

# PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的光谱特性\*

刘成林

(盐城师专物理系, 盐城 224002)

李远光 张兆奎

(华东理工大学物理系, 上海 200237)

**摘 要** PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸复合超薄膜用 LB 膜技术制备, 用  $\pi$ -A 曲线和原子力显微镜 (AFM) 进行膜性能的特征。紫外-可见光吸收光谱、荧光光谱和拉曼光谱表明: PbTiO<sub>3</sub> 超微粒及其复合 LB 膜具有量子尺寸效应和介电限域效应; 复合 LB 膜在室温下具有光致发光现象和软模发生了变化。

**关键词** PbTiO<sub>3</sub> 超微粒, 复合 LB 膜, 光谱。

PbTiO<sub>3</sub> 是一种典型的钙钛矿化合物, 具有热释电性、压电性和铁电性, 近几年来发展起来的 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜, 有望成为高性能指数、高灵敏度的热释电红外探测材料, 尤其适用于制备多元红外探测器<sup>[1]</sup>。因此, PbTiO<sub>3</sub> 薄膜制备技术日益受到人们重视。制备 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜的方法主要有溅射法<sup>[2]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[3]</sup>等。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, 作者用 LB 膜技术制备了 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸复合超薄膜, 并进行光谱的研究。

## 1 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的制备

PbTiO<sub>3</sub> 超微粒用胶体化学方法制备<sup>[3]</sup>。PbTiO<sub>3</sub> 胶体加入亚相(二次去离子水)中, 浓度为  $7 \times 10^{-5}$  mol/L, pH 值调节在 6~ 6.5 之间。将  $10^{-3}$  mol/L 的硬脂酸氯仿溶液滴加在复合亚相表面, 形成 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸复合单分子层。 $\pi$ -A 曲线具有三态膜的特征, 并且和硬脂酸的  $\pi$ -A 曲线明显不同, 如图 1 所示。在复合单分子膜中, 相应的“单分子”(实际上是 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒和硬脂酸的复合分子)的截面积( $0.301 \text{ nm}^2$ )明显大于硬脂酸分子面积( $0.205 \text{ nm}^2$ )。PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸复合膜的崩溃压( $42 \text{ mN/m}$ )也低于硬脂酸的崩溃压。控制压膜速度为  $5 \text{ mm/min}$ , 在一定的表面压力下, 用  $2 \text{ mm/min}$  的提膜速度, 在石英玻璃和 Si 基片上挂制不同层数的 Y 型膜。PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸 LB 膜(7 层 Y 型)的表面形貌如图 2(a) 所示

\* 国家教委分子与生物分子电子学开放研究实验室开放课题资助项目。

收稿日期: 1997-12-30; 收到修改稿日期: 1998-05-11

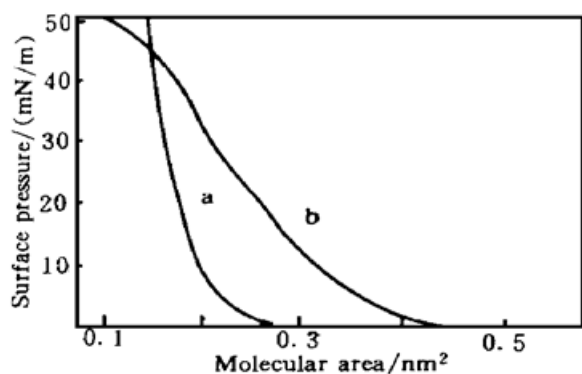


Fig. 1 The  $\pi$ -A curves of stearic acid (a) and PbTiO<sub>3</sub> ultrafine particles/stearic acid (b)

(原子力显微镜图像是在室温及大气环境下,采用接触模式和标准扫描头 J 在美国数字公司的 NanoScope Ⅲ型原子力显微镜系统上获得)。图上可以看出 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒明显地夹杂在硬脂酸 LB 膜中, PbTiO<sub>3</sub> 超微粒孤立地分布, 粒度在 20~ 80 nm 范围内, 平均粒径在 50 nm 左右, 有少量的大颗粒。图 2(b) 是复合 LB 膜经过 500°C 烧结以后的原子力显微镜图像, 由于温度升高使 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒聚集成大颗粒(粒径在 300 nm 左右), 出现类似 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒薄膜的结构特征。

