

文章编号: 0253-2239(2005)10-1425-4

二氧化钛胶体及其自组装薄膜的光谱分析

余海湖 余丁山 李小甫 周灵德 姜德生

(武汉理工大学光纤传感技术与信息处理省部共建教育部重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 水解钛酸四丁酯制备了二氧化钛胶体;采用静电自组装技术制备了聚电解质与二氧化钛胶体的复合薄膜;采用吸收光谱和荧光光谱对二氧化钛胶体及其复合薄膜进行了表征。吸收光谱显示,胶体的吸收带边蓝移,显示出量子尺寸效应,胶体的荧光光谱出现了多个发光带,最短发光波长位于 371 nm,发光主要集中在蓝光区域内;在 252 nm 光源激发下,复合薄膜的发射谱带具有二氧化钛水溶胶的发射谱带的特征,荧光发射主要来源于二氧化钛,聚电解质的引入对复合薄膜的光致发光特性有一定影响。

关键词: 薄膜光学;光谱分析;紫外-可见光吸收;光致发光;二氧化钛;胶体;自组装薄膜

中图分类号: O433.4 文献标识码: A

Spectroscopic Studies of Colloidal TiO₂ and Its Self-Assembled Composite Films

Yu Haihu Yu Dingshan Li Xiaofu Zhou Lingde Jiang Desheng

(Key Laboratory of Fiber Optic Sensing Technology and Information Processing of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: Colloidal TiO₂ was prepared by hydrolyzing tetra-*n*-butyl titanate. PSS/TiO₂ composite films were fabricated through the electrostatic self-assembly multilayer process. Both the colloidal TiO₂ and the composite films were characterized with a UV-vis spectrophotometer and a fluorescence spectrophotometer respectively. The ultraviolet-visible absorption spectrum of the colloidal TiO₂ shows that the absorption onset shifts to blue and that quantum size effect can be observed. The photoluminescent spectrum of the colloid shows that the shortest luminescence wavelength is 371 nm and that the photoluminescence is within the blue part of the spectrum. The photoluminescence behavior of the PSS/TiO₂ composite film is similar to that of colloidal TiO₂, and the luminescence of thin films mainly results from TiO₂. However, PSS in the films has some influence on the photoluminescence behavior of the films.

Key words: thin film optics; spectroscopic analysis; ultraviolet-visible absorption; photoluminescence; titanium dioxide; colloid; self-assembled thin film

1 引 言

纳米二氧化钛具有不同于宏观材料的物理、化学性质,在光学、光电子学、催化等诸多领域有广阔的应用前景。以二氧化钛纳米粒子为基础的复合薄膜通常具有良好的光电特性,可用于制备新型光学薄膜器件。与之相关的研究非常活跃^[1~3]。

水解钛酸四丁酯制备了二氧化钛胶体,采用静电自组装成膜技术制备了聚电解质与二氧化钛胶体

的纳米复合薄膜,采用 X 射线衍射仪、紫外-可见分光光度计和荧光光谱仪对二氧化钛胶体及其自组装薄膜进行了分析。

2 实验部分

原料为钛酸四丁酯(tetra-*n*-butyl titanate)、异丙醇、硝酸等。制备方法参见文献[4]。聚 4-苯乙烯磺酸钠[poly(sodium 4-styrenesulfonate), PSS]平

作者简介: 余海湖(1963~),男,湖北鄂州人,武汉理工大学研究员,主要从事光电功能薄膜方面的研究。

E-mail: hhyu@mail.whut.edu.cn

收稿日期: 2004-09-22; 收到修改稿日期: 2005-03-30

均分子量为 70000。将其溶于去离子水,浓度为 2 mg/mL。聚二烯丙基二甲基氯化铵 [poly (diallyldimethylammonium) chloride, PDDA] (高分子量聚合物, 20% 的水溶液) 用去离子水稀释到 0.01 mol/L (以单体计), pH 值调整到 10.5。

在水溶液中, 聚电解质 PDDA 电离形成季铵阳离子基团而带正电荷, 聚电解质 PSS 电离形成磺酸根阴离子基团而带负电荷。所制备的 TiO_2 胶体的 pH 值约为 1, TiO_2 的等电点为 6.0~6.7, 故 TiO_2 胶体粒子带正电荷。因此, PSS 可与 TiO_2 配对制备自组装薄膜。

