

Abstract

A novel nanocomposite—thin films of ferroelectric with embedded semiconductor quantum dots were prepared by Sol-gel process. Composite films with perovskite BaTiO_3 and nanocrystalline tetragonal CdS were fabricated successfully. XRD and DTA-TG were utilized to analyze the crystallization process; SEM, TEM and Raman spectroscopy were used to investigate the microstructure of the composite films; While PL and UV spectroscopy were adopted to study the optical properties.

In the Sol-gel process, factors including the spin-coating method, the heat treatment process, the substrates and composition of the solution had important effect on the microstructure of the composite. To get smooth composite membranes free of fracture and with a thickness of about 500-800nm, the following processing parameters were employed: solution concentration: 0.25mol/L; molar ratio of H_2O to Ti: 8-12; additive: formamide; spin-coating speed: 5000rpm for about 3-5 times; sintered at about 750-800 °C with a low heating speed. XRD analysis reveals that the composite began to crystallize on the silicon substrate at about 600 °C while it started the crystallization process at 750 °C on the platinized silicon. TEM and PL spectroscopy show that the CdS nanoparticles began to coarsen if the heat-treatment temperature is higher than 800 °C. CdS nanoparticles were dispersed along the BaTiO_3 grain boundaries or embedded in BaTiO_3 grains, with an average grain diameter of about 50nm.

With DMF as the solvent for CdS suspension to dope BaTiO_3 , the ratio of CdS to BaTiO_3 in the composite membrane can reach 10/100 when mixed with supersonic dispersal. Compared with bulk CdS , the absorption edge of the CdS in the composite membrane was located at 400nm. The emission peak of the photoluminescence spectra displays a blue shift of about 30-60nm. The full width half maximum of the emission peak is about 15-40nm.

Key words: Ferroelectric Semiconductor Sol-gel Quantum dots

摘要.....	I
Abstract.....	II
目录.....	III
第一章 文献综述.....	1
§1 溶胶凝胶技术及其在铁电薄膜制备中的应用.....	1
§2 纳米材料和半导体量子点的研究.....	5
§3 选题背景.....	12
§4 铁电体半导体量子点复合材料的理论模型.....	13
§5 实验目标和实验方案.....	16
第二章 复合薄膜的制备工艺.....	19
§1 硫化镉纳米超微粒的制备.....	19
§2 钛酸钡前驱体溶胶的制备.....	24
§3 复合薄膜的制备.....	28
第三章 复合薄膜制备工艺参数的优化.....	29
第四章 复合薄膜的结构研究.....	34
§1 热处理原理.....	34
§2 复合薄膜的结构研究.....	40
第五章 复合薄膜的光学性能.....	49
§1 复合薄膜的吸收光谱.....	49
§2 复合薄膜的反射光谱.....	52
§3 复合薄膜的荧光光谱.....	53
第六章 结论.....	63
参考文献.....	65
致谢.....	69

第一章 文献综述

§1 溶胶-凝胶技术及其在铁电薄膜制备中的应用:

1.1 溶胶-凝胶技术及其应用:

薄膜技术是本世纪六十年代以来获得飞速发展且有着广阔应用前景的高新技术领域。无机薄膜以其无可比拟的力学、化学、热稳定性和清洗、消毒、再生处理方面的独特优点,作为一个新型分支 80 年代以来获得迅速发展^{〔1〕}。无机薄膜由于能够满足耐高温、抗腐蚀等各种苛刻条件,在化学化工、生物工程、医药卫生等方面获得越来越广泛的应用并且具有广阔的应用前景。

在无机薄膜的制备方法中,溶胶-凝胶(Sol-gel)方法作为一种新型的薄膜制备技术近年来获得飞速发展。溶胶-凝胶方法通常以金属元素的醇盐作为原料,经过有机溶剂的溶解,在一定条件下通过快速搅拌形成溶胶,溶胶在低温下干燥形成凝胶,控制一定的温度、湿度和成膜工艺,继续干燥便形成凝胶膜,凝胶膜经过焙烧便形成具有特定陶瓷性能的薄膜^{〔2〕}。也可以通过溶胶在特定基片上浸渍或者旋涂,形成有负载的非对称性无机薄膜。通常所用的金属醇盐有: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ^{〔3〕}、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ^{〔4〕}、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ^{〔5〕}、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ^{〔6〕}、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ^{〔7〕}等。溶胶-凝胶技术的另一途径是以无机物为原料,经过溶解、沉淀、胶溶化等过程最后形成无机薄膜。同传统的蒸镀、离子溅射、气相沉积、水浴沉积以及阳极氧化等方法相比,溶胶-凝胶方法的突出优点是通过该方法制备的薄膜结构和成分均匀、颗粒尺寸小且粒度分布范围窄、颗粒尺寸可以通过调节溶胶组成和热处理过程来控制、热处理温度低;溶胶-凝胶技术的另一优越性在于可以方便的对薄膜进行掺杂改性和制备各种复合薄膜及复杂化合物薄膜。因此在各种制膜方法中,溶胶-凝胶方法逐渐成为最为活跃的研究领域。

目前研究最多的是采用金属醇盐为起始原料的溶胶-凝胶过程。正如溶胶-凝胶其名所意味的,在该过程中存在溶胶向凝胶的转变,通过醇盐的水解可以形成两种不同的溶胶,一种是醇盐完全水解形成沉淀,经过胶溶化作用得到的粒子(胶体)溶胶(Colloidal Sol),另一种是醇盐在一定控制条件下不产生沉淀而形成

的所谓高聚物分子溶胶 (Polymeric Sol)。这两种溶胶在性质上有较大的不同，但是它们通过浸渍或旋涂过程都可以在多孔基片上形成凝胶膜，通过干燥和热处理就形成多孔陶瓷膜。^{〔1〕}

溶胶—凝胶方法的工艺过程可以通过下图来表示：^{〔2〕}

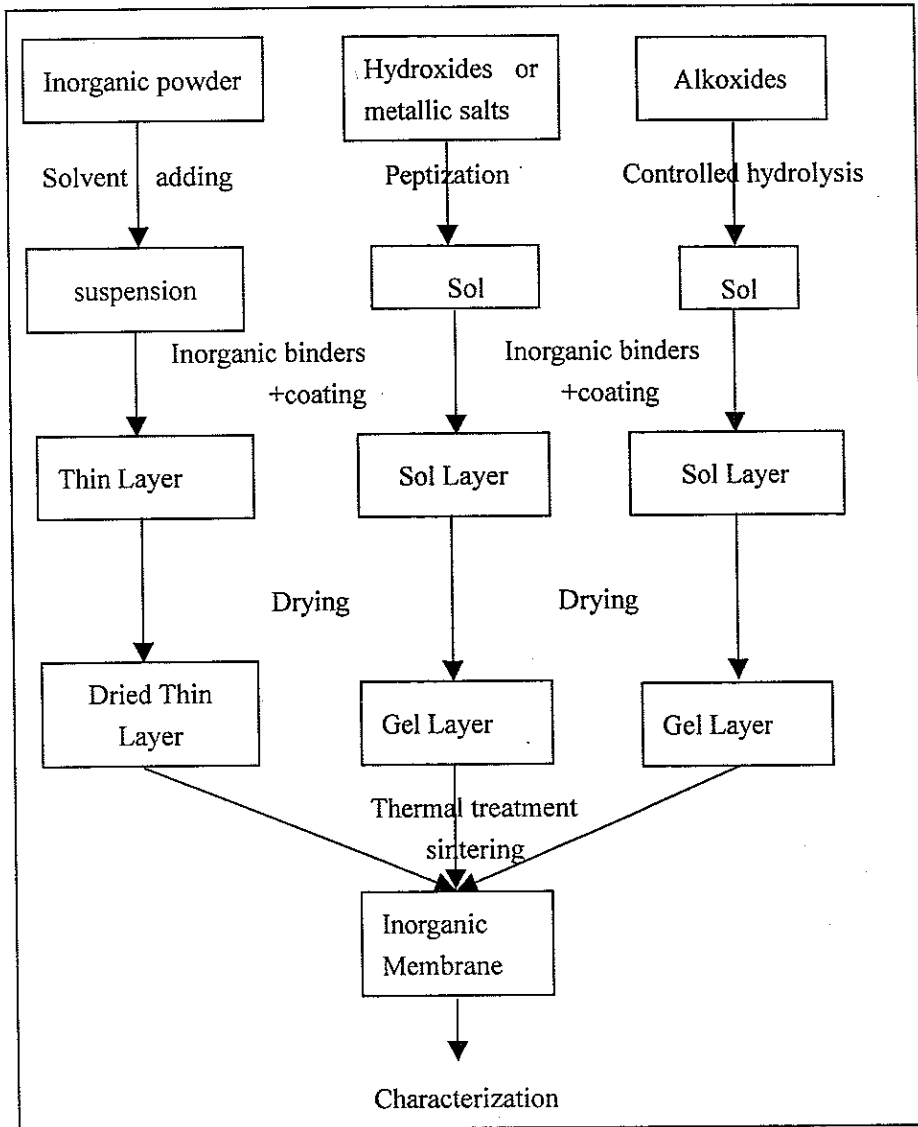


图 1.1 溶胶—凝胶方法工艺流程图

Fig1.1 Process of the Sol-gel technique

目前，溶胶—凝胶技术已经被用来制备粉末、薄膜、气凝胶、耐磨涂覆层及

独石结构,它在制备光学元器件(如:波导材料、磁光器件、染料激光器、束分离设备及光学涂覆层等)、电子材料(如:铁氧体、铁电体、热释电体、压电体、PTCR、新型低介材料、固体电解质等)、表面钝化层(如:金属、陶瓷、复合材料等表面的涂覆层)、机械防护层、表面绝缘层、传感器材料及催化剂材料等方面具有广泛的应用前景。^{〔8〕}

溶胶-凝胶技术在未来的发展取决于以下一些问题的解决:

1. 制备过程和制备机理的研究,以求对整个过程的控制;
2. 成本过高,主要是因为溶胶-凝胶技术多以金属醇盐为原料;
3. 工艺流程与工业流水线不相匹配,难于实现工业化和规模化。

1.2 溶胶-凝胶技术在制备铁电薄膜中的应用:

几乎所有的薄膜技术都曾经用于铁电薄膜的制备。考虑到经济、技术等诸多因素,目前最常使用的铁电薄膜制备方法是溅射法和溶胶-凝胶方法。但是有近年来所发表的文章数目统计结果来看,溶胶-凝胶方法比溅射方法更加广泛的应用于铁电薄膜的制备。目前溶胶-凝胶技术已经能够制备多晶铁电薄膜、单晶铁电薄膜及无定形薄膜。以下是部分通过溶胶-凝胶方法制备的铁电薄膜:^{〔9〕}

表 1.1 溶胶-凝胶方法制备的铁电膜

Table 1.1 Ferroelectric thin films fabricated through Sol-gel technique

ferroelectrics	Substrate							
	Silicon wafer	Pt/Ti/Si	MgO 单晶	SrTiO ₃ 单晶	Sapphire	Fused SiO ₂	Metals	Cond Oxides
PbTiO ₃	poly	Poly	----	G.O E.P	G.O	poly	poly	---
PLZT	Poly	poly G.O	Poly, G.O	G.O	poly	poly	---	poly(on IOT)

ferroelectrics	substrate							
	Silicon wafer	Pt/Ti/Si	MgO 单晶	SrTiO ₃ 单晶	Sapphire	Fused SiO ₂	Metals	Cond Oxides
PZT	poly ^l Am	Poly Am	Poly	G.O	poly	Poly	poly, Am	poly(on RuO ₂ and IOT)
LiNbO ₃	poly G.O	Am	----	----	E.P,G.O	poly	poly Am	----
LiTaO ₃	----	poly	----	----	E.P	----	----	----
KNbO ₃	Poly	----	E.P	E.P	G.O	----	----	----
SBN	Poly	----	----	----	G.O	----	----	poly(on IOT)
PMN	Poly	poly	----	----	----	----	----	----
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	----	----	----	----	----	poly	----	E.p poly
KTiOPO ₄	----	poly	----	----	----	----	----	----
Pb ₃ Ge ₃ O ₁₁	----	poly	----	----	----	----	----	----

注: E.P: epitaxial; Poly: polycrystalline; G.O: grain oriented; Am: amorphous

1.3 溶胶—凝胶法制备钛酸钡薄膜:

由于钛酸钡具有高的介电常数和良好的铁电性质, 钛酸钡薄膜已经广泛的应用到多层电容器、热释电探测装置、热敏电阻等多个方面。许多研究者试图通过溶胶—凝胶方法制备钛酸钡薄膜并且获得了成功。

Eukushima 等人以钛的醇盐和碳酸钡作为前驱体, 最早报导了以溶胶—凝胶方法制备钛酸钡薄膜的制备工艺过程, 但是他们没有报导这些薄膜的介电性能; Yanovskaya 等人以钡和钛的乙醇盐作为前驱体, 以乙醇为溶剂, 于 800 °C 时在石英基片上成功的制备出具有铁电性能的钛酸钡薄膜; Tuchiya 等人则以醋酸钡和钛酸四丁酯为原料, 以甲醇和醋酸为溶剂, 以丙三醇为添加剂通过浸渍的方法于 1000°C 在镀铂硅片上制备出结构致密富有钙钛矿结构的钛酸钡薄膜。其 $P_r=0.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=2.8\text{kV}/\text{cm}$; Kamalasanan 等人以 2-乙基己酸和钛酸四丁酯为原

料在不锈钢上和石英上制备出钛酸钡薄膜在大约 600 °C 烧结后, 测得 $P_r=25\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=100\text{kC}/\text{cm}(50\text{Hz 下})$ 。其它通过溶胶-凝胶方法制备钛酸钡薄膜的情况列于下表: [10]

表 1.2 溶胶-凝胶方法制备钛酸钡薄膜

Table 1.2 methods used to fabricate BaTiO₃ through Sol-gel process

前驱体	添加剂和溶剂	成膜情况	性质	研究者
Ba(OH) ₂ , Ti(OH) ₄	无水甲醇	800-900 °C 形成立方晶格	无铁电性报导	Chen 等
Ba, Ti(OC ₃ H ₇) ₄	甲醇, 二乙胺	La ³⁺ 掺杂	无铁电性	Yoon & Chung
Ba(OH) ₂ , Ti(OC ₃ H ₇) ₄	甲醇, 二乙胺	650 °C 1 小时在镀铂硅上形成四方结构	$P_r=0.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ $E_c=2.8\text{kC}/\text{cm}$	Hayashi 等人
Ba(CH ₂ OCH ₂ OCH ₃) ₂ , Ti(CH ₂ OCH ₂ OCH ₃) ₄	乙二醇独甲醚	700 °C 在镀金属的硅片上成膜, 粒径 25-50nm 之间, 立方结构	无铁电性	Xu 等人

§2 纳米材料和半导体量子点的研究

2.1 纳米材料的研究和应用:

80 年代初, 联邦德国萨尔大学 Gleiter 教授等人提出, 用气体冷凝制得具有清洁表面的超细微粒, 在真空条件下 5GPa 的压力紧压制得致密的多晶体可以获得新的优良性能。由于这些超细微粒的尺寸均在 1-15nm 之间, 人们把它们统称为纳米晶粒, 而把这些纳米晶粒紧压而成的致密块状材料称为纳米微晶材料。后来, 美国的 Siegel 把这一概念推广到晶态, 非晶态和准晶态的金属陶瓷和复合材料中间, 把所有先制得纳米颗粒, 然后经过压实或烧结成块状材料, 其中晶粒尺寸在几十个纳米左右的材料都统称为纳米材料。由于这些材料表现出与同种组成的微米多晶材料在物理化学性能方面有巨大差异, 所以引起了材料科学界、物理

学界以及化学界人们的广泛重视^{〔11〕〔12〕}。至 90 年代初, 研究者们已经用各种方法制备了上百种人工纳米材料, 纳米材料以出乎人们意料的速度取得显著的进展, 纳米材料研究的内容不断丰富。如今, 人们已经能够制备包含几十到几万个原子的纳米粒子, 并把它们作为基本构造单元, 适当排列成零维的量子点、一维的量子线、二维的量子膜以及三维的纳米固体。下一世纪, 纳米材料的研究将集中于以下一些方向:^{〔13〕}

- 高性能新型纳米材料的探索, 纳米复合工艺的研究和发展;
- 纳米势能阱阵列体系的设计和制备及其奇特物理性能的研究;
- 纳米体系微区物理的研究;
- 通过纳米复合设计人工超结构的研究。

在国家自然科学基金的大力支持下, 90 年代我国的纳米材料的研究一直居于世界先进水平。几年来, 我国研制了一些纳米材料的制备装置, 制备了金属、合金、离子晶体、陶瓷、氧化物、氮化物和半导体、形状记忆合金、金属间化合物及多种纳米复合材料, 在物理性能及微观结构方面取得了一批高水平的结果。特别是最近两年, 我国科学家在碳纳米管和其它功能纳米材料方面, 取得了具有重要影响的七项成果, 即大面积定向碳纳米管阵列合成、超长碳纳米管制备(中科院物理研究所解思深等)、GaN 纳米棒制备、硅衬底上的碳纳米管阵列(清华大学范守善等)、准一维纳米丝和纳米电缆(中科院合肥物理研究所张立德等)、纳米氮化镓微晶、催化热能法制备纳米金刚石(中科院钱逸泰等)^{〔14〕}这些成果引起了国内外科技界的高度重视。

由于纳米微粒的小尺寸效应、表面效应、量子效应和宏观隧道效应, 使得它们在磁、光、电、敏感等方面呈现常规材料不具备的特性, 因此纳米材料在磁性材料、电子材料、光学材料、高致密度材料的烧结、催化、传感、陶瓷增韧等方面具有广阔的应用前景, 简单归纳如下:^{〔15〕}

第一章 文献综述

表 1.3 纳米材料的应用领域

Table 1.3 Application field of nanomaterials

性能	用途
磁性	磁记录、磁性液体、永磁材料、磁光元件、磁存贮、磁探测器、磁制冷材料
光学性能	吸波隐身材料、光反射材料、光通讯、光存贮、光开关、光过滤材料、光导体发光材料、光学非线性元件、红外传感器、光折变材料
电学性能	导电浆料、绝缘浆料、电极、超导体、电子器件、压敏和非线性电阻
敏感元件	温敏、湿敏、气敏、热释电
热学性能	低温烧结材料、热交换材料、耐热材料
显示、记忆特性	显示装置、电光学装置
力学性能	超硬、高强、高韧、超塑性材料、高性能陶瓷和高硬、高韧涂层
催化性能	催化剂
燃烧性能	固体和液体火箭燃料的助燃剂、阻燃剂
流动性	固体润滑剂、油墨
悬浮性	各种高精度抛光剂
其它	医用(药物载体、细胞染色、细胞分离、医疗诊断、消毒杀菌) 能源材料(电池材料、贮氢材料)、环保材料(污水处理、废料处理)

2.2 半导体量子点材料的研究状况:

半导体量子点材料是纳米材料中重要一个研究方向,其历史可以追溯到胶体化学中使用的各种半导体催化剂,但是那时候还没有形成一类独立的功能材料。如今,材料已经进入到纳米尺度的阶段,许多新型材料不断涌现,半导体纳米材料已经成为其中颇具生命力的一种。1983年美国的 Hugles 研究所的 R.K.Jain 和 R.C.Lind 首次报导了 CdS_xSe_{1-x} 半导体微晶掺杂玻璃的简并四波混频实验结果,发现当光子能量接近半导体的带隙时, CdS_xSe_{1-x} 半导体微晶掺杂玻璃表现出极

大的光学非线性,测得共振三阶非线性极化率为 10^{-8} - 10^{-9} esu,共振时间 $t < 10^{-11}$ s。如此大的三阶非线性效应和快速的时间相应,在通讯,信息储存,光电器件集成中有着巨大的应用前景^{〔16〕},从此掀开了对这类材料的研究热潮。

半导体量子点材料,即零维的半导体纳米材料,主要指一些典型的 I-VII 族、(如 CuCl, CuBr^{〔29〕} 等), II-VI 族(如: ZnS^{〔24〕〔25〕}, CdS^{〔22〕〔23〕〔47〕}, CdSe^{〔30〕} 等), III-V 族(如: GaN, GaAs, InP 等^{〔27〕})。和半导体元素(如: Si, Ge^{〔21〕} 等)的纳米材料及 PbS 等化合物^{〔26〕〔28〕}。半导体纳米材料具有独特的光学性质,这在本质上源于其减小的尺寸所致的一系列效应,即量子尺寸效应、表面效应、局域场效应。

〔17〕

1) 量子尺寸效应。当材料尺寸减小到临界尺寸以后,相当于一个量子点。约束于平面上的电子只有两维运动的自由度,约束于量子线的电子只有一维运动的自由度,约束于一个量子点内的电子在任何维上都没有自由度。电子结构与体材料相比发生了较大变化。电子能级由体材料的连续能级结构变成准分离的;最低激子能级也向高端移动;最低激子态密度增大,导致发光增强;在强光作用下,最低激子态密度增大,导致其非线性响应的提高。这种尺寸的纳米微晶的光吸收的阈值随着微晶尺寸变小而能量变得更高。量子尺寸效应引起的能量增量为:^{〔18〕}

