为 370 nm 的紫外光激发产生的, 它们的峰值 327 nm, 325 nm 和 321 nm。一般情况下, 在光致发光中激发光波的波长总是小于荧光的波长^[12], 其多余的能量转化为固体的热能。但是, 对于铁电超微粒来说, 荧光的波长比激发光的波长短, 这是一种上转换现象。产生的原因是: 材料被超微化后, 在原来的禁带中出现了一些类似于“杂质能级”的能级, 电子在这些能级上的寿命稍微长了一些, 使这些能级成为电子跃迁的台阶。在测量过程中, 由于样品被日常的光线照射, 使电子激发到这些台阶上, 在紫外光照射下电子再次受到激励而跃迁到更高的能级上, 电子从这些能级上跃迁回基态时能够释放出比激发光更高的能量。

4 结 论

通过对铁电超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的研究, 可知: (1) 利用 LB 膜技术可以组装铁电超微粒, LB 膜中的超微粒比较稳定、覆盖度也比较高; (2) 复合膜中的铁电超微粒存在

介电限域效应,在室温下具有光致发光现象,与表面包裹超微粒具有相似的特征;(3)荧光光谱具有双峰结构的发光带,激发光谱存在上转换现象。

- [1] C.H.Lai, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(1993),781.
- [2] K.Saegusa, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(1995),1495.
- [3] Yoshiho Ito, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1995),2695.
- [4] J.A.Zasidzinski, *et al.*, *Science*, **263**(1994),1726.
- [5] Liu Chenglin, Master's degree paper, East China University of Science and Technology, 1997.
- [6] J.Tauc, Optical properties of solid, North-Holland, Amsterdam, 1970:27
- [7] D.Leinen, *et al.*, *Thin Solid Films*, **272**(1996),99.
- [8] G.M.Davis, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989),112.
- [9] T.Takagahara, *Phys. Rev.*, **B47**(1993),4569.
- [10] X.G.Peng, *et al.*, *Thin Solid Films*, **210/211**(1992),401.
- [11] Liu Chenglin, *et al.*, *Jourant of East China University of Science and Technology*, **23**(1997),377.
- [12] Zhang Zhiming, *et al.*, Optics, Beijing: High Education Press, 1995,170.

PREPARATION AND SPECTRAL CHARACTERIZATION STUDIES OF FERROELECTRIC ULTRAFINE PARTICLES/STEARIC ACID LB FILM *

LIU CHENG-LIN

(Physics Department of Yancheng Teachers' College, Yancheng 224002)

ZHONG JU-HUA LI YUAN-GUANG ZHANG ZHAO-KUI

(Physics Department of ECUST, Shanghai 200237)

(Received 20 February 1998; revised manuscript received 13 April 1998)

ABSTRACT

Ferroelectric ultrafine particles were fabricated with LB film technique. The experimental results showed: The ferroelectric ultrafine particles were stable with a higher coverage ratio, and had a dielectric confinement effect in the LB films. The LB film showed photoluminescence at room temperature. The fluorescence spectrum consisted of wide luminescence bands. The emission spectrum had up-conversion.

PACC: 6855; 8120; 7865

* Project supported by the State Education Commission through the Foundation for Experimental Research on Electronics of Molecules and Biomolecules.