将表面经过羟基化处理的基片浸入 PDDA 的水溶液中, PDDA 在基片表面吸附形成单层膜, 使基片表面带正电荷。再将基片浸入 PSS 水溶液中 5 min, 取出用去离子水淋洗, 吹干; 浸入 TiO_2 胶体溶液中 5 min, 取出用去离子水淋洗, 吹干。重复浸镀 PSS 和 TiO_2 , 直至获得一定层数的 PSS/ TiO_2 薄膜, 薄膜的最外层为 TiO_2 。

X 射线衍射分析采用 Rigaku D/MAX-YB 型 X 射线衍射仪, 紫外-可见光吸收光谱测量采用 Shimadzu UV-2450 紫外-可见分光光度计, 荧光光谱测量采用 Hitach F-4500 荧光光谱仪。

3 结果与讨论

图 1 为 TiO_2 胶体干燥后粉末的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。位于 $2\theta = 25.16^\circ$ 的布拉格衍射峰为板钛矿 TiO_2 (120) 晶面的衍射, 位于 37.68° 、 48.08° 和 54.82° 衍射峰分别属于板钛矿 TiO_2 的 (201)、(231) 和 (241) 晶面的衍射。因此所制备的 TiO_2 胶体的主晶相为板钛矿。

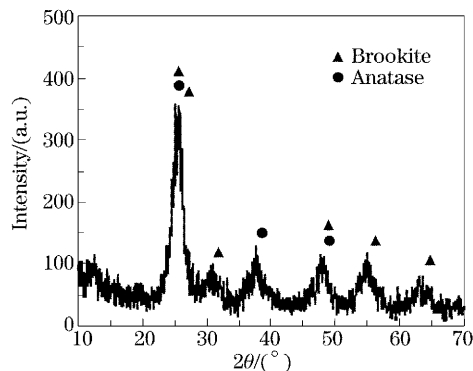


图 1 TiO_2 粉末的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of TiO_2 powder

图 2 为胶体的紫外-可见光分光吸收谱 (UV-vis)。图谱显示, TiO_2 胶体的吸收带边大约为

370 nm。体相金红石型 TiO_2 的理论吸收带边在 410 nm 附近, 体相锐钛型 TiO_2 的理论吸收带边在 388 nm 附近^[5]。与体相金红石相比, TiO_2 胶体的吸收带边蓝移了 40 nm。半导体纳米微粒的吸收带隙主要受到电子-空穴量子限域能、电子-空穴库仑相互作用能和介电效应引起的表面极化能的影响。吸收光谱的吸收带边向短波蓝移, 说明量子尺寸效应的影响大于库仑作用能和表面极化能的影响, 即吸收带边蓝移是由量子尺寸效应引起的。当半导体微粒细化到一定程度时, 电子、空穴的运动受到限制, 连续能带结构分裂为准分离能级, 带隙增加, 电子从价带激发到导带需要更大能量, 导致吸收带边蓝移。半导体材料最基本的光吸收源于能带到能带或到激子态的吸收, 即电子从价带到导带的跃迁。其特点是, 在越过吸收波长阈值后吸光度快速上升。由图 2 可见, 在 370 nm 以上的区域, TiO_2 胶体几乎不产生光学吸收, 而在 370 nm 以下吸光度上升很快, 即样品在可见光范围内, 光吸收不明显, 而在紫外区, 光吸收强烈。 TiO_2 属于宽带隙 n 型半导体, 其吸收波长阈值在紫外光区, 能量大于或等于禁带宽度的光子入射到 TiO_2 粒子上时, 粒子将吸收光子, 价带上的电子跃迁到导带, 从而产生强烈的光吸收。在 240 nm 左右有一肩峰, 为激子吸收峰。对于半导体纳米微粒, 由于电子行为受到空间限域效应的影响, 其激子吸收强度随颗粒尺寸的减小而增强, 因此在常温下可以观察到激子吸收, 而常温下体相材料的激子吸收峰通常观察不到。

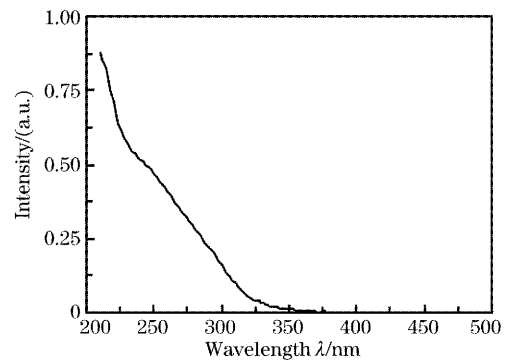


图 2 TiO_2 胶体的紫外-可见光吸收光谱
Fig. 2 Ultraviolet-visible absorption spectrum of colloidal TiO_2