〔19〕

$$\Delta E = \frac{h\pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.786 e^2}{\epsilon r^2}$$

其中第一项为量子局域动能,第二项为库仑作用能。

2) 表面效应。随着尺寸减小,材料的表面积增加,表面原子在整个材料中所占的比例也越来越大。表面原子的活性比晶格内原子高。其构型也可能发生变化,因而表面状况对于整个材料的性质产生显著的影响。如未经过表面修饰的 CdS 水溶胶,由于存在着表面悬空键和表面受陷态,通常只在低于带隙 0.4eV 处有微弱发光。当加入 300% 的 Cd²⁺ 后,由于 CdS 表面形成 Cd(OH)₂ 保护层,大大减小了表面态的影响,因而观测到带隙发光,并且发光效率明显提高,其抵抗光和其它物质的能力大为提高。采用有机大分子对半导体纳米材料进行表面改性,也能显著地改善半导体纳米材料的发光性能。赵家龙^{〔20〕} 等人采用 DBS 对 CdS 进行表面修饰,研究表明,当 CdS 超微粒表面被表面活性剂有机分子修饰以后,明

显地减少了粒子表面的缺陷和吸附类,有效地提高了电子与空穴的直接复合,从而强烈地增强硫化镉超微粒子的发光强度。一些研究者采用丙酮,甲醇,二甲基甲酰胺^{〔33〕}等为反应介质制备的硫化镉纳米颗粒的发光性能与以水为反应介质制备的硫化镉颗粒相比,发光性能有明显改善。

3) 局域场效应。作为光功能材料的半导体纳米材料通常都分散于一定介质中,因为二者折射率不同,在外界光场的作用下产生局域场效应,利用此效应,适当选择基质材料,可以改善材料的性能。例如,采用局域共振增强可以大大提高材料的非线性效应。

为了获得由减小的尺寸带来的一系列效应,这类材料通常以量子点的形式弥散分布在一定的基质材料中使用,如高聚物^{〔31〕〔32〕}、玻璃^{〔35〕〔36〕}、人造沸石分子筛^{〔34〕}、泡囊、反相胶束^{〔37〕}等。因而在某种程度上可以说是复合材料。在这类材料中,关键是合成尺寸可以控制的、单分散的、表面完好的、稳定的纳米材料。半导体纳米材料的合成总体上分成两类,一类是在有结构的固态基质中的合成,如利用沸石分子筛、多孔玻璃、大孔粒子交换树脂等结构的空洞作为反应器,这类大孔材料的孔径分布均匀、尺寸一定、在其中可以生成孔径分布窄、粒径可变、易于实现掺杂、反应易于控制的纳米材料。另一类是在液相体系中合成,即湿化学方法,如溶胶-凝胶法、均相溶液法、微乳液法和反相胶束法。这类方法简单易行,对于稳定性和粒径要求不很高的体系比较合适。

2.3 半导体量子点材料的应用背景

现代信息高速公路的不断发展,特别是能使大量视频、音频、电子邮件、数据和文字等信息统一在同一信息网内传播、交换和处理的宽带综合业务数字信息网络(B-ISDN)的出现,对光纤通讯的传输容量和传输速度提出了更高的要求。要实现 10Gb/s 的传输速率的高速通讯技术,要求光开关等光学双稳器件具有皮秒数量级的快速响应时间,而传统旧式光开关的响应时间为 2-20ms,半导体光开关的响应时间也仅为纳秒级。除此以外,还要求器件必须具备以下两个优点:一是材料非线性系数大,以利于光集成;二是要求材料的阈值功率低,损耗小。在半导体纳米材料出现以前,没有任何材料能够满足这些要求,以致产生所谓的瓶

颈效应问题。半导体纳米材料则很好的解决了这些问题。例如沸石分子筛中组装的纳米 CdS 就可以作为激光开关在光学晶体管中应用。这种材料可以让第一束激光通过或者不通过, 取决于另一束照射到纳米 CdS 的激光的强度, 即第二束激光对第一束激光起到开关作用。

作为当代信息科学技术的一个重要组成部分, 计算机正在朝着超高速、大容量、小型化、高可靠性、强功能和智能化方向迅速发展。采用光学方法处理信息或者采用光技术由光学器件构成的计算机系统的光计算机的研究, 成为计算机科学家广泛关注的焦点。光学器件具有电子器件所不具备的优良性能, 就工作速度而言, 目前电子器件的速度可以达到皮秒(10^{-12} s)级, 而按照关于时间与能量的不确定原理($\Delta E \times \Delta t > h$), 对于可见光($\Delta E = 1\text{eV}$), 其 t 大约为飞秒级, 比电子器件工作速度高出三个数量级。要制备如此高脉冲的器件, 只有寄希望于超高时间响应的半导体纳米材料。

2.4 半导体量子点复合材料的研究进展

半导体量子点复合材料, 一般是指尺寸小于激子玻尔半径的半导体纳秒颗粒镶嵌于一种不相容介质中而形成的复合体。在这种材料体系中, 半导体颗粒受到介质势垒的三维强限域作用, 表现出零维的量子特征, 具有量子效应, 局域场效应和表面效应。目前国内外的研究主要是着眼于获得极高的三阶非线性系数和短的时间响应和低的阈值功率, 主要是 II-VI 族和 III-V 族和元素半导体量子点。

Ohtsuka 等人^{〔38〕}利用功能脉冲激光交替蒸发 CdTe 和 SiO_2 靶, 在石英玻璃上获得了 CdSe/ SiO_2 颗粒的镶嵌样品。其 CdSe 颗粒大小为 3-8nm, 采用四波混频技术(DFWM)测得样品的三阶非线性系数为 10^7esu 量级。Guerreiro 等人^{〔39〕}采用溶胶-凝胶和离子交换法制备含有 CdS 量子点的非线性波导材料, 其中硫化镉颗粒的直径大约为 1.5nm, 采用飞秒激光技术观察到与双光子吸收相对应的飞秒传播过程。Justus^{〔40〕}等人利用渗透技术将 GaAs 颗粒镶嵌于多孔玻璃中, 在远离吸收边区域, 用脉宽 100ps 的激光脉冲测量到了量级为 10^9esu 的三阶非线性折射率, 这比 GaAs 体相材料的三阶非线性折射率增强了一个数量级, 而非线性光学吸收系数则与体相材料相近, 所需阈值为 105kw/cm^2 , 他们预言在共振区

将获得显著增强的三阶光学非线性效应。姚伟国等人^{〔41〕}利用射频磁控溅射技术制备了 GaAs/SiO₂ 颗粒镶嵌薄膜。并且采用单束连续激光 Z 扫描技术对薄膜的非线性光学性质进行了测量, 在吸收边附近得到 10⁻³esu 量级的三阶非线性折射率。这比块材料增强了七个数量级。得到了与双激子态的双光子吸收相对应的 10⁻¹ 量级的非线性光学吸收系数。同时, 在这种薄膜中观察到了饱和吸收现象。实现双光子吸收和饱和吸收所需要的辐射光阈值功率小于 10kw/cm²。最近, Chia-yen Li 和 Mackenzie 等人在 Ormosil 中掺入 CdS 微晶, EDX 能谱显示出掺杂含量高达 20%以上, 观察到显著的量子尺寸效应。Ormosil 一直到 360°C 仍然处于稳定状态。

2.5 溶胶-凝胶方法在半导体量子点上的应用:

溶胶-凝胶方法作为一种重要的工艺方法, 在半导体掺杂量子点功能材料中一直起着重要的作用。其突出优点在于溶胶-凝胶方法能够大幅度提高掺杂的浓度, 并且能够有效的控制微晶的尺寸。Nogami 等人曾经用溶胶-凝胶方法在 SiO₂ 基质中掺入 20%的硫化镉微晶。传统的熔融法无法做到这一点。由于熔融法在融体冷却过程中出现了部分析晶, 因而在热处理过程中极易产生尺寸范围很宽的现象。而溶胶-凝胶方法在室温附近水解聚合和陈化, 避开了析晶温度, 而且某些成分如硫可以在热处理过程中引入, 因而能够很好的控制微晶的生长。另外, 由于在凝胶中半导体量子点以胶体形式存在, 所以透明的凝胶对于此类材料来说是很好的基质^{〔42〕}。HgSe、PbS、CdS、In₂Se₃、CdSe、Bi₂S₃ 以及 AgI 胶粒已经成功的引入到 SiO₂ 的凝胶中。对于 CdS 的掺杂, 目前也有广泛的研究。Tohge 等直接在混合溶液的水解聚合过程中将所需的镉离子和硫离子以溶液的形式引入到 SiO₂ 的凝胶中, 接着在 400°C 左右置于 10%的硫化氢和 90%Ar 的气氛下热处理, 通过控制微晶生长, 获得具有不同尺寸分布的硫化镉微晶掺杂玻璃。Chia-Yen Li 及 Machenzie 等人利用溶胶-凝胶方法最近成功地在 Ormosil 中掺入了 CdS 微晶, EDX 显示出掺杂量高达 20%以上, 观察到重要的量子尺寸效应, 而且 CdS 掺杂的样品力学性能大为提高。叶辉等人曾经用溶胶-凝胶方法制备了不同掺杂浓度的 Bi₂S₃、CdS 微晶掺杂玻璃及薄膜, 发现利用浸渍涂膜法制备的薄膜样品,

半导体微晶尺寸小于 10nm, 用 Z-Scan 方法测得 Bi_2S_3 微晶量子点玻璃的非线性折射率为 $3.3089 \times 10^{-9} \text{esu}$, 并且在 Bi_2S_3 掺杂薄膜样品中观察到其在 Nd:YAG 激光作用下产生的二次谐波信号^{〔43〕}。

§3 选题背景

随着高度信息化社会的到来, 各种信息显示装置和终端作为人机接口起着重要作用。信息显示装置主要有阴极射线管(CRT)显示器, 液晶显示器(LCD), 等离子显示器, 注入发光显示器和电致发光(EL)显示器。CRT 以其全色化, 高分辨率以及良好的对比度和高亮度占据着市场, 但是它毕竟是笨重和非固化的。LCD 在高照度条件下是最有希望的显示器; 等离子显示板尽管在研究开发方面做过巨大的努力, 但是因为价格昂贵而停滞不前; 注入式发光显示屏的基本元件是 LED, 大屏幕只能用单个 LED 或 1×16 的光栅式器件构成。剩下的就是电致发光器件, 它具有以下优点: 极高的发光效率, 很好的对比度、长的寿命、可以进行多路驱动、可能有存贮效应、良好的温度特性以及体积小重量轻全固化^{〔44〕}。薄膜电致发光器件(TFEL)显示器在亮度和寿命均已经达到了实际水平。TFEL 显示器具有广泛的用途, 除了用于仪表盘和计算机终端以外, 还可以用于办公自动化、手提式通讯、交通时刻等民用系统和坦克、战车中微机通讯以及飞机座舱等军用系统的显示。除此之外, 也可以用于液晶元件的背光源。

II-VI 族半导体材料如硫化镉、硫化锌等是应用得很普遍的荧光基质材料。它们的电致发光机理相同, 即在电场的作用下样品中产生热电子, 热电子与晶格发生碰撞, 把能量传给价带上的电子。价带电子获得能量激发到导带上, 再跃迁回价带, 以光子的形式放出能量^{〔45〕}。只有当外加电场电压超过电压阈值时, 才有辐射产生。发光强度随着外加电场增加而增加, 最后在高压下达到饱和。但是这些基质材料的电致发光驱动电压很高, 一般在 100 伏特以上。长期以来, 人们一直试图实现这类材料的光电子器件与微电子的集成, 从而获得广泛的应用, 但是集成电路的工作电压很低, 一般只有几个伏特, 与发光基质要求上百伏的工作电压相差很大, 这样就难以集成匹配成多功能显示装置。近年来研究者一直在努力降低这些材料的驱动电压, 但是一直没有大的突破。人们除了在发光材料和器

件结构上改进外，对于绝缘材料和绝缘薄膜制备工艺也进行了认真研究和选择。有研究发现，用高介电常数材料制作绝缘层，可以降低绝缘层的电压降，有利于降低器件发光驱动电压的阈值。以 Y_2O_3 薄膜(介电常数大约为 11)为绝缘层，硫化锌薄膜交流电致发光器件的驱动电压在 200 伏特左右。日本 Haruki Kozawaguchi^{〔46〕} 等人制作 Ta_2O_5 (介电常数大约为 20)作为绝缘层的器件，在频率 10 kHz、145 伏特正弦波电压驱动下，最高亮度达到 10000cd/m^2 。但是所有这些努力，在降低驱动电压方面收效甚微。

§4 铁电体半导体量子点复合体系的理论模型

铁电体半导体量子点复合材料是一个全新的物理模型，它使纳米级半导体在低压驱动下的电致发光成为可能，而使这些材料可以与集成电路进行匹配。

在铁电体半导体量子点复合材料中，由于铁电体高的介电常数，量子点处的局部电场可以在较低的外加电场作用下，达到很高的值。如果把铁电畴简化为电偶极子，施加外场时，半导体量子点处的局部电场可以看作外场 $E_{\text{外}}$ ，退极化场 E_1 ，洛伦兹场 E_2 和量子点附近原子对该点作用的内电场 E_3 之和。如图所示：^{〔48〕}

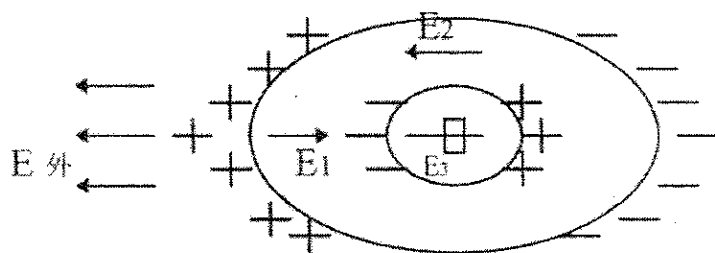


图 1.2 半导体量子点在铁电体中的物理模型

Figure 1.2 Physical model of semiconductor quantum dot in ferroelectric

外场是指施加在复合材料上的宏观外场。退极化场是极化强度 P 造成的电场，可以认为是表面束缚电荷引起的。根据静电学原理，由均匀极化所产生的电荷等于分布在物体表面的束缚电荷在真空中所产生的电场。令此电场强度为 E_1 ，它和外场 $E_{\text{外}}$ 方向相反，因而成为退极化场。样品在外电场作用下产生均匀的极化强度和均匀的退极化场。这样 $E_{\text{外}}$ 和 E_1 构成了样品中的宏观场 E 。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{外}} + \mathbf{E}_1 \quad (1-1)$$

作用在半导体量子点位置上的局部电场与宏观电场之间可能相差较大。晶体中作用于量子点位置上的局部电场是外加电场 $\mathbf{E}_{\text{外}}$ 和晶体中其它原子所产生的电场之和。对于其它原子的偶极子场求和的标准方法是以一个想象的参考原子为球心划一个球，该球实际上相当于量子点占据的位置。该圆球半径比原子间距大得多。这样对讨论的球心位置来说，球外电介质为连续介质，同时，球半径有比整个介质小得多，因此对宏观来说，可以视球为均匀的。即宏观场对于球内各点作用一样。圆球半径为原子间距的几十到几百倍，即在几十纳秒之内，这个尺寸大于半导体量子点的粒径。洛伦兹(Lorentz)设想球挖空，使球外介质的作用归结为球表面极化场 \mathbf{E}_2 和整个介质外边界表面极化场 \mathbf{E}_1 作用之和，球内只考虑原子附近的偶极子的影响即 \mathbf{E}_3 。

对于球心位置来说，局部电场为：

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_{\text{外}} + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3 \quad (1-2)$$

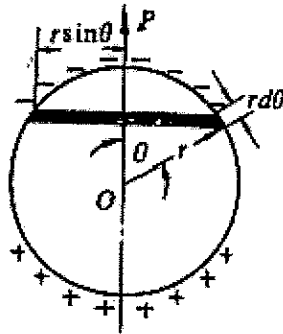


图 1.3 洛伦兹场的计算示意图

Fig1.3 Schematic graph to calculate the Lorentz electrical field

式中 \mathbf{E}_2 为洛伦兹场。洛伦兹曾经计算此设想的空腔表面的极化电荷所产生的电场 \mathbf{E}_2 ，以 θ 表示相对于极化强度方向的夹角，处于空腔表面上的面电荷密度就是 $-P \cos \theta$ ，取 $d\theta$ 角对应的微小环球面，其表面积为：

$$ds = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta \quad (1-3)$$

ds 表面上的电荷为：

$$dq = -P \cos \theta ds = -2\pi r^2 P \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (1-4)$$

dq 在空腔球心 O 点产生的电场 (洛仑兹场) 为:

$$dE = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{dq}{r^2} \cos\theta = \frac{1}{2\epsilon_0} \times P \cos^2\theta \quad (1-5)$$

则整个空腔在球面上的电荷在 O 点产生的电场为:

$$E_2 = \int_0^\pi dE = \int_0^\pi \frac{1}{2\epsilon_0} P \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{3\epsilon_0} P \quad (1-6)$$

空腔内诸偶子的电场 E_3 是唯一由晶体结构决定的。对于原子间结合力不强的半导体晶格, 具有对称性的参考位置, 假设所有原子都可以用彼此平行的点形偶极子来代替, 已经证明了 E_3 为 0。所以:

$$E_{loc} = E_{out} + E_1 + \frac{1}{3\epsilon_0} P = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P \quad (1-7)$$

这就是洛仑兹关系。

关于立方对称离子晶体的实验数据可以证明洛仑兹关系的正确性。根据 E 、 D 和 P 的关系可以知道:

$$P = D - \epsilon_0 E = (\epsilon - \epsilon_0) E = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E$$

代入得:

$$E_{loc} = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P = E + \frac{1}{3\epsilon_0} \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E = \frac{\epsilon_r + 3}{3} E \quad (1-8)$$

从上面的简化模型可以看出局部电场与相对介电常数的关系, 即使铁电体只有很小的介电常数 ϵ_r , 设为 300, 在集成电路低电压下, 即使只有 5 伏特/米的宏观电场, 复合材料中半导体量子点处的局域电场也可以大到 500 伏特/米左右。足以激发半导体硫化镉微晶实现电致发光。

铁电体是一类具有自发极化行为的电介质。很多铁电体具有极高的介电常数, 有些铁电体的介电常数高达 20000 以上。而同时高介电常数决定材料内部能够形成极高的电场。此外, 铁电体在一定的外界条件(如温度, 压力, 电场, 光辐射等)作用下将出现相变、畴变等内部结构和宏观结构的变化。因此, 铁电体是一类十分特殊的介质材料。可以预见, 高介环境调制下的体系中蕴含着极其丰富的物理信息和可以利用的新型功能, 相关的研究可望开辟出纳米材料和功能器件研究的新的前沿。

从理论上分析, 将半导体纳米颗粒和团簇(量子点)体系组装到具有高介电常数的铁电环境中, 这些团簇和微粒的介观物理行为将受到多方面的调制: ^{〔49〕}

首先,高介电环境使量子点内部的库仑场和电子的有效质量发生变化,从而改变团簇的电子结构或能带结构,使量子点的介观性质发生一定程度乃至根本性的改变;

第二,高介电铁电体将影响半导体微粒的表面状态,使对纳米相的光电性质起重要作用的表面电子状态发生改变。

第三,在电场或自极化作用下,高介质内部产生很高的内部电场,这一电场作用于微粒或者团簇,将使其内部原有的对称性和选择定则因极化而发生改变。同时,大量被强电场调制的团簇将构成其中新的二维超结构阵列,将呈现一些集体行为(如:协同作用、自组织等)。此外,铁电体本身的相变、畴变等,为嵌埋于其中的量子点提供一系列的原位可变的物理环境,使得上述高介环境中的量子点获得进一步调制作用。

从应用的角度分析,铁电体半导体量子点的复合体系可能成为一系列新型功能材料与器件、特别是新型光功能材料与器件的生长点。例如:将一些具有高的电致发光特性的II-VI族半导体量子点组装到具有高的介电常数的铁电中,可望在极低的驱动电压作用下实现量子点的高场电致发光。这一设想如果实现,则可能开辟多孔硅以外实现硅光电集成的另一条途径,因此铁电薄膜与微电子系统具有可集成性:已有的研究表明,嵌埋在介质中的半导体量子点具有很好的三阶非线性光学性质和快速的光响应、在光运算、光开关、光通讯等方面具有广阔的应用前景^{[50][51]},而铁电体作为一类特殊的介质,将对量子点的光学非线性行为产生十分重要的影响,。在此基础上可望设计出一些具有特定功能的非线性光学材料。

§5 实验目标和实验方案:

实验目标:

在硕士论文期间,拟为电致发光的研究目标作一些前期工作,具体为:

一、铁电体-II-VI族半导体量子点复合材料体系制备方法及其显微结构、形成机理的系统研究;

- 1) 钛酸钡铁电薄膜溶胶-凝胶法制备的前驱体选择,前驱体溶液的溶胶-凝胶法制备工艺参数的选择及优化,成膜机理的研究;