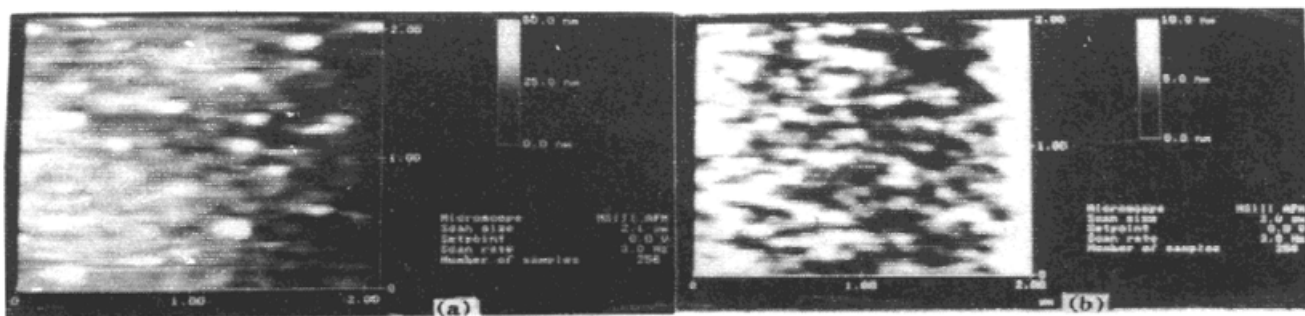


Fig. 2 AFM photographs of PbTiO<sub>3</sub> ultrafine particles/stearic acid LB film (7 layers) (a) and 500°C thermal treatment (41 layers) (b)

## 2 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的光谱特性

### 2.1 紫外-可见吸收光谱

紫外-可见吸收光谱用日本岛津 UV-2201 型分光光谱仪在室温下测得。图 3 是 PbTiO<sub>3</sub> 胶体的紫外-可见吸收光谱。图上可以看出: PbTiO<sub>3</sub> 超微粒的起始吸收边在 240 nm 左右, 吸收系数随波长减小而缓慢增大, 在 207 nm 处达到紫外区域的最高峰, 然后吸收系数下降再回升, 这样的吸收变化说明超微粒存在双激子现象。根据超微粒表观光学带隙理论<sup>[4]</sup>外推(图 3 中的插图)得到 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒表观光学带隙为 5.96 eV 和 5.14 eV, 相对于体相材料的禁带宽度(3.6 eV)<sup>[5]</sup>有明显的“蓝移”现象, 这是由量子尺寸效应和表面效应引起的。

图 4 是新制备(a)和存放 17 天后(b)的 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸 LB 膜(7 层 Y 型)的紫外-可见吸收光谱。两者的吸收边基本相同, 都在 350 nm, 最大吸收峰分别为 297 nm 和 301 nm。采用上述同样的方法, 可得到表观光学带隙为 3.54 eV 和 3.52 eV, 两者相差很小, 说明 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒在复合 LB 膜中没有发生强烈的胶凝, 粒径变化很小, 基本处于稳定状态。两种情况下, PbTiO<sub>3</sub> 超微粒的表观光学带隙相对于体相材料的禁带宽度有明显的“红移”现象。因为 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒组装在 LB 膜中, 相当于对 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒进行了表面化学修饰, 由于表面极化引起红移, 这是介电限域效应的体现。根据 Takagahara 的有效质量近似<sup>[4]</sup>, 由于  $\epsilon_2 > \epsilon_1$ , 产生了介电限域效应, 使屏蔽效应减弱, 电子-空穴的库仑作用增强, 同时增大了界面偶极层, 使 PbTiO<sub>3</sub> 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, 使复合膜中的 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒相对于体相材料出现“红移”现象。

图 5 是 3、7、11、15、19 层 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸 LB 膜的紫外-可见吸收光谱与膜层数

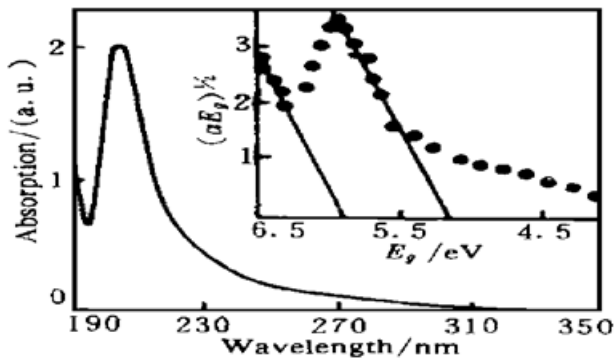


Fig. 3 UV-visible absorption spectrum of  $\text{PbTiO}_3$  colloid

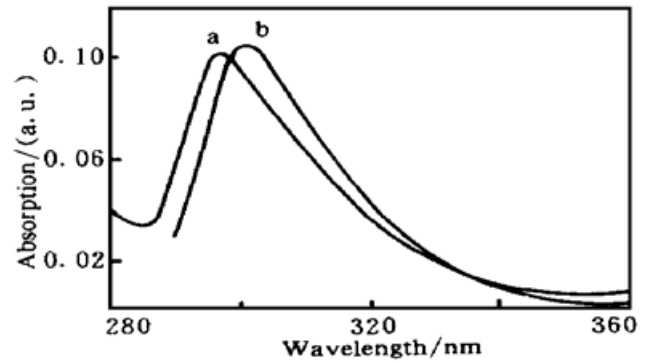


Fig. 4 UV-visible absorption spectrum of  $\text{PbTiO}_3$  ultrafine particles/stearic acid LB film (7 layers Y type). a: New-preparation, b: After 17 days