根据 Brus 等人提出的公式:

$$\Delta E = h^2 \pi^2 / 2R^2 (1/m_e + 1/m_h) - 1.86e^2 / \epsilon R,$$

可以粗略估算纳米颗粒的大小。式中的 ΔE 为纳米微粒吸收边对应的能量与其体相带隙的能量之差; h 为普朗克常量; m_e 、 m_h 分别为电子和空穴的有效

质量; ϵ 为 TiO_2 的介电常量; 由体相 TiO_2 的 m_e 、 m_h 和 ϵ 值, 可以粗略计算出 TiO_2 纳米微粒的粒径大约为 4~5 nm。

图 3 为 TiO_2 胶体在 252 nm 波长激发下的荧光发射谱。常温下, 体相 TiO_2 很难观察到光致发光现象。但是纳米 TiO_2 可在常温下发光^[6~8]。由图 3 可以看出, TiO_2 胶体的发光谱带较宽, 在 371 nm、464 nm 和 735 nm 处出现明显发光峰。其中 371 nm 的发光峰应属于 TiO_2 纳米微粒的带边发光, 对应于最低非占据轨道(LUMO)-最高占据轨道(HOMO)之间的电子跃迁发射。464 nm 处的发光应属于 TiO_2 纳米微粒的表面态发光。半导体纳米微粒的界面/表面存在大量的缺陷和空位, 这些表面态属于束缚能级, 对电子或空穴有较强的捕获作用, 处于激发态的电子一部分首先被表面态俘获, 然后以辐射跃迁的形式回到基态。

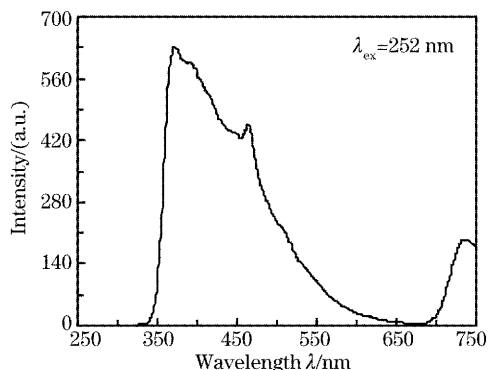


图 3 TiO_2 胶体的荧光光谱

Fig. 3 Photoluminescent spectrum of colloidal TiO_2

复合薄膜 $(\text{PSS}/\text{TiO}_2)_{30}$ 的荧光光谱如图 4 所示。图中曲线 a 为 TiO_2 胶体在 320~500 nm 之间的荧光谱线, 曲线 b 为 $(\text{PSS}/\text{TiO}_2)_{30}$ 薄膜的谱线。与 TiO_2 胶体比较, 30 双层 PSS/TiO_2 复合薄膜在 370 nm 以上的谱带与胶体的相似。虽然出现了一些精细的振动结构, 但其发射谱带明显地具有 TiO_2 水溶胶的发射谱带的特征。362 nm 左右的尖锐发光峰可归属为 TiO_2 纳米微粒的特征发光峰。与 TiO_2 胶体的特征发光峰(位于 371 nm)比较, 该发光峰蓝移了 9 nm, 这可能与引入聚电解质 PSS 所致的介电限域效应有关。在 350 nm 处均出现一个肩峰, 可能是由于表面 Ti-OH 基电子跃迁引起的发光^[5]。说明 TiO_2 胶粒表面存在丰富的表面羟基。以上结果表明复合薄膜的荧光发射主要来源于 TiO_2 。

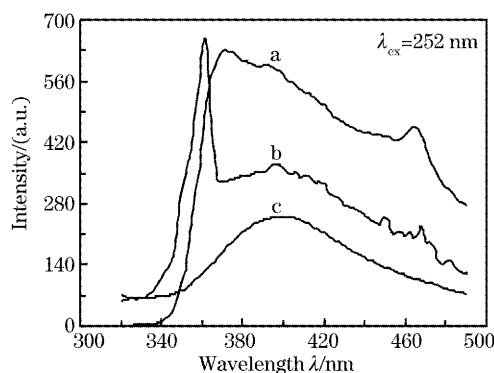


图 4 TiO_2 胶体(a)、 $(\text{PSS}/\text{TiO}_2)_{30}$ 薄膜(b)和 PSS 粉末(c)的荧光光谱

Fig. 4 Photoluminescent spectra of colloidal TiO_2 (a), $(\text{PSS}/\text{TiO}_2)_{30}$ film (b) and PSS powder (c)