- 2) 半导体超微粒胶体的制备条件选择;
- 3) 半导体超微粒与铁电体的复合条件的选择;
- 4) 热处理及其它后处理条件的选择和优化;
- 5) 半导体颗粒在铁电体介质中的尺寸, 形态, 分布及其与前驱体组成和各种工艺因素的关系;
- 6) 铁电体基质的微观结构, 晶化机制及其与半导体相存在与形成的关系。

二、铁电体-II-VI半导体族量子点复合材料的性质研究:

- 1) 材料的光学性质-主要研究材料的光吸收, 干燥法及其预估材料显微结构的关系; 钛酸钡对于硫化镉光学性能的调制作用;
- 2) 本论文主要目的是合成可以电致发光的铁电体-半导体量子点复合材料。

实验方案:

本实验拟选取具有高介电常数的钛酸钡作为基体, 具有发光和非线性光学性质的II-VI族半导体化合物纳米级硫化镉作为弥散相, 以金属有机物或无机物作为前驱体, 利用溶胶-凝胶过程制备铁电体-半导体量子点复合薄膜并对这类复合材料的形成过程, 显微结构, 光学及电学性能进行研究。

总的实验方法采用溶胶-凝胶法。具体步骤如下:

- 1 制备稳定, 尺寸分布均匀的纳米级硫化镉颗粒胶体, 主要考虑制备与钛酸钡前驱体溶液具有相容性的在液体介质中成悬浮状态的微晶体。
- 2 合成用来制备钛酸钡的Ti-Ba溶液前驱体。该前驱体必须利于硫化镉微晶体的掺入, 而且能够在较低的温度下烧结成具有高介电常数的钙钛矿结构, 从而避免在较高温度下硫化镉微晶的过分长大, 分解, 升华与氧化;
- 3 实现半导体微晶往铁电体中的掺杂;
- 4 退火晶化。为了防止硫化镉晶粒在氧气作用下的氧化, 采用氮气保护烧结。烧结出的复合薄膜在一定波长长的紫外光的激发下应该具有光致发光效应。
- 5 测量和表征材料的显微结构, 光学性质和电学性质。

实验中采用扫描电镜、原子力显微镜对材料的表面形貌进行观察; 采用透射显微镜、电场力显微镜测定纳米颗粒的大小及其在基体中的分布; 利用拉曼光谱研究溶胶-凝胶方法制备复合薄膜的过程和机理; 材料的显微结构、晶体结构通过拉曼光谱、x射线衍射仪来表征。用紫外分析仪(波长254纳米和365纳米)观

第一章 文献综述

察光致发光；用可见光到紫外光分光光度计测量半导体纳米微晶和基体的吸收光谱；用荧光光谱仪测量薄膜在光致发光下的发射光谱和激发光谱。整个过程如下图所示 1.4 所示。

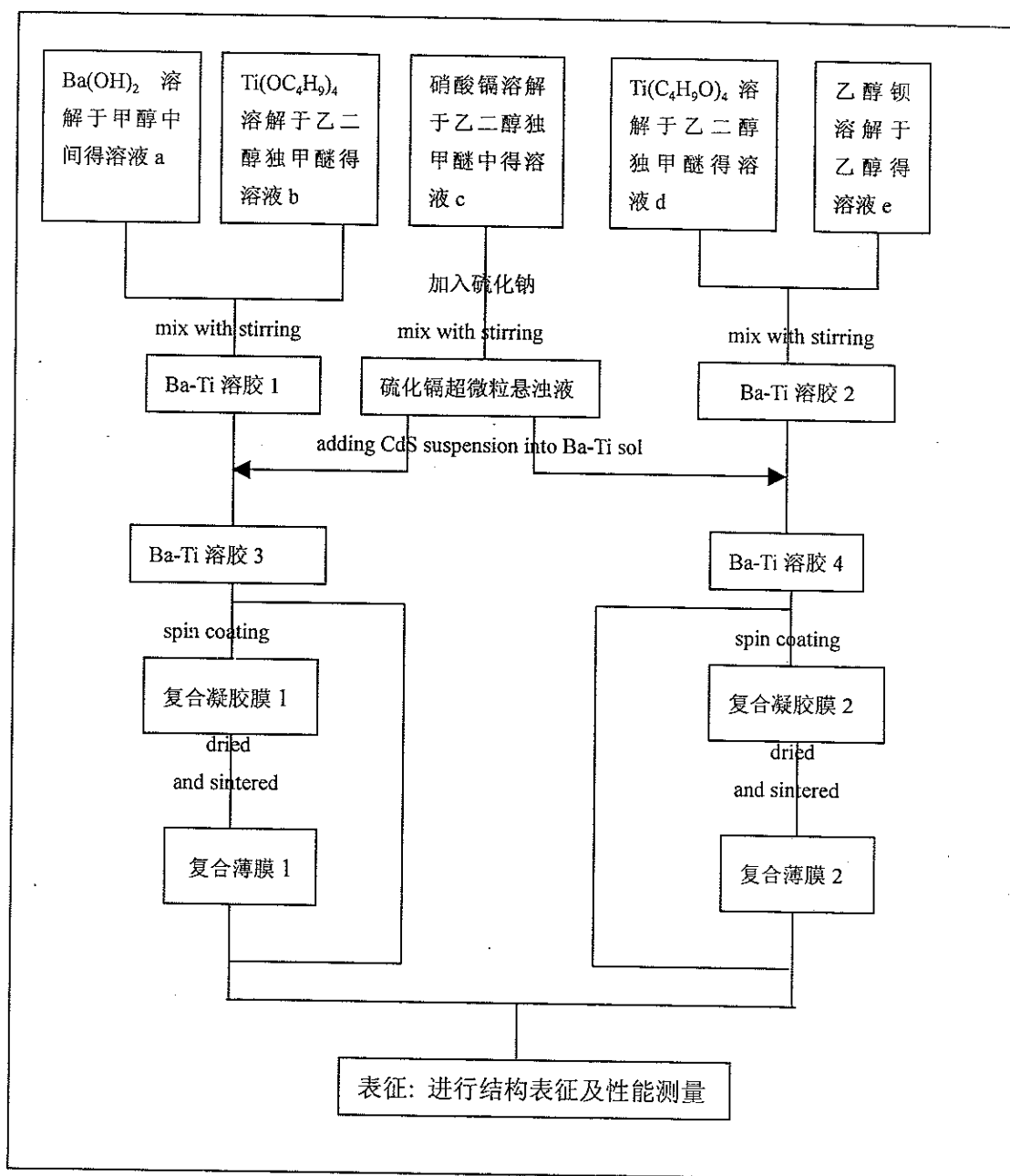


图 1.4 溶胶-凝胶方法制备复合薄膜的实验过程图

Fig1.4 Process to fabricate composite film by Sol-gel technique

第二章 溶胶-凝胶法制备复合薄膜的工艺

§1 硫化镉纳米超微粒的制备:

硫化镉是一种由第II副族元素镉和第VI主族元素硫化合而形成的一种典型的II—VI族半导体材料。纯净的硫化镉呈淡黄色,重掺杂的硫化镉呈红褐色。硫化镉有两种晶体结构:一种是六方晶系纤维锌矿型结构,另外一种四方晶系的闪锌矿型结构。硫化镉既具有一般半导体的电学性质,又具有特殊的光学性能。在硫化镉吸收边附近存在激子能级,有显著的光电效应,光电导性能很强,并且能够产生荧光。硫化镉有三种发光机制:激子复合引起的发光;带边发光;以缺陷为中心的发光。禁带宽度为2.42电子伏特。

硫化镉的制备一般通过以下途径制备。一种是熔融生长法。这种方法在制备硫化镉掺杂的玻璃,有机高分子化合物以及沸石中经常采用。即先制备出含有氧化镉的复合物,然后在高温下通入硫化氢气体与氧化镉反应,可以获得纳米微晶。此反应方法过程及实验设备较为复杂,又涉及到有毒害作用的硫化氢气体。另一种方法是湿化学方法,包括反相胶束法,有机溶剂反应法等。^{〔50〕}

考虑到本实验中硫化镉超微粒悬浊液或饱和溶液与Ba-Ti前驱体溶液的相容性,采用有机溶剂反应法制备硫化镉纳米超微粒。

实验中以N,N-二甲基甲酰胺和乙二醇独甲醚作为反应介质,分别以硝酸镉和硫化钠作为镉和硫的来源。这主要是基于以下一些考虑:

- 1) 硝酸镉和硫化钠在以上两种有机溶剂中溶解度不大,而且这两种物质在这两种溶剂中的电离度也不大,这样溶液中的硫离子和镉离子的浓度小,新生成的硫化镉颗粒不易长大;
- 2) N,N-二甲基甲酰胺和乙二醇独甲醚作为有机极性分子能够吸附在生成的硫化镉颗粒表面,一方面可以消除新生成的硫化镉颗粒的表面缺陷,有利于消除表面态发光,对于实现硫化镉半导体的带间跃迁发光有利;另一方面可以减缓新生成的硫化镉颗粒的长大。
- 3) 硫化镉在N,N-二甲基甲酰胺和乙二醇独甲醚中有一定的溶解度,易于实现硫化镉对钛酸钡前驱体溶液的较高浓度的掺杂;

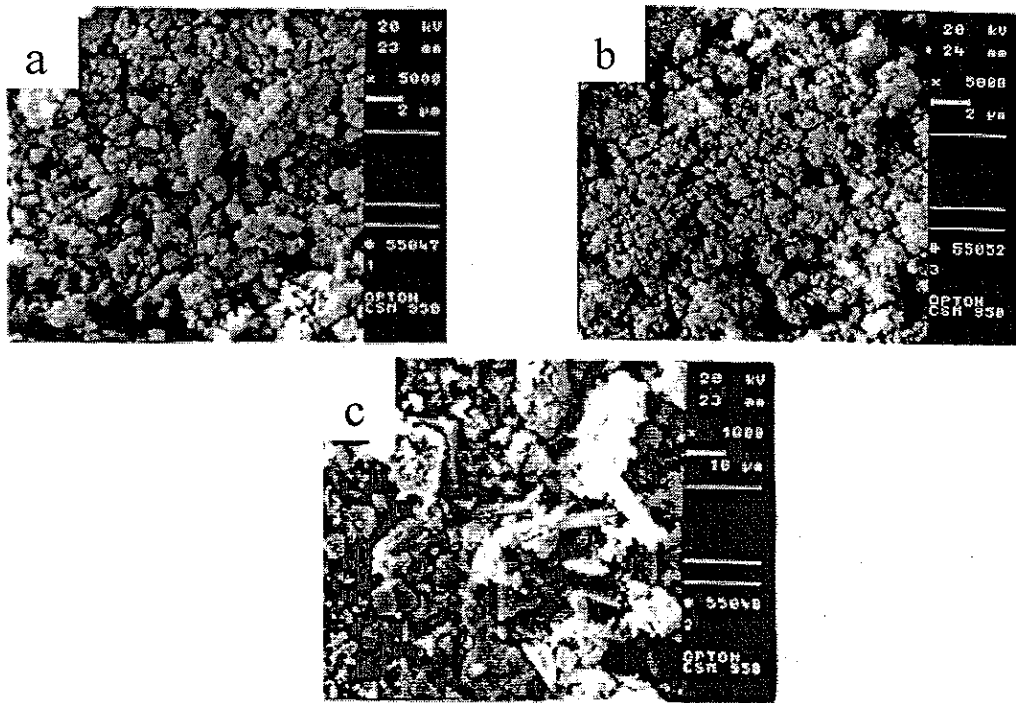
4) 在有机溶剂中制备的硫化镉颗粒粒径小，尺寸分布范围窄；

5) 硫化镉在水中的溶液度远远小于硫化镉在以上两种溶剂中的溶解度，在水中易于沉淀和发生团聚和长大。

本实验中制备硫化镉超微粒的工艺具体如下：

将硝酸镉分别加入到 N, N-二甲基甲酰胺和乙二醇独甲醚和水中间，制成浓度为 4×10^{-2} 的溶液 a1, a2, a3；将硫化钠分别加入到 N, N-二甲基甲酰胺和乙二醇独甲醚和水中间，制成浓度为 4×10^{-2} 的溶液 b1, b2, b3。将 b1, b2, b3 分别加入到溶液 a1, a2, a3 中间，制成硫化镉在 N, N-二甲基甲酰胺和乙二醇独甲醚和水中的悬浊液，浓度 2×10^{-2} 。

以上三种溶剂中制备的硫化镉微粒在结构和性质上有着明显的区别。



2.1 不同溶剂中获得的 CdS 超细粉的 SEM 照片

(分别来自(a)N,N-二甲基甲酰胺;(b)乙二醇独甲醚;(c)水)

Fig2.1 SEM of nanoparticles from (a)(CH_3)₂NCHO;(b) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;(c) H_2O

从 SEM 照片上看，从 c1, c2, c3 中分离出来的硫化镉微粒都存在明显的团聚现象。但是 c1, c2 中获得的超微粒有着更小的晶粒尺寸，颗粒的大小和形状更

加规则，这一点可以从经过超声分散后的超细粉的 TEM 照片也可以证明。而从 c3 中获得的微粒大量地以粗大的板条状存在，往往尺寸接近微米级。



图 2.2 以乙二醇独甲醚为溶剂获得的硫化镉超微粒的 TEM 照片

Fig.2.2 TEM of microparticles from $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

这种尺寸上的差异通过 XRD 也可以明显的体现出来。c3 中获得的微粒的 XDR 曲线有明显的峰位特征，峰形很窄，体现出体材料的特性。而从 c1, c2 中获得的超微粒的 XRD 曲线位不是十分明显，峰的宽展极大，由于峰形对称有规则，峰位也与体材料的 XRD 的峰位相对应，可以判断它们以纳米微晶的形式存在。由射乐公式，可以判断其大致的晶粒尺寸。【53】

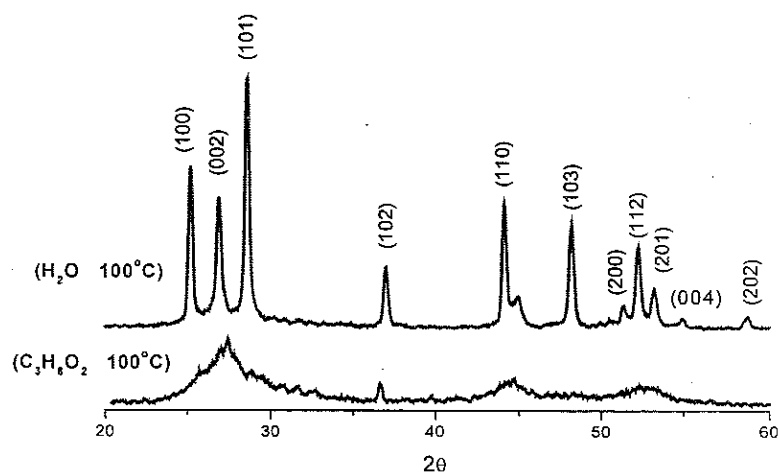


图 2.3 硫化镉微粒的 XRD 分析结果

Fig.2.3 X-Ray Diffraction of micro CdS Particles

从光学吸收性能来看,不同来源的硫化镉微粒之间也存在着较大的差别。来源于水溶剂的硫化镉微粒表现出明显的体材料的吸收特性,吸收边在 500nm 左右,这与体材料的理论吸收边(514.5nm)相差很小。而来源于乙二醇独甲醚的硫化镉超微粒的吸收边则在 250 纳米左右。

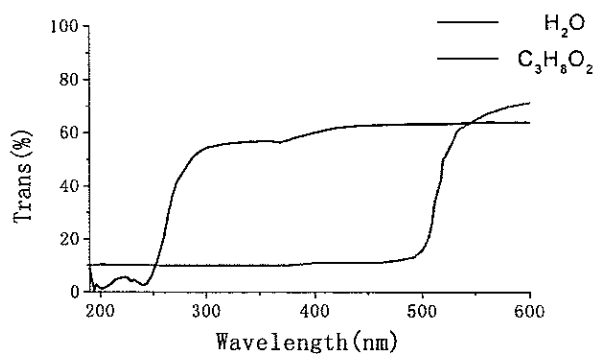
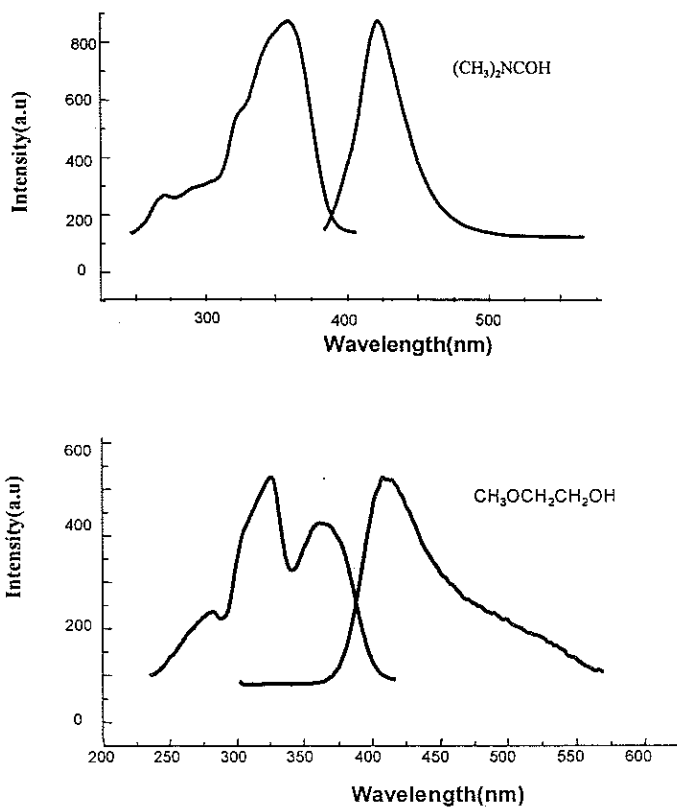


图 2.4 不同条件下获得的硫化镉超微粒的吸收光谱

Fig4 Absorption Spectrum of CdS microparticles from Different solvents

在荧光特性方面,差别更为明显,表现在以下方面:



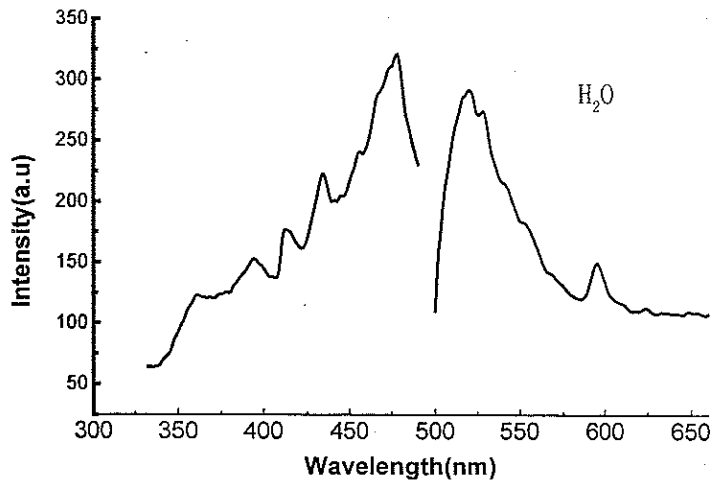


图 2.5: 不同条件下获得的硫化镉超微粒的荧光光谱

Fig2.5 Photo Luminescence Spectrum of micro CdS Particles

1 以水为溶剂制备的硫化镉微粒表现出明显的体材料的特性, 发射光谱最强峰峰位对应于 515nm, 与体材料发射光谱的峰位理论值(514.4nm)完全相符。表明微粒尺寸在 100nm 以上, 材料无明显的量子尺寸效应。

2. 水溶液中制备的硫化镉颗粒的发射光谱强度远远低于相同制备条件下两种有机溶剂中制备的硫化镉颗粒的发光强度;

3. 水溶液中制备的硫化镉颗粒在 600nm 附近有一明显的发射峰, 对应于硫化镉表面缺陷态发光, 而在有机溶剂中制备的硫化镉颗粒则无此峰, 表明水溶液中制备的硫化镉微粒表面缺陷态多。同时也说明所选有机溶剂对于改善硫化镉颗粒的表面状态, 减少表面缺陷有明显的作用;

4. 无论是激发谱还是发射谱, 有机溶剂中获得的硫化镉微粒的特征峰位与水溶剂中获得的硫化镉颗粒相比, 都有着明显的蓝移, 表现出量子尺寸效应, 说明有机溶剂中制备的硫化镉颗粒尺寸在纳米级;

5. 两种有机溶剂中制备的硫化镉颗粒之间也有着明显的差别, 特别是在激发光谱上。在乙二醇独甲醚中获得的微粒的激发谱存在明显的三峰结构; 而在 N, N-二甲基甲酰胺获得的激发谱仅为双峰结构, 各峰之间的相对强弱也有着较大的差距, 反映出各个不同能级跃迁几率的巨大差异; 从激发光谱来看, 虽然谱型极其相似, 但是发射峰位有明显的差异, 分别对应于 432 纳米和 415 纳米。与 N, N-