之间的关系。当膜层数增加时,吸收系数也相应增大,吸收系数与膜的层数基本成线性关系,反映了  $\text{PbTiO}_3$  超微粒-硬脂酸单分子膜在转移过程中,转移率基本保持不变,  $\text{PbTiO}_3$  超微粒在复合膜中的分布是很均匀的。

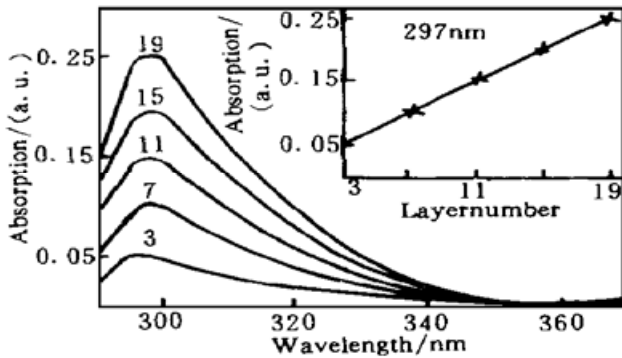


Fig. 5 The relation of UV-visible absorption spectrum and film-layer number

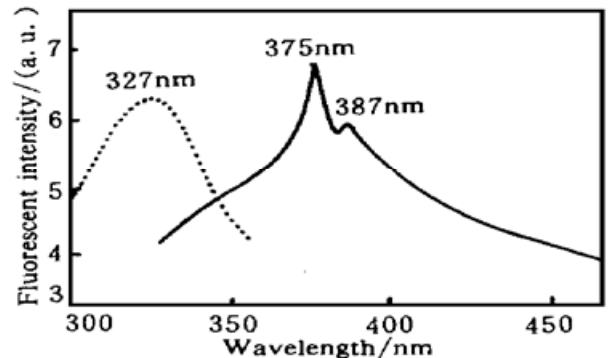


Fig. 6 The fluorescent spectrum of  $\text{PbTiO}_3$  ultrafine particles/stearic acid composite LB film

## 2.2 荧光光谱

荧光光谱用日本岛津 RF-500 型荧光光谱仪在室温下测得。荧光光谱有 375 nm 的主峰和 387 nm 的肩峰(300 nm 的紫外光激发),整个发光带比较宽。327 nm 的发射峰是用波长为 370 nm 的紫外光激发产生的。

$\text{PbTiO}_3$  超微粒-硬脂酸复合 LB 膜在室温下出现光致发光现象,说明表面化学修饰明显地改变超微粒的光学性质。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。由于铁电材料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。荧光光谱中的双峰结构可由钙钛矿化合物的能带结构理论来解释。对于钙钛矿化合物在立方相时能带是简并的<sup>[4]</sup>,而在四方相时,由于晶格的畸变,能带的简并被消除,出现分立能级而使发光带中出现分立峰。复合 LB 膜中  $\text{PbTiO}_3$  超微粒属于多晶性质的钙钛矿结构,而且硬脂酸单分子膜的晶格常数(0.418 nm)与  $\text{PbTiO}_3$  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。

### 2.3 拉曼光谱

拉曼光谱用美国Spex-1403型激光拉曼光谱仪测量, 激发光源为Ar<sup>+</sup> 488 nm线, 输出功率 200 mW。

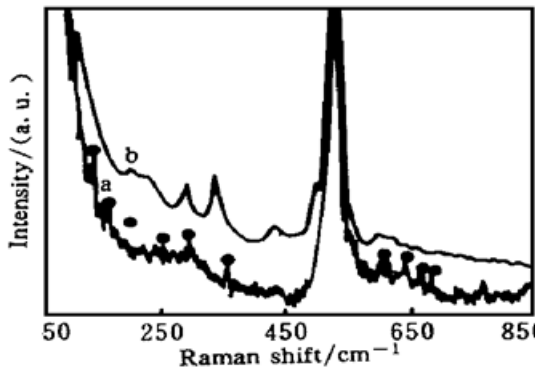


Fig. 7 Raman spectrum of PbTiO<sub>3</sub> ultrafine particles/stearic acid composite LB film (41 layers)