图 4 曲线 c 为 PSS 的荧光谱线。PSS 粉末的发射谱的中心波长在 400 nm 左右, 曲线平滑, 峰型基本对称。PSS 带有苯环, 400 nm 处的发光峰应该属于苯环中的 π - π^* 电子跃迁。薄膜中引入 PSS 将改变 TiO_2 纳米粒子的发光特性。由图 4 可以看到, 与 TiO_2 胶体相比, 薄膜在 370 nm 以上的荧光强度明显减弱, 这表明聚合物 PSS 的引入对 TiO_2 纳米粒子的发光有一定的猝灭作用。荧光猝灭可能起因于能量转移、电荷转移, 或 PSS 对纳米 TiO_2 表面态的修饰作用。由于 TiO_2 的荧光发射光谱与 PSS 的吸收光谱几乎没有交叠, 可以忽略能量转移猝灭机制。PSS 高分子长链在薄膜层间穿插, 对颗粒的表面有一定的修饰作用, 降低了颗粒的表面缺陷态密度, 导致表面态发光减弱; PSS 可能直接从光激发的微粒的导带或表面态获得电子, 导致荧光的电荷转移猝灭。

4 结 论

水解钛酸四丁酯制备了 TiO_2 胶体, X 射线衍射分析结果表明胶体粒子的主晶相为板钛矿; 紫外-可见光吸收光谱显示 TiO_2 胶体的吸收带边蓝移, 呈现量子尺寸效应; 在荧光光谱上可观察到 TiO_2 的带边发光峰和表面态引起的发光峰, 发光主要集中在蓝光谱区。 TiO_2 胶体与聚电解质 PSS 配对制备自组装薄膜, 实验结果显示该体系具有很好的自组装成膜性能。薄膜的荧光光谱显示, 薄膜的发射谱带具有 TiO_2 水溶胶发射谱带的特征, 荧光发射主要源于 TiO_2 , 引入 PSS 对 TiO_2 纳米粒子的光致发光特性有影响。

参 考 文 献

- 1 Jia Qiaoying, Le Yueqin, Tang Yongxing *et al.*. Broadband and scratch resistant antireflective coating composed of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ prepared from sol-gel processing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 65~69 (in Chinese)
贾巧英, 乐月琴, 唐永兴等. 溶胶-凝胶法制备耐磨宽带 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 增透膜[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1): 65~69
- 2 Tang Jieying, Zhang Xuping, Meng Lili. Microstructure and characteristics of nanocrystalline TiO_2 thin films for photoelectrochromic devices[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(12): 1502~1506 (in Chinese)
唐洁影, 张旭苹, 孟莉莉. 光电变色器件用纳米晶氧化钛薄膜的微结构与特性[J]. *光学学报*, 2003, **23**(12): 1502~1506
- 3 Zhai Jiwei, Shi Wensheng, Zhang Liangying *et al.*. Sol-gel preparation and optical nonlinearity of CdS microcrystallite-doped $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(12): 1686~1689 (in Chinese)
翟继卫, 师文生, 张良莹等. 溶胶-凝胶法制备 CdS 微晶掺杂 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜及其非线性光学特性[J]. *光学学报*, 1998, **18**(12): 1686~1689
- 4 Shen Yaochun, Wang Lin, Lu Zuhong *et al.*. Preparation and characterization of titanium dioxide microporous electrode [J]. *Chin. J. Mater. Res.*, 1995, **9**(1): 81~84 (in Chinese)
沈耀春, 王 林, 陆祖宏等. TiO_2 多孔电极的制备与表征[J]. *材料研究学报*, 1995, **9**(1): 81~84
- 5 Zhang Yuhong, Wu Ming, Xiong Gouxing *et al.*. Preparation and spectroscopic characterization of quantum-size titanium dioxide[J]. *Chem. J. on Internet.*, 2000, **2**(3): 17
- 6 Yanjing Liu, Richard O. Claus. Blue light emitting nanosized TiO_2 colloids[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**(12): 5273~5274
- 7 Yunxia Jin, Guanghai Li, Yong Zhang *et al.*. Photoluminescence of anatase TiO_2 thin films achieved by the addition of ZnFe_2O_4 [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, **13**(44): L913~L918
- 8 Li Qi, Wang Chunxia, Wang Zhao. Spectra characteristics of TiO_2/CF nano-particle films[J]. *Phys. Experiments*, 2003, **23**(11): 45~48 (in Chinese)
李 琪, 王春霞, 王 钊. TiO_2/CF 纳米颗粒膜的光谱特性研究[J]. *物理实验*, 2003, **23**(11): 45~48