二甲基中的硫化镉的峰位相比, 存在于乙二醇独甲醚中的硫化镉峰位明显蓝移, 说明从乙二醇独甲醚制得的硫化镉微晶具有更小的晶粒尺寸。从晶粒尺寸的分布来看, 二者无明显区别, 说明在以上两种有机溶剂中制备的硫化镉超微粒均具有较窄的尺寸分布。

§2 钛酸钡前驱体溶胶的制备:

钛酸钡前驱体溶胶的制备采用两种途径, 分别以氢氧化钡和乙醇钡作为前驱体。实验中采用的乙醇钡为自制, 而氢氧化钡则要经过预处理过程除去结晶水。

1. 无水氢氧化钡的制备:

将含有八个结晶水的氢氧化钡放入石英舟中间, 置于石英管内, 升温至 220°C 保温 24 小时。为了防止氢氧化钡在加热释放结晶水的过程中与空气中的二氧化碳反应生成碳酸钡, 加热过程中在氮气气氛中进行; 另外由于氢氧化钡是一种强碱, 因此实验中不宜采用过高的温度, 以免氢氧化钡和石英舟及石英管发生反应而腐蚀石英管及石英舟。

2. 乙醇钡的制备:

实验中采用金属钡与乙醇直接反应制备乙醇钡。即将 100 克分析纯金属钡置于过量的乙醇中反应获得, 反应在开口的反应器中进行。整个反应过程较为缓慢。最后得到乙醇钡在乙醇中的饱和溶液和部分乙醇钡固体。取部分饱和溶液, 用稀硫酸滴定, 可以获得乙醇钡饱和乙醇溶液的浓度。后续实验全部以乙醇钡的饱和溶液作为乙醇钡的来源。

3. 以无水氢氧化钡为前驱体制备钛酸钡前体溶胶的实验工艺:

实验过程如下。取一定量的无水氢氧化钡通过搅拌溶解于甲醇中, 往上述溶液中加入少量的乙酰丙酮作为成膜助剂。用乙二醇独甲醚稀释上述溶液后, 逐滴加入钛酸四丁酯至钡/钛等于 1: 1, 搅拌大约一小时后获得透明溶液, 静置两天后即可使用。为了防止在后续烧结过程中产生裂纹, 最后在上述溶液中间加入少量的甲酰胺, 作为干燥控制化学添加剂, 通过改善凝胶膜的孔结构, 均化毛细孔直径, 使液相一致蒸发达到改善膜性能的作用。

4 以乙醇钡作为前驱体制备钛酸钡前体溶液

实验中取一定量的上述乙醇钡饱和乙醇溶液,用无水乙醇稀释至所需要的浓度,然后加入一定量的乙二醇独甲醚稀释,最后逐滴加入与乙醇钡等摩尔数的钛酸四丁酯,搅拌后静置 24h 后即可直接使用。加入乙二醇独甲醚有两个作用,其一是对溶液进行进一步稀释,其二是对溶液起保护作用。仅仅以乙醇作溶剂的溶胶不稳定,极容易发生因为吸收空气中的水分子沉淀而引起溶液变浑浊的现象。

5.溶胶化机理:

(1) 以无水氢氧化钡作为前驱体制备钛酸钡前体溶胶的溶胶化机理: Christine Lemoine^[54]等人对以无水氢氧化钡和钛酸四丁酯作为前驱体,以乙二醇独甲醚和甲醇为溶剂,通过溶胶-凝胶法制备钛酸钡的实验过程进行了深入的研究。以下是通过拉曼光谱和粘度计对上述制备过程的研究结果和由此得出的以上述路径制备钛酸钡溶胶的反应机理:

拉曼光谱分析见下图曲线 A, B, C, D, E, F, G, H, I, 图中

A: 钛酸四丁酯的拉曼光谱;

B: 溶剂乙二醇独甲醚的拉曼光谱;

C: 钛酸四丁酯溶解于乙二醇独甲醚后的拉曼光谱;

D: 异丁醇的拉曼光谱图;

E: 同 C;

F: C 图减去异丁醇的拉曼光谱后的结果;

G: 同 C, E;

I: 混合钛酸四丁酯的乙二醇独甲醚和氢氧化钡的甲醇溶液后所得的钛酸钡溶胶的拉曼光谱。

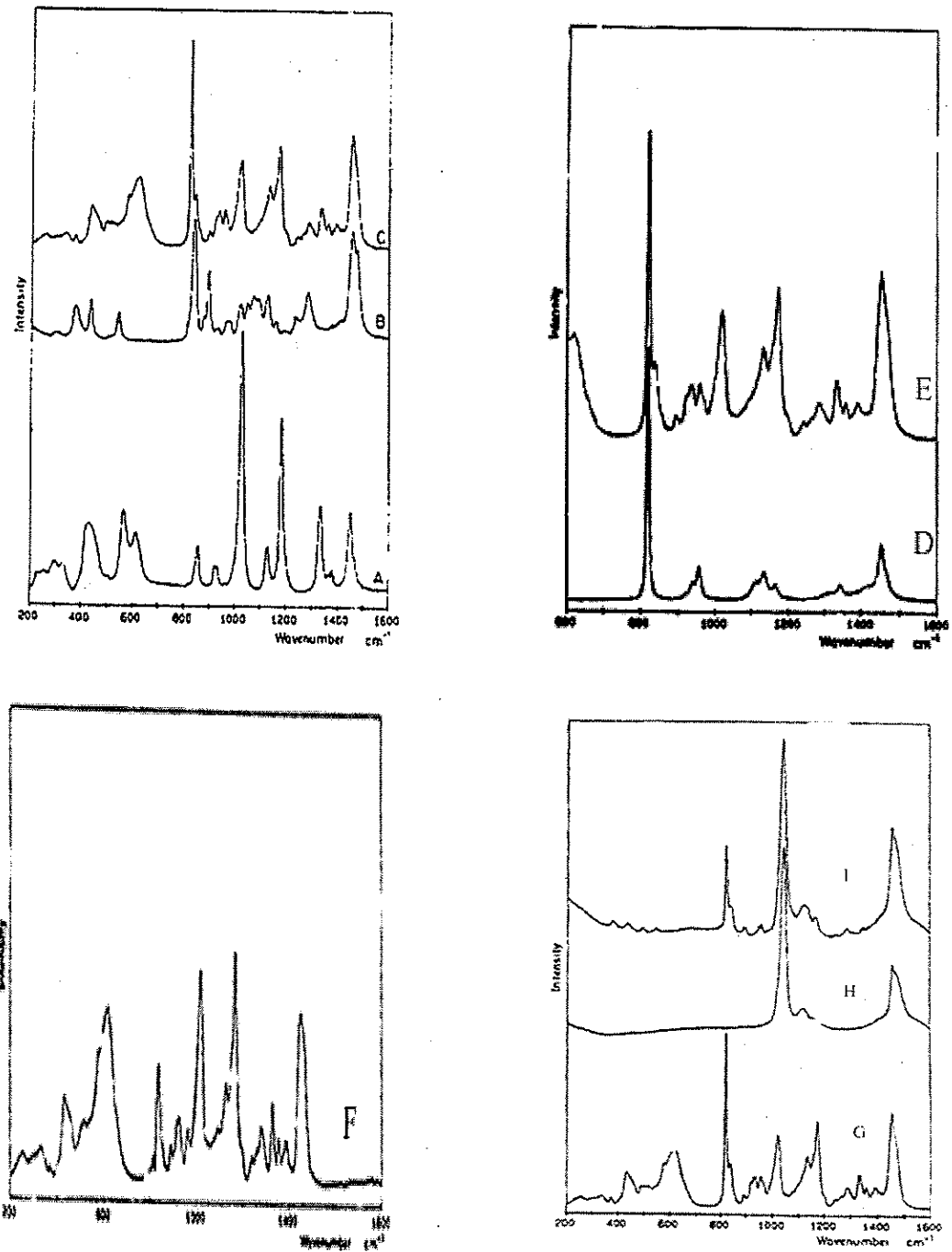


图 2.7 混合溶液各个阶段的拉曼光谱实验结果

Fig2.7 Raman Spectroscopy of the Solution in different Phases

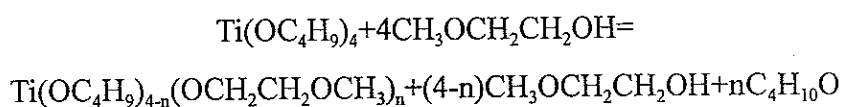
由曲线 A、B、C、D、E、F、G 可以得出如下结论：

1. 钛酸四丁酯加入到乙二醇独甲醚以后，通过拉曼光谱可以发现，对应于钛

酸四丁酯的最强特征峰(1028 和 1183 cm^{-1})几乎消失; 对应于乙二醇独甲醚中的 CH_2 -基团振动的特征峰(峰位 838 和 895 cm^{-1})在混合物中的强度大大降低;

2. 反应产物有不同于乙二醇独甲醚和钛酸四丁酯的特征峰的新的峰位形成(821 cm^{-1}), 该峰与异丁醇的特征峰位置相同, 表明反应中有异丁醇生成;
3. F 的结果表明, 反应最终产物中仍然有大量的乙二醇独甲醚存在; 对应于金属醇盐中的 Ti-O 键的特征峰(615 cm^{-1})形成。

根据以上结果, Christine Lemoine 等人认为, 钛酸四丁酯加入到乙二醇独甲醚中以后, 发生醇解, 其反应机理如下:



粘度测试表明, 随着乙二醇独甲醚/Ti 分子摩尔比的升高, 凝胶化速度降低, 说明乙二醇独甲醚能够有效的抑制钛酸四丁酯的水解; 实验中还发现, 乙二醇独甲醚加入到钛酸四丁酯中 15 分钟和 18 小时所得到的拉曼光谱是相同的, 表明钛酸四丁酯在乙二醇独甲醚中发生醇解的速度极快。

由曲线 H、I 可以发现:

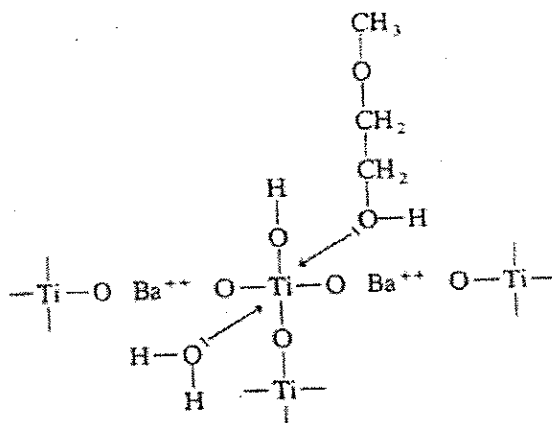
1. 钛的乙二醇独甲醚溶液加入到钡的甲醇溶液中以后, 反应物的拉曼光谱与两种反应物的拉曼光谱的叠加有着较大的差异;
 2. 对应与 Ti-O 键的特征峰消失;
 3. 出现明显的乙二醇独甲醚的特征峰;
 4. 从钡钛溶胶的拉曼光谱中减去丁醇、甲醇和乙二醇独甲醚的特征峰后, 得到的是一无特征峰的几乎平行于坐标轴的曲线(仅在 670 cm^{-1} 处有一极弱的宽峰)
- 对此, Christine Lemoine 等人的解释是:

1. 在氢氧根离子的作用下, Ti-O-R 中的 Ti-O 发生水解;
2. 反应过程中, 乙二醇独甲醚作为自由醇释放;
3. 反应中无沉淀生成, 表明除发生水解以外, 还有其它反应发生。

水解反应可以通过以下的反应方程式来表示:

1. OH-进攻 $\text{Ti}(\text{OR})_4$: $\text{Ti}(\text{OR})_4 + \text{OH}^- = (\text{OR})_3\text{Ti}-\text{OH} + \text{RO}^- = (\text{RO})_3\text{Ti}-\text{O}^- + \text{ROH}$
2. -OR 基水解: $\text{Ti}(\text{OR})_4 + \text{H}_2\text{O} = (\text{OR})_3\text{Ti}-\text{OH} + \text{ROH}$
3. 聚合反应: $2(-\text{Ti}-\text{OH}) = -\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}- + \text{H}_2\text{O}$, $(-\text{Ti}-\text{OH}) + (-\text{Ti}-\text{OR}) = (-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-) + \text{ROH}$

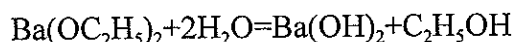
生成物可以通过以下结构式表示:



文献[55]等的研究表明: 670cm^{-1} 处的极弱的宽峰可能对应于 Ti-O-Ti, Ti-O-, Ti-O-Ba²⁺ 等疏松结构, 证实了上述机理的正确性。

(2) 以乙醇钡作为前驱体制备钛酸钡前体溶胶的胶溶化机理:

由于两种不同前驱体制备钛酸钡前体溶胶的差别仅仅在于一个是直接加入氢氧化钡, 另一个是通过反应生成氢氧化钡, 所以可以认为, 两种方法制备钛酸钡前体溶胶的机理相同。即在乙醇钡的乙醇溶液加入到钛酸四丁酯的乙二醇独甲醚的溶液之前, 钛酸四丁酯也是首先发生醇解, 而当乙醇钡加入到其中并且加入水以后, 首先发生乙醇钡的水解生成氢氧化钡, 即发生如下反应:



随后发生的过程同前面, 即 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 受到 OH^- 的进攻, 其中的一 OC_4H_9 发生水解, 最后发生缩聚反应。所不同的是前面的反应是在甲醇和乙二醇独甲醚的混合溶剂中进行的, 而本过程的反应介质是乙醇和乙二醇独甲醚的混合溶剂。

§3 复合薄膜制备:

将前面获得的硫化镉悬浊液在搅拌条件下, 逐滴加入到前面获得的钛酸钡前体溶胶中, 保证溶液中的 Cd/Ti=0、2、5、8、10/100 等组成, 经过充分搅拌和超声分散后, 在转速等于 5000rpm 的情况下镀膜。然后将获得的凝胶薄膜在 200°C 下烘干。为了保证薄膜的质量, 需要重复上述过程数次。将最后获得的薄膜在 $500\text{--}800^\circ\text{C}$ 下于氮气流下退火。最后可以获得陶瓷薄膜。

第三章 Sol-gel 薄膜制备过程参数的优化

溶胶-凝胶过程是一个复杂的工艺过程，整个过程中，伴随着溶液-溶胶-凝胶的转变，会发生复杂的化学过程。因此，溶胶-凝胶薄膜的质量受到溶液的 PH 值、浓度、溶液粘度、添加剂、镀膜方式及后续烧结工艺等多种因素的影响。

1 水分子在溶胶-凝胶过程中的作用和控制：

无论对于氢氧化钡为前驱体还是以乙醇钡为前驱体的溶胶-凝胶工艺过程，水的加入对于溶胶的形起着及其重要的作用。水的加入是体系从溶液转变为溶胶的必要条件。一方面，水分子自身的电离产生 OH⁻，另一方面，水的加入可以保证氢氧化钡和乙醇钡的水解和电离，产生 OH⁻离子。而由前面的反应机理可以看出，OH⁻离子的存在对于形成网络大分子结构是必不可少的。

实验中设定参数 $M = m_{H_2O} / m_{Ba}$ 。实验中发现，对于乙醇钡为前驱体的体系，当体系的浓度固定在 0.25mol/L 的时候，体系由溶液转变为凝胶的时间(计为胶凝时间 t_{gel} ， t_{gel} 表示以加入水的时刻为起点，体系转变为凝胶的时间)由 M 决定，并且存在如下的对应关系(其中 m_{H_2O} 包含因添加硫化镉悬浊液而引入的水)

M	8	16	32	64	128	256
$T_{gel}(s)$	124200	5320	2100	780	560	170

用曲线表示如下：

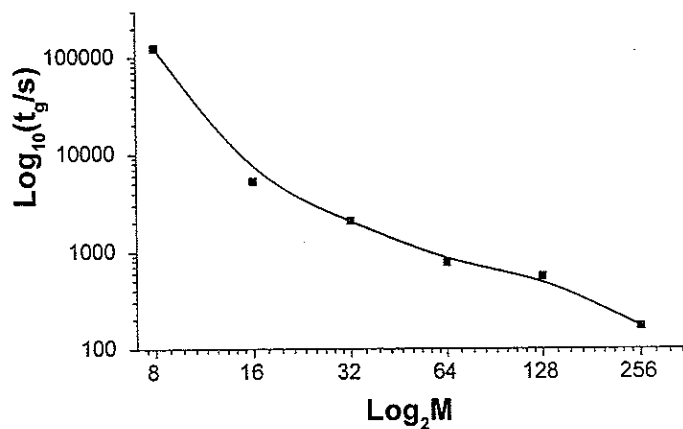


图 3.1 胶凝时间与 M 的关系曲线

Fig3.1 Relation between gelling time and M

在镀膜时，一般希望溶液的粘度能够在较长时间内保持稳定，同时在该粘度下镀膜时能够形成连续性好的涂覆层。为了达到这一目的，在实验中取 M 为 8 左右，在加入水后 24 小时镀膜，比较适宜。

对于氢氧化钡为前驱体的体系， M 也是一个极其重要的参数。研究表明， M 取 12 时，所获得的溶胶粘度适中，稳定性好，溶液中的聚合物主要以三维网络存在，成膜效果最佳。所以对于上述两种体系，在后续实验中分别取 M 为 8 和 12。

2 浓度对溶胶-凝胶过程的影响和控制

溶液的粘度，除了在很大程度上受 M 的影响外，还受到溶液浓度的强烈影响。因此，前驱体溶胶的浓度对于薄膜的结构和性能都有影响。如果浓度过小，金属离子的含量少，溶液的粘度太低，每次镀膜的膜层太薄，干燥时挥发的组份过多，薄膜体积强烈收缩，会形成岛状聚集体而不是连续平整的薄膜层。如果浓度太大，则粘度相应提高，膜层过厚，干燥时内部的有机分子不易挥发，在膜层

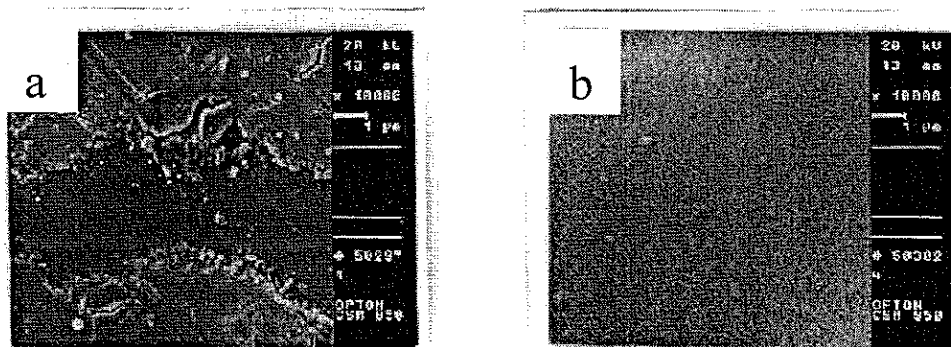


图 3.2 不同浓度情况下涂膜所获得的复合薄膜的表面状况
(a:0.50mol/L;b:0.25mol/L)

Fig3.2 Surface condition of composite thin films with different sol concentration

毛细结构内形成压力差而导致应力集中，容易开裂。在实验中间对比了 0.25M 和 0.5M 两种浓度的成膜效果，发现 0.25M 的溶胶能够形成平整连续的薄膜层。而对于 0.5M 的情况，则极易发生开裂现象。因此以后都采用 0.25M 的溶胶浓度。

3 镀膜速度和镀膜方式的选择

实验中采用单晶硅和镀铂硅片作为复合薄膜的载体。实验镀膜以前，基片都要经过酸洗，碱洗，乙醇洗和去离子水清洗等过程以保证基片的清洁。

镀膜选用本实验室的台式匀胶机进行旋涂法镀膜。旋涂法镀膜是利用高速旋转时的离心力使溶液滴从基片中心向四周扩展，从而涂满整个基片。多余的液滴将从基片的边缘甩出，直到溶液地与基片的粘合力与离心力相等时为止。此时薄膜的厚度不再变化。旋涂获得的薄膜厚度受到溶胶粘度，基片旋转速度等的影响。实验中，在前面确定的工艺参数的情况下，旋涂镀膜速度选择在 5000rpm 的情况下进行。

同样，为了获得良好的薄膜表面质量，镀膜的方式的选择也及其重要。为了获得一定厚度的薄膜，通常采用两种方式，其一是经过一步工艺过程，一次旋涂到所需的厚度然后进行热处理的一步涂镀法；另一种方式是经过多步循环反复的工艺过程，即每一次旋涂仅在上一次的基础上获得一定的厚度，在 600°C 低温退火后，再进行下一次的旋涂。如此反复，经过多步达到所需的厚度。 以下是两种不同方式所获得相同厚度的薄膜的表面状况。