图 7 中的曲线 a 是沉积在 Si 基片上的 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸复合 LB 膜(41 层)的拉曼光谱。图上 520 cm<sup>-1</sup> 的峰来自于 Si 基片的一阶振动模, 其他峰都是来自于 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒薄膜。620 cm<sup>-1</sup> 到 690 cm<sup>-1</sup> 范围内的宽谱带对微结构极其敏感, 与 LB 膜中定位的晶粒结构相对应。106 cm<sup>-1</sup> [A<sub>1</sub>(1TO) + E(1LO)]、260 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1</sub> + E)、356 cm<sup>-1</sup> [A(2TO)] 和 770 cm<sup>-1</sup> [A<sub>1</sub>(3LO)] 处的声子频率比单晶的声子频率来得低, 与 Sanjurjo<sup>[6]</sup> 观察到的结果相似, 这种现象与复合膜的压缩应力有关。168 cm<sup>-1</sup> 处的振动模向高频移动, 可能是沿 c 轴的拉伸应力作用的结果<sup>[7]</sup>。复合膜中内应力的产生是由于 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒和硬脂酸单分子层

之间具有不同的膨胀系数引起的。138 cm<sup>-1</sup> 处的拉曼峰是由 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒的量子尺寸效应以及 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒与硬脂酸单分子层之间的相互作用引起的。图 7 中的曲线 b 是经过 500℃ 处理 1 小时后的 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒薄膜的拉曼光谱, 在这种情况下硬脂酸单分子层已经被完全除去, 余下的是晶化后的 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒薄膜。与文献[6]相比, 拉曼光谱中的 117 cm<sup>-1</sup> [A<sub>1</sub>(1TO)]、206 cm<sup>-1</sup> [E(2TO)] 和 620 cm<sup>-1</sup> [A<sub>1</sub>(3TO)] 模的频率增大, 287 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1</sub> + E) 和 433 cm<sup>-1</sup> [E(2LO)] 模的频率减小, 而 341 cm<sup>-1</sup> [A<sub>1</sub>(2TO)] 的模不变。可见在 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸复合 LB 膜中 PbTiO<sub>3</sub> 的振动模发生了变化。

**结 论** 根据 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸复合 LB 膜的紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和拉曼光谱可知: 复合 LB 膜中的 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒由于量子尺寸效应和介电限域效应, 吸收光谱出现“蓝移”和“红移”现象。荧光光谱有 375 nm 和 387 nm 的双峰结构。拉曼光谱反映出复合 LB 膜中的 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒的分子振动模发生了变化。原子力显微镜图像能够显示出 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸复合 LB 膜中 PbTiO<sub>3</sub> 超微粒的形貌和经过 500℃ 热处理后超薄膜的形貌。

### 参 考 文 献

- [1] Kengi L, Yoshihiro T, Ryochi T *et al.*. Preparation of c-axis oriented PbTiO<sub>3</sub> thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**(1): 361~ 367
- [2] Okuyama M, Hamakawa Y. Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> thin films and their application. *Internat. J. Engng. Sci.*, 1991, **29**(1): 391~ 395
- [3] Bersari D, Lottici P P, Montenero A *et al.*. Phase transformations in sol-gel prepared PbTiO<sub>3</sub>. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**(4): 3153~ 3157
- [4] 刘成林, 李远光, 钟菊花等. BaTiO<sub>3</sub> 超微粒-硬脂酸 LB 膜的研究. 华东理工大学学报, 1996, **23**(3): 377~ 382
- [5] Leinen D, Caballero A, Fernandez A *et al.*. Structural characterization of PbTiO<sub>3</sub> thin films prepared by ion beam induced CVD and evaporation of lead. *Thin Solid Films*, 1996, **272**(1): 99~ 105
- [6] Taguchi I, Pignolet A, Wang L *et al.*. Raman scattering from PbTiO<sub>3</sub> thin films prepared on silicon sub-

- strates by radio frequency sputtering and thermal treatment. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(1) : 394~ 399
- [7] Calos N, Forrester J, White T J *et al.*. Structural and Raman analyses of the  $(\text{A}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  (A = Ca, Sr, Ba) perovskites. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**(5) : 4930~ 4935

## Spectral Characteristic of $\text{PbTiO}_3$ Ultrafine Particle-Stearic Acid Composite LB Film

Liu Chenglin

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

Li Yuanguang      Zhang Zhaokui

(Department of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(Received 30 December 1997; revised 11 May 1998)

**Abstract**  $\text{PbTiO}_3$  ultrafine particle-stearic acid composite ultrafine film was fabricated by LB film technology, and characterized by  $\pi$ -A curve and atom force microscope. The UV-visible absorption, fluorescent and Raman spectra showed that:  $\text{PbTiO}_3$  ultrafine particle and composite LB film had quantum-size effect and dielectric confinement effect. In composite ultrathin film,  $\text{PbTiO}_3$  ultrafine particles had photo-luminescence at room temperature and their soft-mode changed.

**Key words**  $\text{PbTiO}_3$  ultrafine particle, composite LB film, spectra.