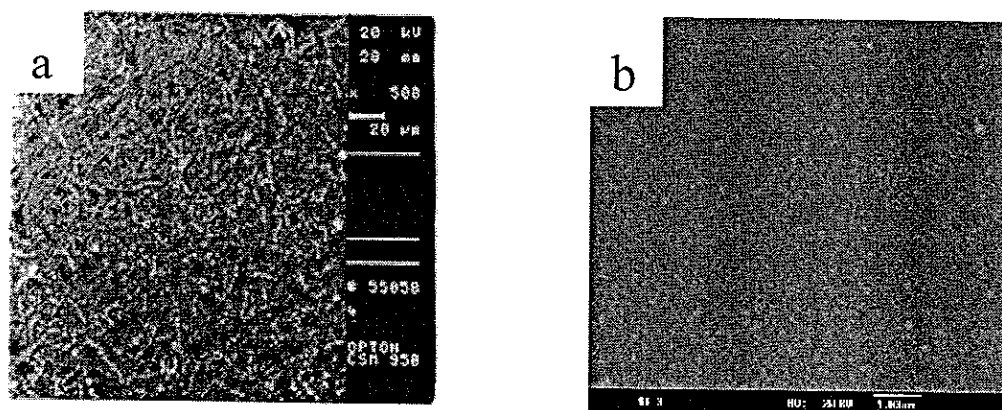


图 3.3 不同涂膜方式获得的薄膜的表面状况(a:一次涂镀;b:多次循环涂复)

Fig3.3 Surface condition of composite films with different ways of coating

从图中可以看出，一次镀膜的工艺过程极易获得分布有大量微裂纹的薄膜表面，原因与前面浓度过大情况下镀膜产生裂纹的原因相同。而采用多步循环的镀膜过程，尽管过程复杂，但是由于每一步都能充分地将薄膜内部所包含的有机分子除去，而且薄膜也发生了相应的收缩，一方面不容易产生应力集中，另一方面

薄膜的强度提高，因此能够获得光滑平整无裂纹的薄膜表面。

4 团聚和气孔的消除

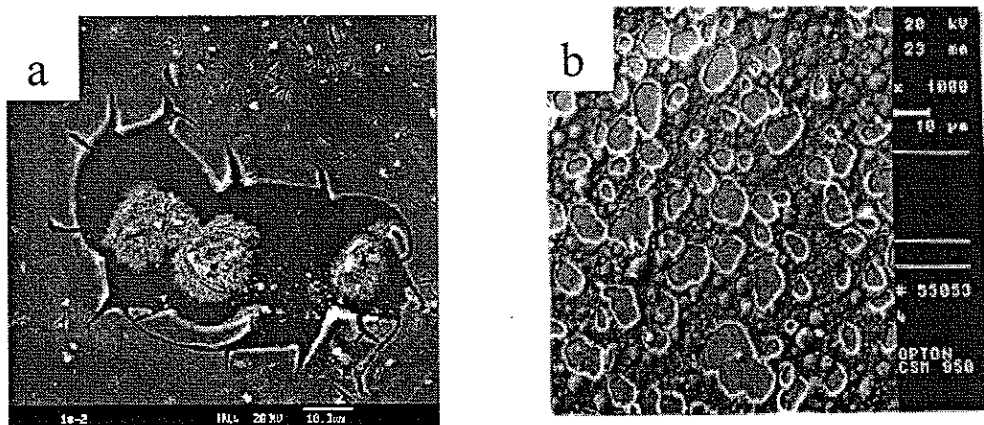


图 3.4 薄膜中的(a)团聚和(b)气孔现象

Fig3.4 Granular structure(a) and Pores(b) in the composite film

以上的实验过程都需要在干燥的情况下进行。这主要是因为水分子是整个溶胶-凝胶过程的参与者。溶胶吸收空气中的水分子以后，一方面胶凝速度加快，因此所获得的溶胶向凝胶转变的时间缩短；另一方面，溶胶吸收空气中的水分子以后，可能造成局部 H_2O/Ba 比大大偏离最佳值，从而在局部发生过度水解形成局部团聚和沉淀的现象，使得溶胶变浑浊。同样，溶胶吸收空气中的灰尘等小颗粒也可能造成局部团聚，而使溶液变浑浊。在溶液浑浊的情况下镀膜，所获得的薄膜在烧结后形成针孔和团聚现象。

气孔也是薄膜在退火过程中易于产生的缺陷。采用多步的旋涂工艺，为了防止薄膜在后续的退火过程中产生气孔，一方面要保证溶胶在配制过程中充分搅拌，排除溶胶中可能存在的气体，另一方面，每一步低温退火都要彻底除去残留的游离态有机分子，以免在后续过程中有机分子被封闭在薄膜中间。这些被封闭在薄膜中的有机分子在加热温度超过它们的沸点时的剧烈膨胀是产生气孔的主要原因。

5 退火工艺制度的选择

为了保证复合薄膜在高温退火以前充分地排除其中所包含的有机分子,以免在高温时这些有机分子产生碳的微粒,一般在高温退火以前在低温下保温一段时间,温度一般选择在略高于乙二醇独甲醚和丁醇的沸点温度,实验中一般采用 300°C 。而且,为了保证薄膜充分析晶(即钛酸钡完全晶化),一般在 $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ 保温4-5小时,实验证明,这是必须的,否则不容易结晶。

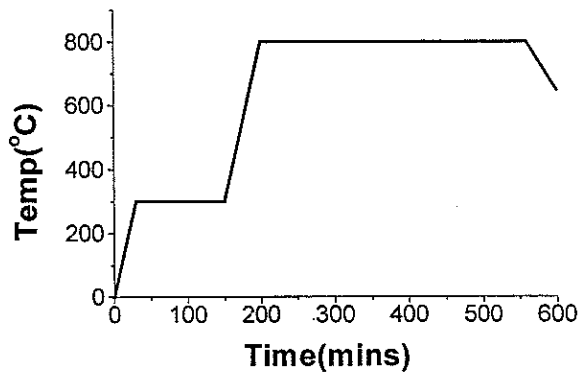


图 3.5 实验中采用的退火工艺曲线

Fig3.5 Heat-treatment process

6 本章结论

- 1) $M(\text{H}_2\text{O}/\text{Ti})$ 为 8—12 的复合溶胶能够长期的保持稳定,溶胶中的聚合物主要以三维网络形式存在,具有最佳成膜效果;
- 2) 当 M 值确定为 8—12 时,采用 $[\text{Ba}^{2+}]=0.25\text{mol/L}$ 的溶胶浓度,可以获得适当的溶液粘度,从而在镀膜时获得光滑平整无裂纹的薄膜表面;
- 3) 采用多步循环反复的镀膜工艺,可以有效地消除因为镀膜太厚而产生的裂纹;
- 4) 为了有效的消除团聚和气孔的发生,镀膜需要在干燥无尘的气氛下进行;在高温退火以前,必须在低温下充分保温以保证有机物的挥发。

第四章 复合薄膜的结构研究

§1 热处理原理

热处理过程是溶胶—凝胶工艺制备陶瓷薄膜的重要的后处理过程。薄膜的热处理，广义上讲包括凝胶的干燥过程和干凝胶的烧结过程。在热处理过程中，陶瓷复合薄膜将发生如下一些变化：

- (1) 乙醇、乙二醇独甲醚以及水等溶剂从凝胶薄膜微孔中的挥发；
- (2) 残留有机基团的燃烧释放；
- (3) 聚合物的继续缩聚；
- (4) 凝胶薄膜的析晶及转变为陶瓷薄膜；
- (5) 晶态陶瓷薄膜体积的收缩和晶粒的长大。

1.1 干燥机理

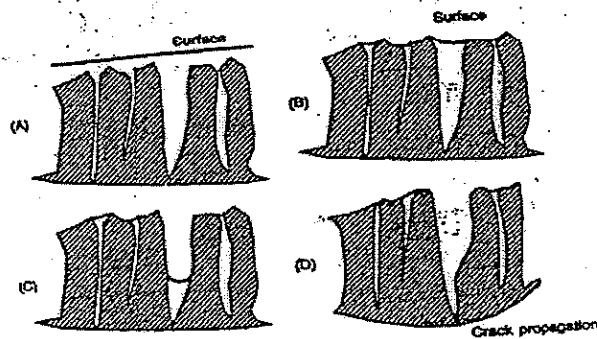


图 4.1 干燥过程示意图

Fig4.1 Schematic drawing of the drying process

一般认为,凝胶由两相组成:网络固体和充满固体连通孔的液相。最初,凝胶表面被液相所覆盖。随着溶液相的蒸发,固相暴露出来。此时,凝胶在毛细管力的作用下收缩。由于在较大的毛细管中溶液相有较高的蒸汽压,所以蒸发速度比较快。当较大的孔干燥以后,大孔的孔壁不再受到溶液相表面张力的作用,而大孔周围的小孔仍然充满着溶液相,小孔区域在表面张力作用下发生收缩,并且导致

在大孔底面产生应力集中,当应力集中足够大时,即产生宏观裂纹,机理如上图所示。

为了防止裂纹的产生,一般在液相中加入干燥控制化学添加剂(DCCA)。通常的干燥化学添加剂是具有低的蒸汽压的有机液体,它们具有表面张力小的特点,可以使凝胶网络均匀,孔径分布范围窄,这样就可以避免由于大小孔径中液体挥发速度不同而引起的凝胶薄膜的干裂,本实验中采用N,N-二甲基甲酰胺或者甲酰胺作为干燥控制化学添加剂。

1.2 干凝胶的热分析结果

以下是差热和热重分析的实验结果:

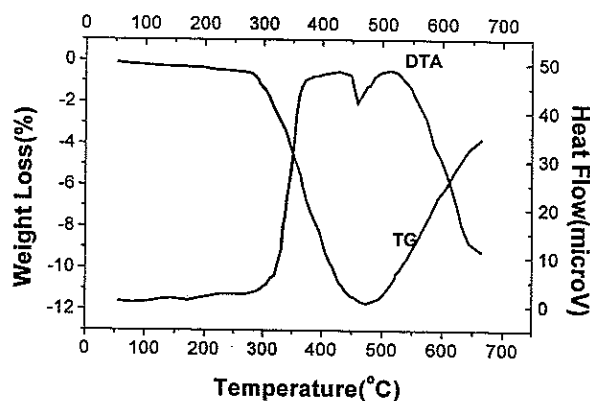
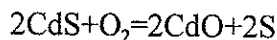


图 4.2 硫化镉超微粒的热分析结果

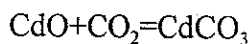
Fig4.2 Thermal analysis of the CdS nanoparticles

图 4.2 是采用乙二醇独甲醚作为溶剂制备的硫化镉超微粒粉体的热分析结果.图中 170°C 左右开始有微小的质量变化,该过程伴随有一微小的吸热峰,对应于硫化镉超微粒中残留的有机溶剂乙二醇独甲醚的挥发.260°C 左右粉体的质量开始发生急剧的变化,该过程伴随着大量的放热并一直延续到 470°C,对应于硫化镉在空气中的氧化,即以下反应的发生:



该反应是放热反应。理论上,上述反应引起的质量变化为 11.1%,图中的实际变化率高于此值是由于残留有机物所致。

470°C 以上,粉体质量开始增加,并伴随着质量变化,与以下化学反应有关:



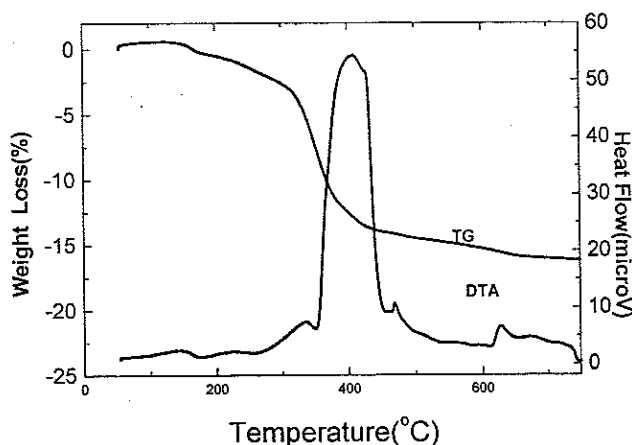


图 4.3 纯钛酸钡干凝胶的热分析曲线

Fig4.3 Thermal analysis of the pure BaTiO₃ gel

图 4.3 是纯钛酸钡干凝胶的热分析结果。图中干凝胶从 150°C 开始有明显的重量变化并且伴随有一小的吸热峰，对应于干凝胶中乙二醇独甲醚中甲醇、乙醇和乙二醇独甲醚的挥发。340°C 左右也有一吸热峰并且伴随较大的质量变化，可能对应于丁醇的挥发。340°C 以后质量变化极大，并且伴随一个极宽的放热峰，这一段温度范围内，残存有机物燃烧或者脱碳放出大量的热。620°C 的放热峰并不伴随质量的变化，因此这一峰对应于钛酸钡的结晶。470°C 处的放热峰可能对应于脱碳产生的残余碳的燃烧。

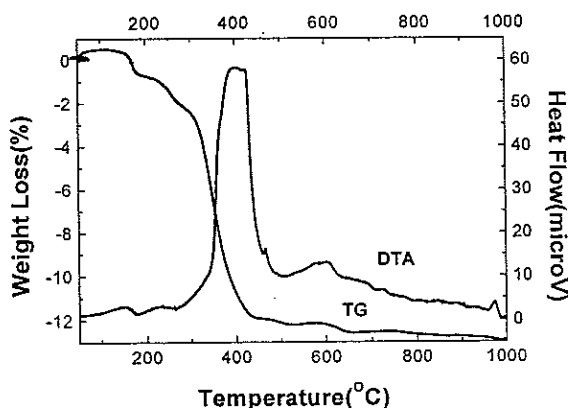


图 4.4 含有硫化镉超细粉的钛酸钡凝胶的热分析曲线

Fig4.4 Thermal analysis of the BaTiO₃ gel containing CdS particles

图 4.4 是含有硫化镉超细微粒的钛酸钡干凝胶的热分析结果, 同图 4.3 相比, 170°C 的放热峰依然存在并且更加明显。264°C 处有放热峰并且伴随有质量变化。说明硫化镉在此时被氧化。此后伴随极大质量变化的大发热峰源于干凝胶中的有机物的燃烧。470°C 放热峰不变。600°C 的放热峰及质量变化与生成钛酸钡有关。

由热分析结果可以得出以下结论:

- 1 硫化镉加入到钛酸钡中间并不能够阻止硫化镉在空气中在较高温度下被氧化。该氧化反应发生在 260°C。因此高于此温度下退火需要在保护气氛下进行。
- 2 硫化镉的加入不会引起钛酸钡在热处理过程中行为大的变化, 说明两种成分之间是相容的。

1.3 XRD 衍射分析:

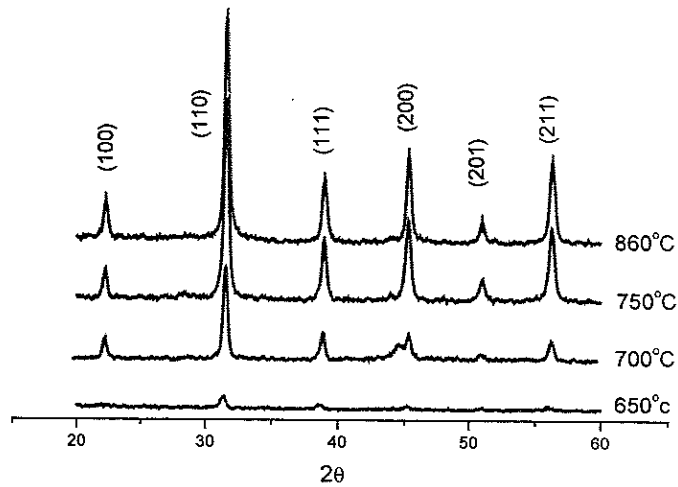


图 4.5 不同温度下钛酸钡薄膜在硅片上的结晶情况

Fig4.5 Crystallization of BaTiO₃ on silicon at different sintering temperatures

图 4.5 是不同温度下钛酸钡薄膜在硅片上的结晶情况; 图 4.6 是不同温度下钛酸钡薄膜在镀铂硅片上的结晶情况。由图 4.5, 钛酸钡在 650°C 时即开始结晶, 这与前面热分析的结果基本一致。但是此时衍射峰强度都比较低, (201) 和 (100) 面的特征峰不明显。此后热处理温度升高至 700°C 时, 即已经完全结晶为钙钛矿结构相, (200) 和 (002) 面的特征峰同时存在。750°C 以上的热处理可以消除这种状况。此后热处理对 XRD 曲线的影响不大。

比较而言, 镀铂硅片上的析晶稍难于硅片上的情况。750 °C 时, (100) 特征峰不明显。不过钛酸钡钙钛矿结构的特征峰位在镀铂硅片上不明显可能与基片的铂峰太强掩盖了钛酸钡的特征峰有关。

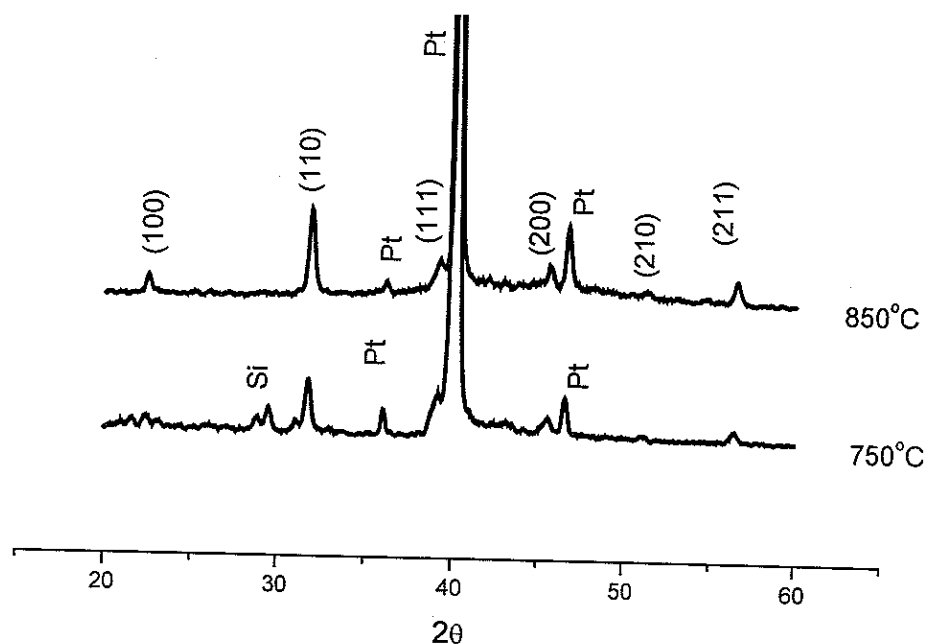


图 4.6 不同温度下钛酸钡薄膜在镀铂硅片上的结晶情况

Fig4.6 Crystallization of BaTiO₃ on Pt at different temperatures

图 4.7 和 4.8 分别是不同组成的 BaTiO₃-CdS 复合薄膜在硅片上的结晶情况和不同温度下 BaTiO₃-5%CdS 复合薄膜在硅片上的结晶情况, 由图中可以得出如下结论:

- (1) 由于硫化镉颗粒在室温时即以纳米微晶的形式存在, 所以低温下尽管钛酸钡尚未结晶, 但是 XRD 依然有微弱的硫化镉的特征峰存在;
- (2) 硫化镉的加入及气氛烧结对于钛酸钡的结晶影响不大;
- (3) 由于钛酸钡加入量小, XRD 硫化镉的衍射峰峰位特征并不明显。仅能识别其三强峰的峰位, 该三强峰分别对应于四方硫化镉的(100)、(002) 和 (101) 面。由于这一原因, 在镀铂硅上制备的复合薄膜的硫化镉的特征衍射峰基本上无法识别。
- (4) 从 XRD 上分析, 750 °C 的烧结温度已经足够复合薄膜的结晶。

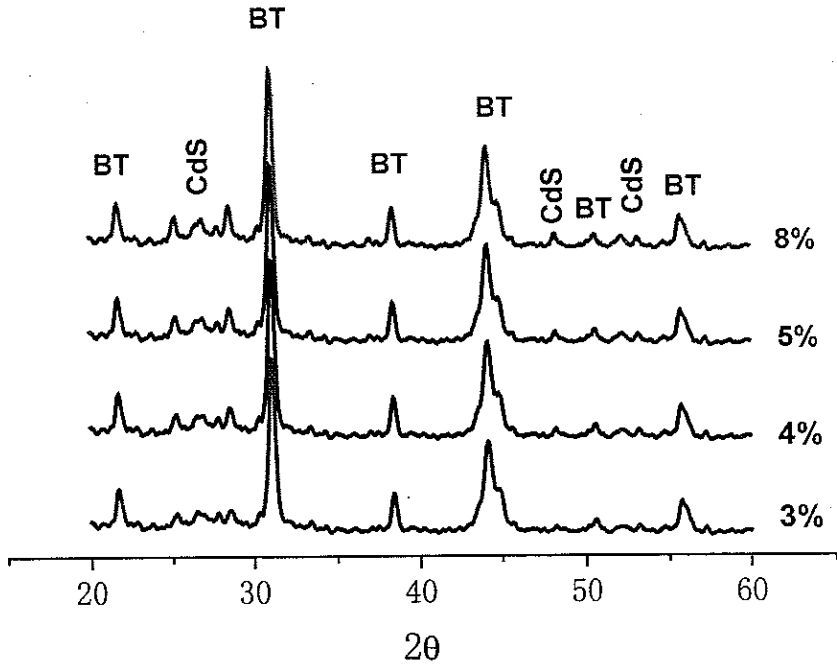


图 4.7 750°C 下不同组成的 BaTiO₃-CdS 复合薄膜在硅片上的结晶情况

Fig4.7 Crystallization of the composite films at 750°C

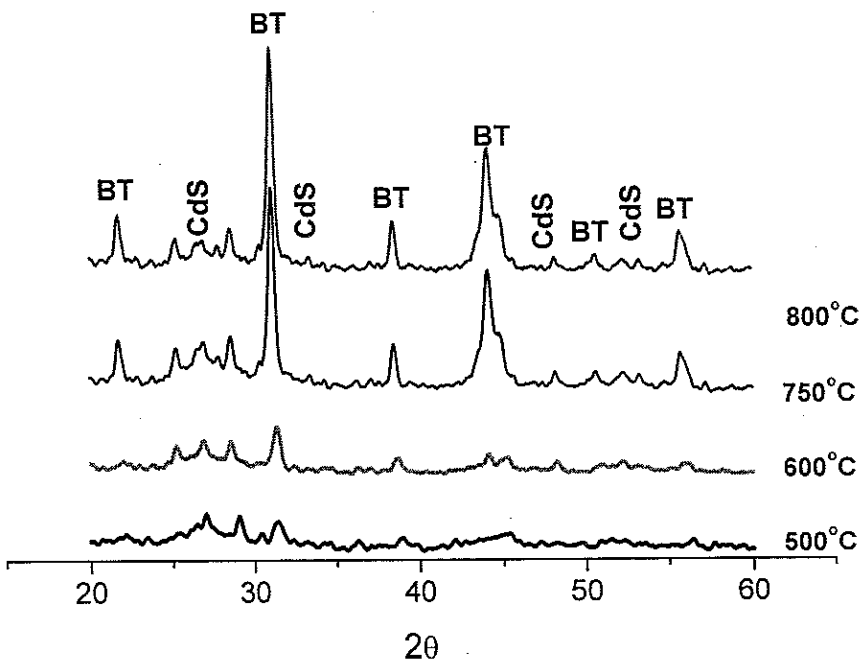


图 4.8: 不同温度下 BaTiO₃-5%CdS 复合薄膜在硅片上的结晶情况

Fig4.8 Crystallization of the composite films at different temperatures

§2 复合薄膜的结构研究:

2.1 复合薄膜的断面结构:

图 4.9-4.12 是复合薄膜经过不同热处理过程后的断面形貌。

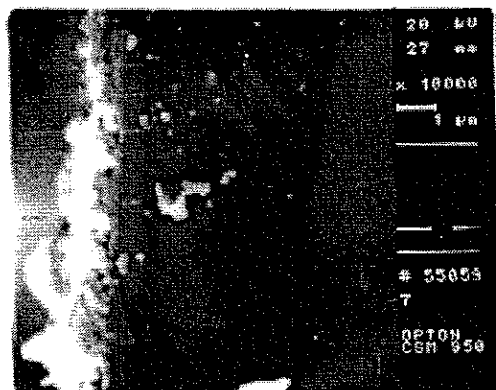


图 4.9 复合薄膜经过 500°C 退火后的断面结构

Fig4.9 Section structure of the composite film after sintering at 500°C

图 4.9 是复合薄膜经过 500°C 热处理 4 小时后的断面形貌，由于热处理温度低，薄膜的收缩较小，薄膜结构较为疏松，薄膜显得较厚。约为 1μm 左右。图中可以明显的看到获得断面的切割过程中脱落下来的疏松的凝胶薄膜。由于易于脱落，因此切割后薄膜各处显得厚薄不均。

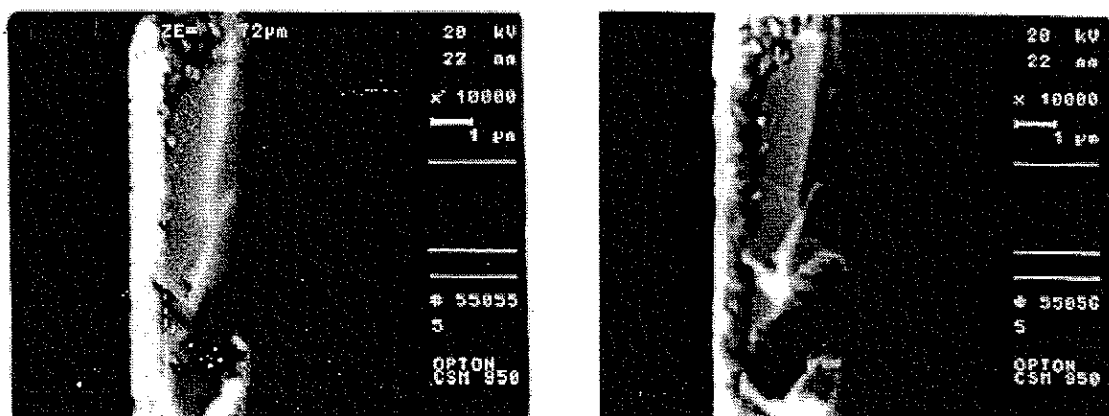


图 4.10 经过 700°C 退火处理后的复合薄膜的断面结构（左边为二次电子像，右边为背散射电子相）

Fig4.10 Section structure of the composite films after sintering at 700°C

图 4.10 为经过 700 °C 退火处理后的薄膜的断面结构的背散射电子和二次电子像，从中可以清楚地分辨出薄膜与基片之间的界面。此时的薄膜厚度大约为 0.72 μm ，与 500 °C 退火处理时的情况相比，薄膜厚度均匀，结构较为致密，说明经过 700 °C 烧结，薄膜显著的收缩，同时，基片与薄膜之间的结合得到改善。

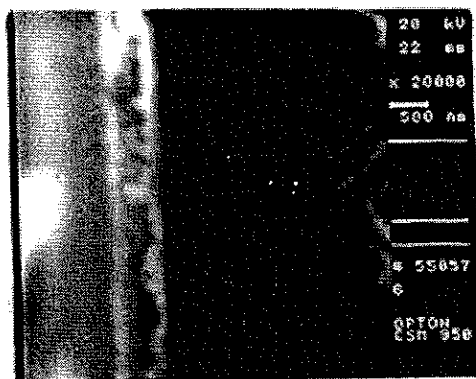


图 4.11 经过 800 °C 退火处理后的复合薄膜的断面结构

Fig4.11 Section structure of the composite films after sintering at 800 °C

图 4.11 是经过 800 °C 退火处理后的复合薄膜的断面结构。同 700 °C 时的情况相比，薄膜进一步收缩，结构致密，厚度均匀，此时厚度约为 500nm。

2.2 薄膜表面形貌

实验中分别采用 SEM 和 AFM 两种分析方法观察了复合薄膜的表面形貌。

1 SEM 像.

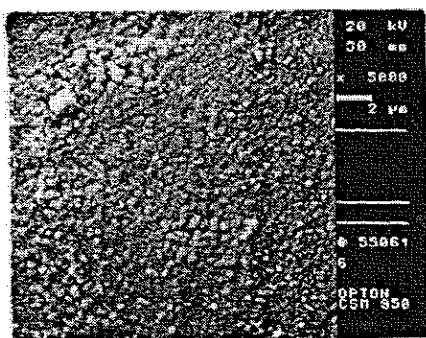


图 4.12 经过 800 °C 退火后的复合薄膜的表面形貌

Fig4.12 Surface morphology of the composite films after sintering at 800 °C

图 4.12 是典型的复合薄膜的 SEM 表面形貌像.可以看到,通过适当工艺制备的钛酸钡-硫化镉复合薄膜表面无裂纹、气孔和其它缺陷，颗粒尺寸均匀，大约

在几百个纳米左右。图中无法区分硫化镉晶粒和钛酸钡的晶粒。

2 AFM 像

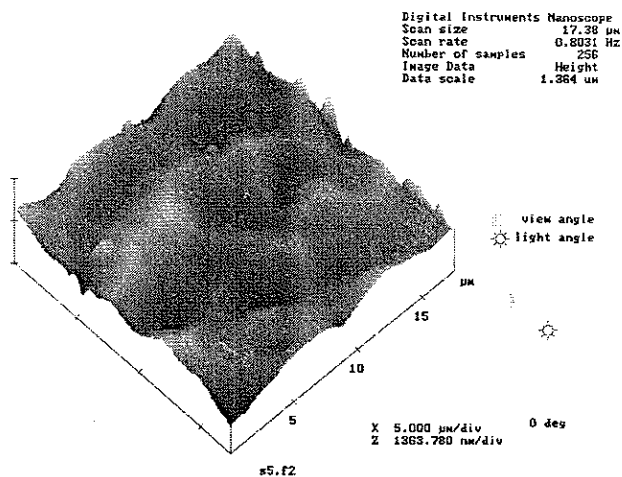


图 4.13 700°C 退火后的复合薄膜的 AFM 像

Fig4.13 AFM of the composite films after sintering at 700°C

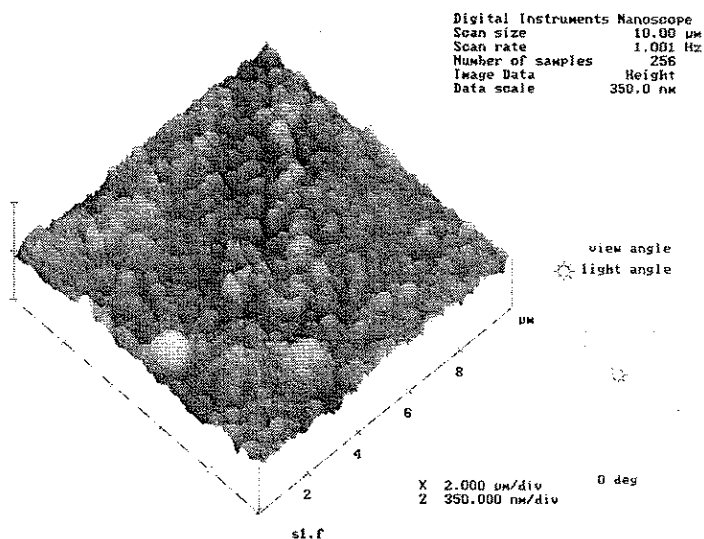


图 4.14 800°C 退火后的复合薄膜的 AFM 像

Fig 4.14 AFM of the composite films after sintering at 800°C

从原子力像上可以清楚地分析薄膜的表面起伏。650°C 退火后的复合薄膜表面起伏较大，在 100 个纳米以上，晶粒特征不明显，说明尚未开始结晶或者刚开始结晶；800°C 时已经获得比较完整的结晶，颗粒尺寸均一，表面起伏在几十个

纳米尺度范围内。两种不同温度下原子力相的差别说明热处理能够有效地消除表面起伏。热处理能够消除表面起伏，其根本原因在于在热处理过程中，随着含碳有机基团的燃烧，薄膜发生较大程度的收缩。而且，在 800°C 的温度下，有可能发生物质迁移。

3 拉曼分析

当光照射到物质上时会发生非弹性散射，散射光中除了有与激发光波长相同的弹性成分（瑞利散射）外，还有比激发光波长短的部分，后者现象统称为拉曼散射。由于分子振动、固体中的光学声子与激发光相互作用产生的非弹性散射统称为拉曼散射。拉曼散射与晶体的晶格振动密切相关。只有一定的晶格振动模式才能够引起拉曼散射。因此，用拉曼散射光谱可以研究固体中各种元激发的状态。

纳米材料中的颗粒组元与界面组元由于有序程度有差别，两种组元中对应于同一种键的振动模式也会有差别，这样就可以通过分析纳米材料和粗晶材料拉曼光谱的差别，来研究纳米材料的结构和键态特征。

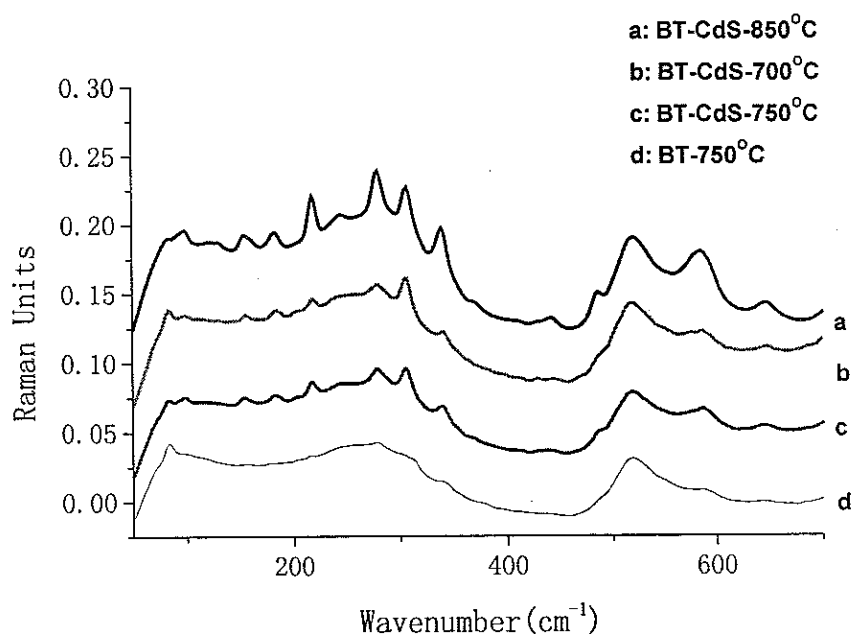


图 4.15: 不同试样的拉曼光谱分析结果

Fig4.15 Raman spectroscopy of the composite films

本实验中运用拉曼光谱主要是为了研究复合薄膜中间纳米硫化镉颗粒的存在状态。实验中分别研究了 750°C 烧结后的钛酸钡薄膜和 700°C、750°C、850°C 三种不同温度下烧结的复合薄膜的拉曼光谱（见图 4.16）。

纯钛酸钡薄膜和复合薄膜的拉曼光谱之间存在着明显的差别。复合薄膜的拉曼光谱在 153cm^{-1} 、 182cm^{-1} 、 217cm^{-1} 以及 306cm^{-1} 处有明显的峰位而纯钛酸钡的薄膜在这四处则无明显的散射峰存在。其中 306cm^{-1} 与体材料硫化镉的拉曼散射峰峰位基本相同，表明材料中确实存在硫化镉微粒，此散射峰对应于硫化镉晶粒沿纵轴方向的振动即 LO 振动。与体材料硫化镉不同的特征峰（ 153cm^{-1} 、 182cm^{-1} 、 217cm^{-1} ）的存在可能是由于硫化镉超微粒表面吸附物的振动引起的。这种不同表明复合薄膜中的硫化镉颗粒拥有非常丰富的表面状态，从一个侧面上反映了硫化镉在复合薄膜中以纳米尺度存在。

4 电场力分析

运用电场力相来分析材料中不同相的分布是基于以下设想：当试样上为施加电场时，在扫描探针显微镜下，可以获得复合薄膜表面起伏的信息即表面形貌像。如果材料的表面是由单一相组成的，那么在复合薄膜表面添加一电场以后，由于同种相在电场作用下产生的响应基本相同，所获得的电场力下

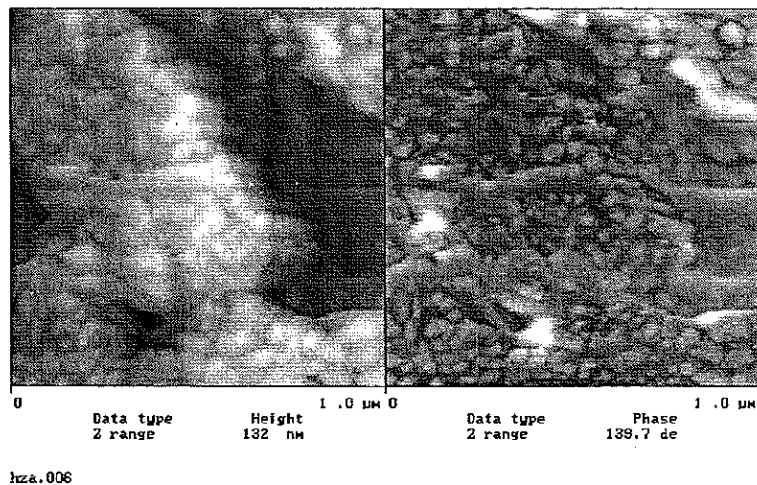


图 4.16 复合薄膜的电场力像

Fig4.16 Electrical field image of the composite films

的形貌相即电场力相与形貌相应该基本相同,即相当于在原形貌像上加上同一响应。但是,当复合薄膜表面由一主要相(含量约为 95%)和第二相组成时,由于两相(BaTiO_3 和 CdS)具有不同的电学性能,因此在电场力的作用下会产生不同的响应。这样,在形貌像和电场力像之间必然会存在区别。存在区别的地方可能就是第二相 CdS 存在的区域。

图中电场力像与形貌像之间大部分区域几乎没有区别,这些地区可能是钛酸钡基体存在的区域。但是在三个区域存在明显的区别。经过分析认为,这些区域是第二相硫化镉存在的区域,这些区域的尺寸在 50nm 左右,说明第二相硫化镉颗粒是以纳米颗粒的形式弥散分布于钛酸钡的基质中。

5 高倍扫描显微分析

运用高倍扫描电子显微镜分析材料的相分布主要是采用以下两种途径:

- (1) 通过两种相在形貌上的差别来区分不同的相。实验中通过比较纯钛酸钡薄膜和复合薄膜在高倍扫描电子显微镜下的形貌相来确定第二相硫化镉颗粒的存在和存在状态;
- (2) 利用两种不同相的组成元素在原子序数上的差别来区分不同的相。实验中通过背散射电子像和二次电子像之间的差别来确定第二相硫化镉的存在状态。

通过以上两种方法,辅以成分分析,可以确定 CdS 的存在状态。

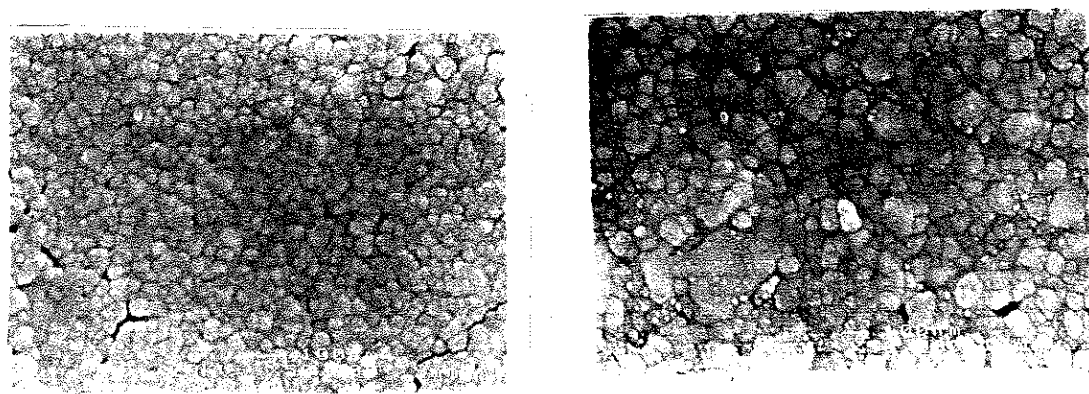


图 4.17 纯钛酸钡薄膜和复合薄膜的高倍扫描电子显微照片

(左边为纯钛酸钡薄膜,右边为复合薄膜)

fig4.17 SEM of the BaTiO_3 and composite thin films

在纯钛酸钡薄膜的表面形貌相中，只能看到一种尺寸的晶粒，晶粒尺寸在 80 nm 左右；在复合薄膜的表面形貌相中，除了有晶粒尺寸在 100nm 左右的大晶粒外，还弥散分布有晶粒尺寸在 10—20nm 的小晶粒，这些小晶粒在衬度上也有别于其周围的大晶粒，可以断定这些小晶粒为第二相硫化镉超细晶粒。以下是对微区进行显微分析的结果。

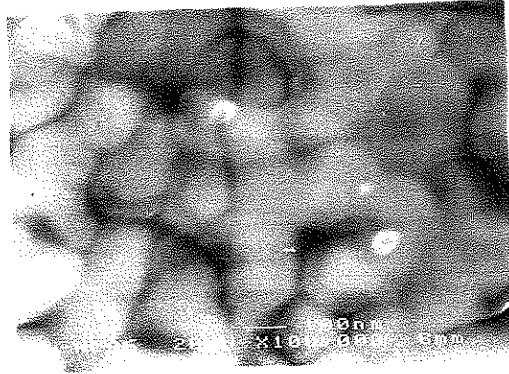


图 4.18 某一微区的 SEM 像
Fig4.18 SEM of one micro scope

7 透射电镜分析

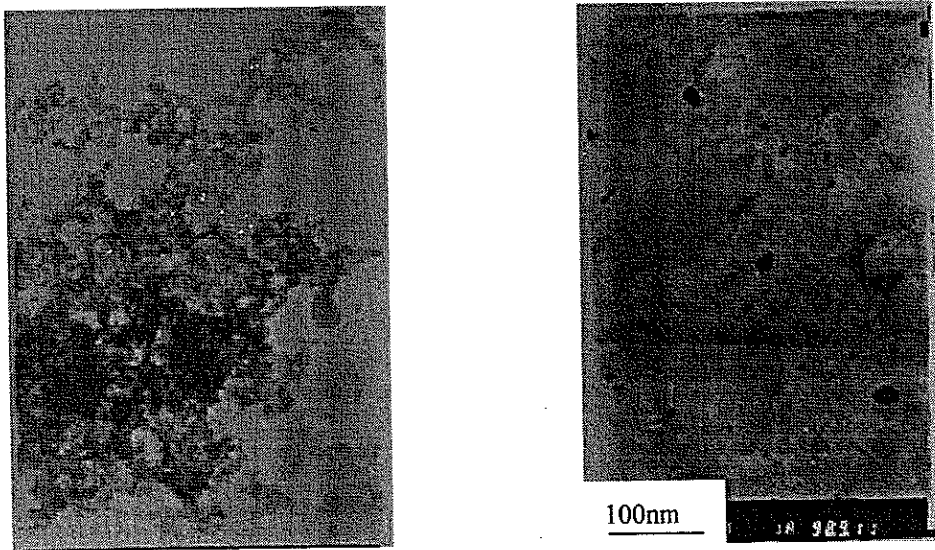


图 4.19 纯钛酸钡凝胶薄膜和复合凝胶薄膜的 TEM 像
Fig4.19 TEM of BaTiO₃ gel membrane and composite gel membrane

运用透射电镜来研究复合材料中不同相的分布的基本原理与高倍扫描电子显微镜基本相同，即利用复合材料中不同相在形貌和组成上的区别来区分不同的相。图 4.19-4.21 是不同条件处理后的薄膜的透射电镜照片。

图 4.19 分别是纯钛酸钡凝胶和复合凝胶经过 500°C 处理后的 TEM 像。复合凝胶中可以明显的分辨出第二相硫化镉来，其尺寸在 $10-30\text{nm}$ 范围内。此时钛酸钡尚未结晶，凝胶以无定型态存在。

经过 750°C 处理后的复合薄膜则有明显的钛酸钡晶粒存在。下图分别是经过 750°C 处理后， $\text{BaTiO}_3-5\%\text{CdS}$ 的复合薄膜和 $\text{BaTiO}_3-8\%\text{CdS}$ 复合薄膜的 TEM 照片。两者中均能明显地分辨出分散于基质中的硫化镉颗粒，第二相硫化镉颗粒分布于钛酸钡基质的晶界或者镶嵌于钛酸钡晶粒上。图中钛酸钡颗粒上的空洞可能是镶嵌于其上的硫化镉颗粒升华后留下的。

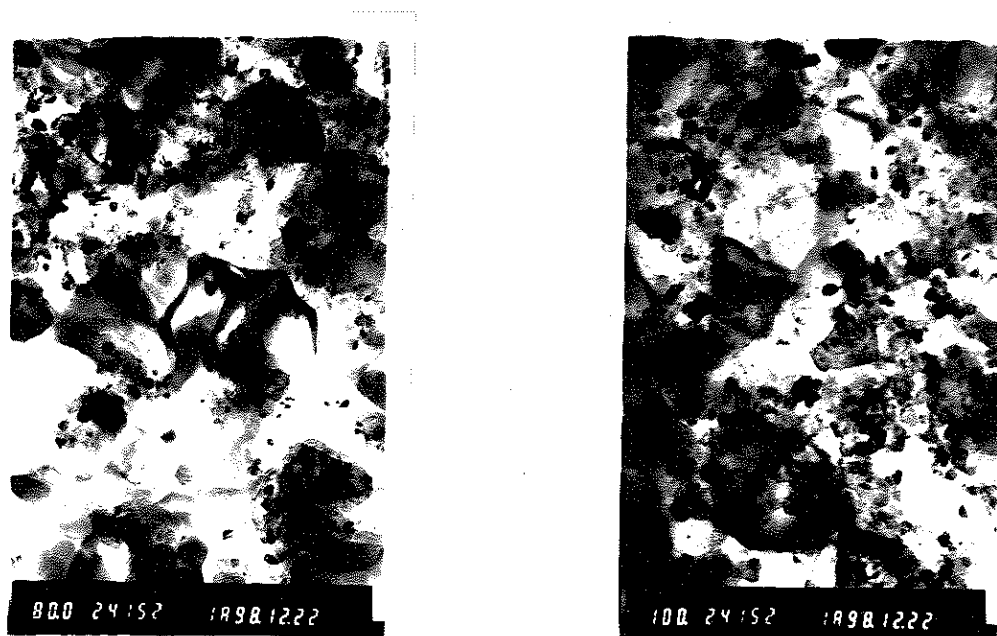


图 4.20 两种不同组成的复合薄膜 750°C 退火后的 TEM 像

Fig4.20 TEM of the composite films after sintering at 750°C for 4 hours

经过 850°C 热处理后的复合薄膜则有明显的硫化镉颗粒长大。图中是 $\text{BaTiO}_3-5\%\text{CdS}$ 复合薄膜 850°C 退火处理后的 TEM 像。图中硫化镉颗粒尺寸分布范围极广，最大的颗粒在 100nm 左右，而较小的颗粒则尺寸在 $30-50\text{nm}$ 左右。最小的颗粒尺寸则在几个纳米左右。以上事实说明复合薄膜中的硫化镉颗粒发生

了不均匀长大。这种不均匀长大将对复合薄膜的荧光性能产生重要的影响。这种影响将在下一章中讨论。

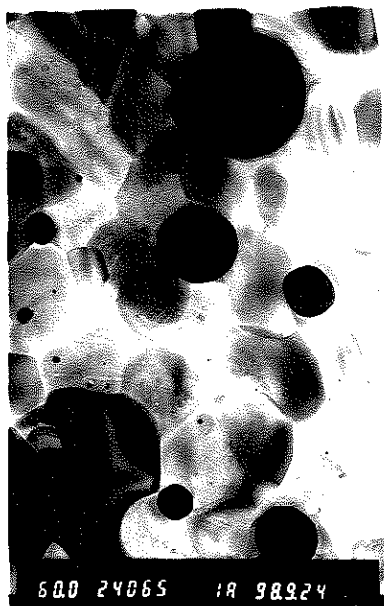


图 4.21 900°C 退火 4 小时后复合薄膜的 TEM 像

Fig4.21 TEM of BaTiO₃-5%CdS film after sintering at 900°C for 4 hours

本章结论:

1. XRD 和 TG-DTA 分析表明,在硅片上纯钛酸钡于 650°C 左右开始析晶,复合薄膜于 600°C 左右开始在硅片上析晶. 在镀铂硅片上纯钛酸钡在 750°C 左右开始析晶; 硫化镉的加入不会改变钛酸钡的析晶行为;
2. 断面形貌分析表明, 750—800°C 的热处理对于形成结构致密、厚度均匀、与基体结合的复合薄膜是必须的, 750°C 以上热处理时薄膜有较大的收缩;
3. AFM 分析表明, 750°C 的热处理温度能够有效的减小薄膜表面的结构起伏;
4. Raman 分析表明, CdS 颗粒在复合薄膜中以纳米颗粒形式存在, 颗粒有丰富的表面;
5. 高倍扫描电子显微镜分析和 TEM 分析表明, 硫化镉颗粒以弥散相弥散分布于钛酸钡基质中. 退火温度为 700—800°C 时, 粒径在 10—30 纳米之间;
6. TEM 分析表明, 高于 850°C 的温度热处理, 第二相硫化镉颗粒发生不均匀长大, 颗粒粒径分布范围增大。

第五章 复合薄膜的光学性能

§1 复合薄膜的吸收光谱

由于钛酸钡是硫化镉半导体量子点分散的基质,因此钛酸钡的光学性能如何,直接关系到整个复合体系的吸收行为和发光行为,因此,研究钛酸钡本身的吸收光谱具有重要的意义。

实验中为了测量钛酸钡薄膜的吸收光谱,在石英片上通过相同的方法(即 Sol-gel 结合 Spin-coating)制备钛酸钡薄膜,于 800°C 退火后测量其吸收光谱,测量结果如图 5-1 所示:

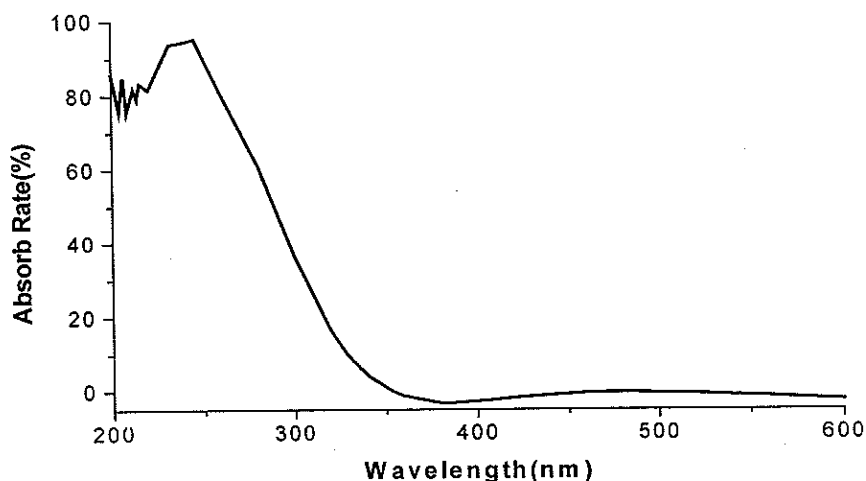


图 5.1 钛酸钡薄膜的吸收光谱

Fig5.1 Absorption spectroscopy of BaTiO₃ membrane

从吸收光谱可以看出,钛酸钡薄膜对于波长大于 350 纳米的激发光完全不吸收。对于紫外光的吸收峰在 250 纳米附近。而由前面在乙二醇独甲醚中获得的纳米硫化镉超微粒的激发光谱和发射光谱可知,纳米尺寸的硫化镉的吸收边在 300 纳米左右。光致发光的激发波长在 350 纳米附近,在 350 纳米波长的紫外光激发下荧光峰对应波长在 450 纳米附近。

由上面的分析可以看出,将半导体量子点分散于钛酸钡的基质中,不会发生由于钛酸钡的吸收而阻碍硫化镉纳米颗粒对激发光吸收从而不能产生光致发光的现象。而且,纳米硫化镉颗粒发出的荧光也不会被钛酸钡吸收。由于经过热处理

理以后,只会引起吸收带边和发光带的红移,因此在复合体系中实现光致发光是完全可能的。

典型的复合薄膜的吸收光谱如图 5.2 和 5.3。一般地,复合薄膜的吸收光谱由两个吸收带组成。第一个吸收带的带边在 400-420 纳米附近,而第二个吸收带的吸收边在 300-320 纳米左右。通过分析,我们认为,第一个吸收带对应于纳米硫化镉颗粒的吸收。第二个吸收带对应于钛酸钡薄膜本身的吸收。

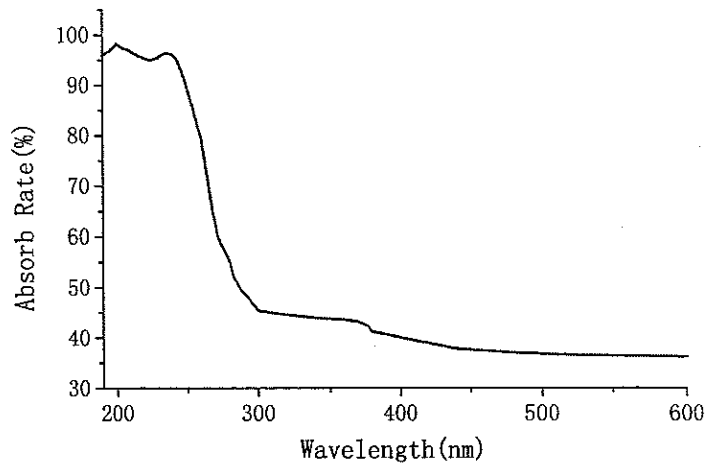


图 5.2 复合薄膜经过 750°C 热处理后的吸收光谱

Fig5.2 Absorption spectroscopy of composite films after sintering at 750°C

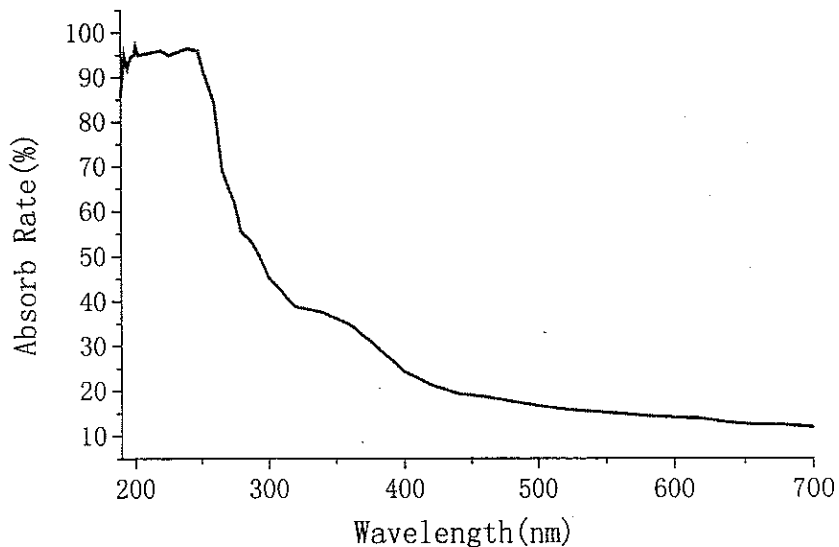


图 5.3 复合薄膜经过 800°C 热处理后的吸收光谱

Fig5.3 Absorption spectroscopy of composite films after sintering at 800°C

为了检验上述判断的正确性, 实验中以纯钛酸钡的薄膜的吸收光谱作为基准, 测量复合薄膜的吸收光谱, 所获得的光谱相当于复合薄膜中硫化镉纳米颗粒的吸收光谱, 其结果如下:

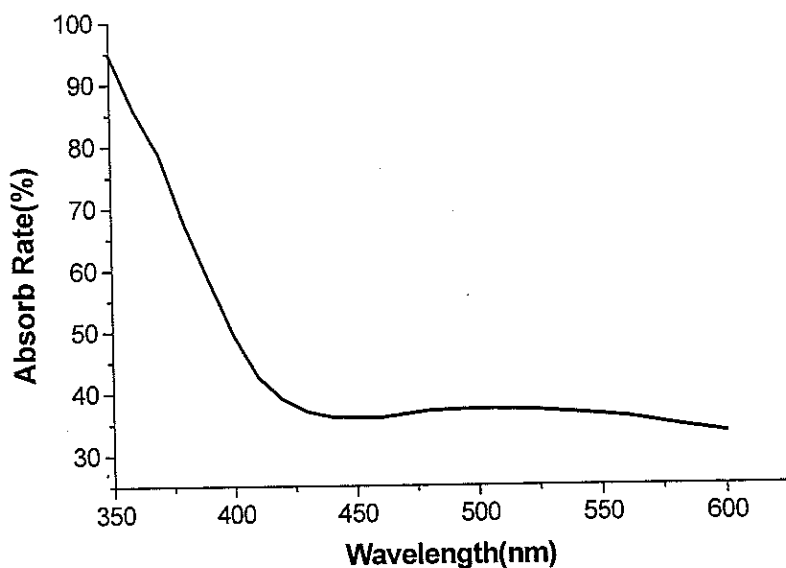


图 5.4 复合薄膜中的硫化镉在 800°C 退火后的吸收光谱

Fig5.4 Absorption spectrum of CdS in the composite films after sintering at 800°C

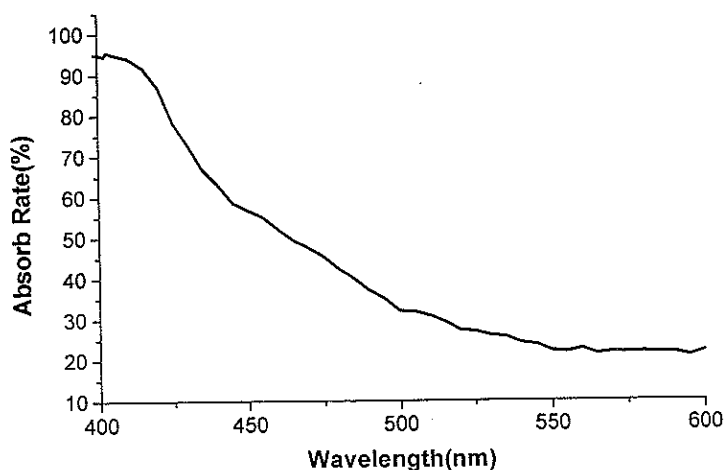


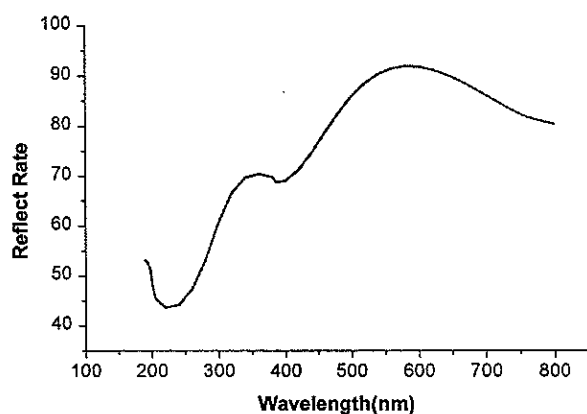
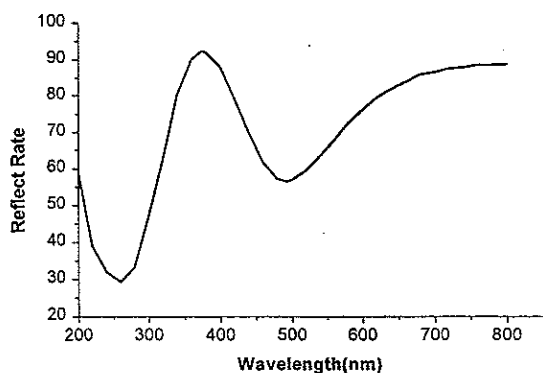
图 5.5 复合薄膜中硫化镉的吸收光谱(退火温度: 850°C)

Fig5.4 Absorption spectrum of CdS in the composite films after sintering at 850°C

图中, 850°C 退火后复合薄膜中的硫化镉颗粒的吸收边与 800°C 处理后的吸收边相比有明显的红移, 这与 850°C 退火时晶粒的长大有关。

§2 复合薄膜的反射光谱:

反射光谱也是反映物质光学性能的一种重要方法。为了进一步证实吸收光谱的结论, 实验中测量了复合薄膜的反射光谱。图 5-6 和 5-7 分别是复合薄膜经过 700°C 和 850°C 退火后的反射光谱。由图中可见, 反射光谱也有典型的两个波谷组成, 其谷底位置分别在 260、385nm (700°C) 和 260、490nm (850°C), 可以理解为复合薄膜在这两个位置对照射光有明显的吸收。位置与前面的吸收光谱位置基本相同。短波位置 (260nm) 对应于钛酸钡的吸收峰, 长波位置 (385nm 和 490nm) 则对应于硫化镉微粒的吸收。长波位置的不同同样归因于硫化镉颗粒大小的差异。不同温度处理后, 钛酸钡基质的吸收性能无大的差异。

图 5.6: 复合薄膜的反射光谱 ($T=700^{\circ}\text{C}$)Fig5.6 Reflective spectrum of the composite film after sintering at 700°C 图 5.7 复合薄膜的反射光谱 ($T=900^{\circ}\text{C}$)Fig5.7 Reflective spectrum of the composite film after sintering at 900°C

§3 复合薄膜的荧光光谱

下图 5-8 至 5-11 是复合溶胶在不同条件下的发射光谱和激发光谱。

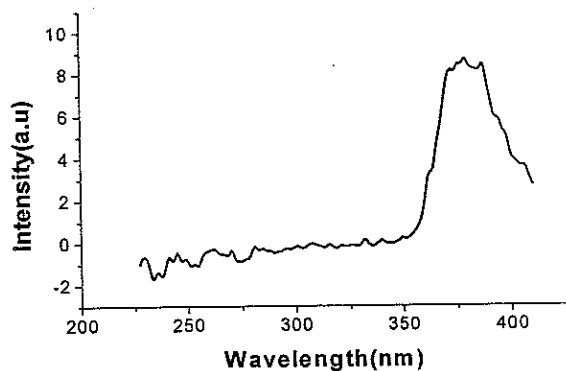


图 5.8 复合溶胶的激发光谱 (接收波长 450nm)

Fig5.8 Excitation spectrum of the composite solution

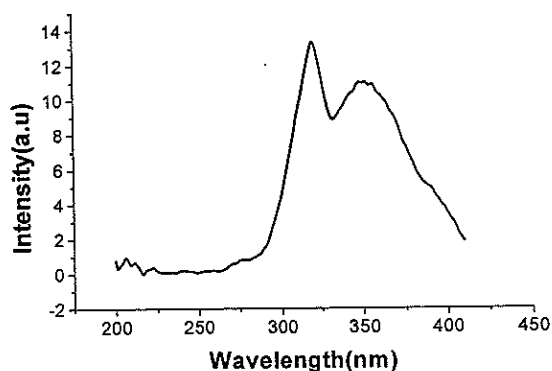


图 5.9 复合溶胶的激发光谱 (接收波长: 420nm)

Fig5.9 Excitation spectrum of the composite solution

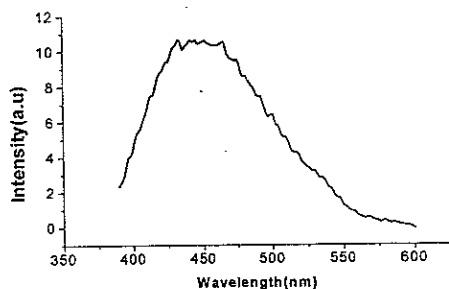


图 5.10 复合溶胶的发射光谱 (激发波长: 380nm)

Fig5.10 Emission spectrum of the composite solution

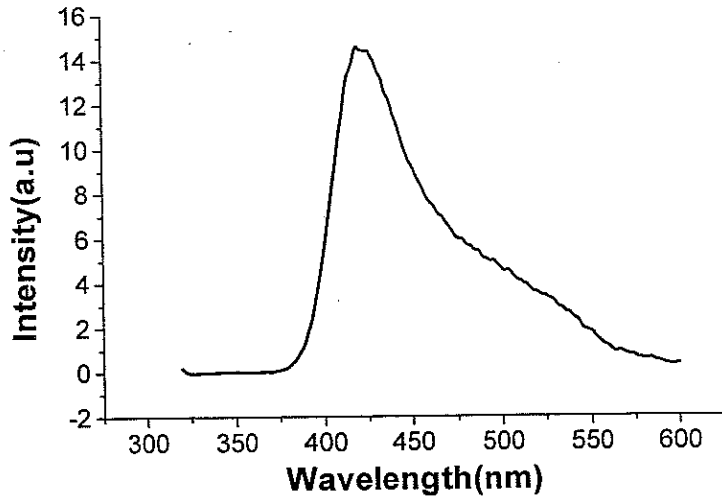


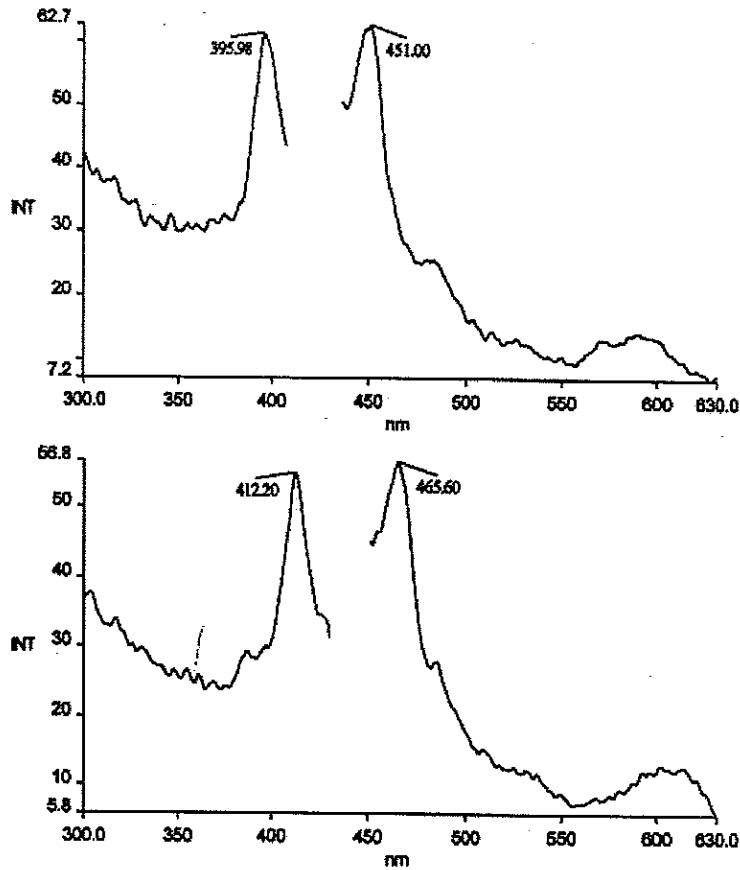
图 5.11: 复合溶胶的发射光谱 (激发波长 320nm)

Fig5.11 Emission spectrum of the composite solution

从图中可以看出,在溶胶中,纳米硫化镉颗粒存在两个发光带,其发光波长分别在 420nm 和 450nm 附近。这两个发光带,分别对应于不同的激发波长。前者对应于 320 或者 350nm 的激发,后者对应于 380nm 的激发波长。两个发光带的同时存在说明在半导体硫化镉中可能同时存在至少两种不同的跃迁机制。这一点将在后面的能级结构中可以发现。

下图 5.12 至 5.16 分别是复合薄膜在 750°C、800°C、850°C 三种不同退火温度下退火后的薄膜的激发光谱和发射光谱。与溶胶的情况相比,经过热处理后的复合薄膜的荧光光谱有如下一些特征:

- 1 激发波长均在 395nm 附近,与溶胶相比,有明显的增长;
- 2 热处理后的复合薄膜,均只有一个发光带,对应于发射波长 421 纳米的蓝色发光带不再存在;
- 3 热处理后的复合薄膜的荧光强度明显的高于溶胶的荧光强度,这主要是由于溶胶中溶剂对硫化镉颗粒发出的荧光有吸收作用。经过热处理后,溶剂挥发或者燃烧掉,因此荧光强度明显提高。



5.12 复合薄膜在 750°C 退火后的激发光谱和发射光谱

Fig5.12 Photo luminescence of the composite films after sintering at 750°C

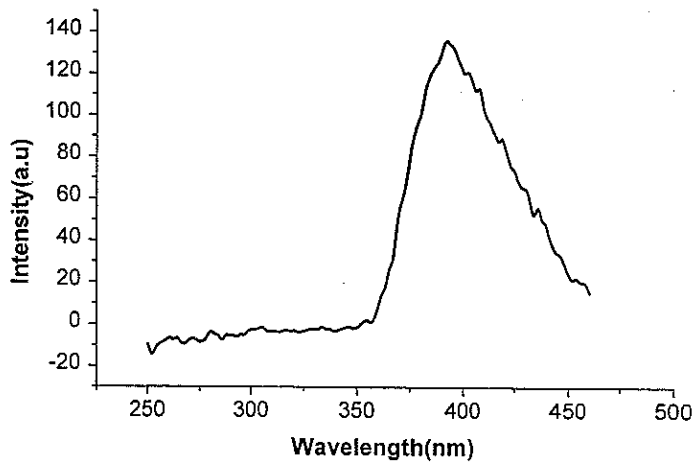


图 5.13 复合薄膜经过 800°C 退火后的激发光谱(接收波长: 468nm)

Fig5.13 Excitation spectrum of the composite film after sintering at 800°C

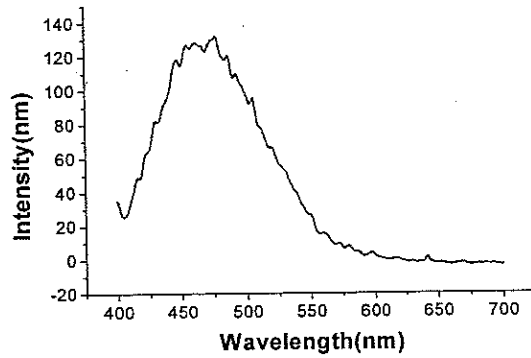


图 5.14 复合薄膜经过 800°C 热处理后的荧光发射光谱 (激发波长 393nm)

Fig5.14 Emission Spectrum of the composite film after sintering at 800°C

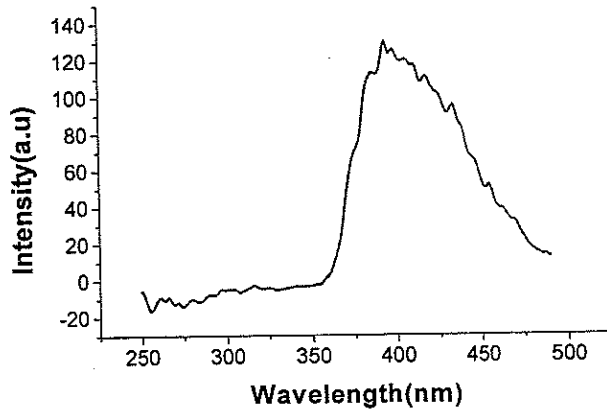


图 5.15 复合薄膜经过 900°C 退火后的激发光谱 (接收波长: 497nm)

Fig5.15 Excitation spectrum of the composite film after sintering at 900°C

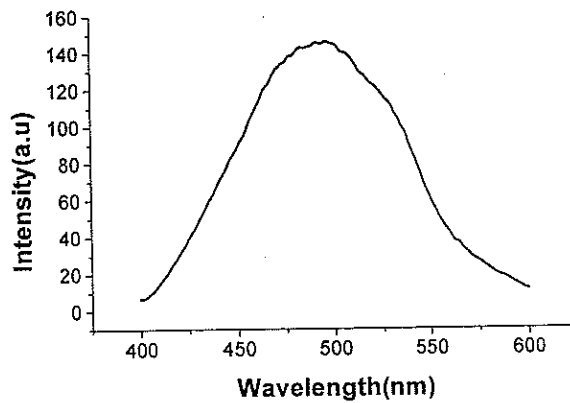


图 5.16 复合薄膜在 900°C 下退火后的荧光发射光谱 (激发波长: 397nm)

Fig5.16 Emission spectrum of the composite film after sintering at 900°C

从图中可以看出,三种不同热处理温度退火以后的复合薄膜在荧光性质方面存在这明显的差别,具体表现在以下一些方面:

- 1 从峰位上来讲,尽管三种不同温度热处理后的薄膜在激发光谱上差异较小,但是在发射光谱方面,却存在明显的差别。发射光谱的最强发射峰分别为:451、465nm ($T=750^{\circ}\text{C}$), 468nm ($T=800^{\circ}\text{C}$) 和 497nm ($T=850^{\circ}\text{C}$), 即随着处理温度的升高,发射峰存在着明显的红移;
- 2 从峰形上看, 750°C 热处理后的复合薄膜荧光光谱具有最小的半高全宽 (FWHM), 在 30nm 左右; 900°C 退火处理的复合薄膜,其半高全宽在 100nm 左右,远大于前者;而 800°C 处理后的情况则介于两者之间,其 FWHM 值在 60 纳米左右;
- 3 750°C 处理后的复合薄膜,出现明显的分峰现象,即形成双峰结构;
- 4 750°C 处理后的复合薄膜在 600—630nm 之间,存在一卫星峰,该峰可能源于硫化镉超微粒子表面态的发光。

对于上面的各种现象和差异,现逐一解释如下:

1.发射谱的类型:

硫化镉超微粒子的光致发光主要依赖于样品的制备条件。一般认为,对于尺寸在纳米级的硫化个超微粒子,其能级结构如下图 5.17 所示:

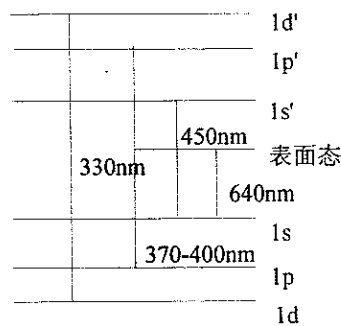


图 5.17 纳米硫化镉的能级结构

Fig5.17 energy band structrue of nanocrystalline CdS

从图中的能级结构可以看出,硫化镉超微粒中,存在四种跃迁:

1s-1s'能级间的跃迁,其发射波长 450nm;

1p-1p'之间的跃迁,对应发射波长 370—400nm;

1d-1d'能级之间的跃迁,对应于发射波长 330nm;

表面态与 1s 之间的能级跃迁,对应于发射波长 640nm。

根据以上能级模型,一般认为,硫化镉超微粒中,存在三种类型的发射:

- 1 空间限域激子的基态复合发射 (对应发射波长 $<400\text{nm}$);
- 2 带边发射(450nm 左右);
- 3 表面态发射(波长 640 纳米左右)。

对照上面的发射光谱,本实验中并未观察到发射波长小于 400 纳米的空间限域激子的基态复合发光。光致发光主要是由带边发射机制引起的。仅仅在 750°C 退火时,复合薄膜中观察到表面态发光。这至少可以说明以下问题:

- 1.以乙二醇独甲醚为溶剂制备硫化镉超细微粒,不但可以获得尺寸在纳米级的硫化镉超微粒,而且乙二醇独甲醚的存在能够有效地消除硫化镉颗粒的表面缺陷态,改善硫化镉的表面结构;
- 2.热处理温度的提高,也能够有效的消除硫化镉纳米微粒表面的缺陷态,从而消除表面缺陷的发光;
- 3.从 750°C 热处理后复合薄膜的发射光谱可以看出,缺陷态的消除有利于提高硫化镉的带边发射的发光强度。

2 多峰并存现象及荧光强度:

对照荧光光谱发现在溶胶中存在多峰现象,这说明在溶胶中,硫化镉存在一种以上的跃迁机制。这种多峰现象,在复合薄膜中间并未出现,说明复合薄膜中间仅存在一种跃迁机制。这种差别可能是由于基体的存在造成的,也可能是由于硫化镉颗粒存在的不同介质环境而引起的。

理论分析认为,对于带边发射,一种发光机制或一种能级跃迁引起的发射光谱或激发光谱的强度主要受光子总的发射速率的影响。对于带边发射的情况,样

品的荧光光谱强度主要与下列因素有关:

- 自发和受激情况下在样品中能够释放能量为 hw 的光子的跃迁发生的机率;
- 跃迁上态及跃迁下态的占据机率和空出机率。

对于某一特定的半导体物质,其能级结构与物质本身及热处理条件密切相关,处理条件一定时,各种能量的光子的发射机率和跃迁上态及下态的占据机率和空出机率都一定,从而物质本身的荧光光谱强度在一定的实验条件下一定。

3 荧光光谱的峰位位置:

由上面的分析可以知道,纳米硫化镉颗粒的发射谱的峰位与体材料相比较,有着明显的区别,峰位的蓝移显著。这主要是由于量子尺寸效应,引起半导体带隙能量增加。理论分析认为,纳米颗粒由于量子尺寸效应引起的能量增量可以用下面的公式来计算:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar\pi^2}{2r^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.786}{\epsilon r^2} e^2$$

由上式可知,当晶粒尺寸减小到一定的值以后,由于尺寸减小引起的能量增量与纳米颗粒粒径的二次方成反比。

上述经过三种热处理温度处理过的复合薄膜中的半导体硫化镉粒子,其发射光谱的峰位分别对应与 452 纳米、468 纳米和 497 纳米,对应的带隙宽度分别为 2.76eV, 2.66eV, 2.50eV。相对于体材料的能量增量分别为 0.34eV, 0.24eV 和 0.08eV。而在溶液中,对应于带隙发光的发射谱的峰位在 451nm。这种差异说明,经过热处理以后,与溶胶中的情况相比,在 750℃ 的热处理下,硫化镉颗粒无明显长大。而经过 800℃ 的热处理后颗粒的荧光光谱的峰位有 17 纳米的红移,说明 850℃ 热处理情况下,颗粒已经有生长;而经过 900℃ 的热处理以后,颗粒的荧光光谱已经明显的表现出体材料的特征,说明 900℃ 下颗粒发生显著长大,平均粒径大大增加。

4 峰的宽化:

从荧光光谱中同样可以发现,伴随着热处理中颗粒的长大和特征峰的红移,荧光光谱的半高全宽(FWHM)也有所增加。

系统的研究指出,可能引起荧光光谱发生宽化的原因主要有以下一些:

a. 激发强度的增加:

当激发强度增加时,带隙发光会明显的蓝移,并且伴随着发生荧光光谱的宽化。对于硫化镉晶体,其功率的宽化可以用以下的公式表达:

$$\Gamma = \Gamma_0 \sqrt{\left(1 + \frac{I}{I_s}\right)}$$

其中: Γ_0 为与强度无关的量;

I_s 为饱和激发强度。

$$\Gamma(T) = \Gamma_{inh} + \frac{\Gamma_{ph}}{\exp(h\nu_{lo} / kT) - 1}$$

b. 测量温度的提高也会引起光谱的宽化,线宽与温度存在如下的关系:

c. 晶粒尺寸分布:

晶粒尺寸的分布对于荧光光谱的 FWHM 的影响也可以从 ΔE_g 中找到答案。由前面的讨论知道,当半导体颗粒的尺寸减小到一定的尺度以下时,其 ΔE_g 反比于粒径的平方。即不同粒径的硫化镉微晶,对应于不同的 ΔE_g 值,即对应于发射一定波长的光子。因此 r 的分布范围越宽, ΔE_g 的范围也越广;因此发射出的光子的能量的分布范围也越广。在荧光光谱上即表现为荧光光谱的宽化。

除了上述的一些原因外,引起荧光光谱功率宽化的机制还有:

- (1) 价带中轻重空穴引起能级分裂;
- (2) 自旋轨道耦合引起能级分裂;
- (3) 激发态电子与空穴的复合;
- (4) 激子之间相互作用形成双激子发光或者激子与激子散射。

对于本实验,由于光谱的测量温度均是常温,激发时狭缝的宽度均选择为 5 纳米,因此,引起复合薄膜荧光光谱发生宽化的原因主要是由于在热处理过程中

晶粒发生不均匀生长,导致伴随着晶粒尺寸的增大,晶粒尺寸的分布范围变宽,从而引起荧光光谱的宽化。晶粒尺寸分布范围变宽已经由前面的透射显微照片证明。

5 双峰现象:

如前所述,在经过 750℃退火处理后的复合薄膜的荧光光谱中,发现了精细的双峰结构。

实验中,在测量荧光光谱时,首先探测到的是在 395 纳米的紫外光激发下产生 451 纳米的发射峰。但是紧靠着发射峰的右侧,有一个相对较小的小峰,反过来找这个小峰对应的激发峰在 412 纳米,利用 412 纳米的光又激发出 465 纳米的发射峰,这意味着硫化镉的荧光发射峰出现了精细结构,即在一种跃迁方式下出现了双峰结构。

上叙现象,是一种很罕见的现象。这种现象可能是由能级的劈裂引起的。在没有发生能级劈裂以前,对应于一定晶粒尺寸的硫化镉晶粒,其带隙发光的波长在 451 纳米附近。若颗粒尺寸均匀,其荧光光谱只存在一个特征发射峰,而发生能级劈裂以后,则可能产生新的亚能级,这些亚能级之间的跃迁产生新的荧光发射和激发峰,从而导致双峰结构的出现。

本章结论:

- 1 吸收光谱和反射光谱都表明,复合薄膜中的硫化镉颗粒以纳米微粒的形式存在,由于其尺寸较小,显示出明显的量子尺寸效应;
- 2 吸收光谱分析表明,实现钛酸钡-硫化镉复合薄膜的发光是完全可能的;
- 3 荧光光谱分析表明,经过 700-850℃退火处理后的复合薄膜,在紫外激发下发出荧光,荧光激发峰在 397 纳米附近,峰位不随热处理温度发生改变;荧光发射峰随热处理温度升高而发生红移,这与较高温度下热处理时硫化镉颗粒的长大有关;
- 4 荧光光谱发射峰的半高全宽随着热处理温度的升高也不断增加,这说明较高的温度热处理时,一方面硫化镉颗粒发生长大,另一方面,硫化镉颗粒的粒径分

布范围变宽;

5 850℃热处理后的复合薄膜,其荧光光谱与体材料相近,无明显量子尺寸效应,说明 850℃退火温度下颗粒发生过度长大,850℃退火温度不利于获得具有硫化镉量子点的复合薄膜。

第六章 结论

1. 以水作为溶剂制备硫化镉超细微粒，粒径在 100nm 以上，表面缺陷多，吸收边在 500nm 附近，无明显量子尺寸效应；
2. 以乙二醇独甲醚作为溶剂制备硫化镉超微粒可以获得粒径在 10-30nm 之间、尺寸分布范围窄，表面缺陷少的硫化镉超细微粒。硫化镉颗粒有明显的量子尺寸效应，吸收边在 260nm 左右；
3. 用硫化镉的乙二醇独甲醚悬浊液掺杂钛酸钡溶胶，在超声分散的情况下，硫化镉在符合薄膜中的含量可以达到 10% 以上；
4. 以乙二醇独甲醚和乙醇作为溶剂，以钛酸四丁脂、氢氧化钡或乙醇钡作为先驱体的溶胶体系将发生水解聚合反应，形成三维网络结构；
5. 硫化镉的加入不会影响溶胶的成膜效果，不会改变钛酸钡在硅片上的结晶行为；
6. 采用 8—12 的水解度，能够获得粘度适中、能够长期稳定、具有较好成膜效果的复合溶胶；
7. $[Ba^{2+}] = 0.5 \text{ mol/L}$ 的溶胶粘度太大，不利于获得无裂纹的复合薄膜；用 $[Ba^{2+}] = 0.25 \text{ mol/L}$ 的溶胶镀膜，可以获得无裂纹的薄膜表面；
8. 采用多步循环反复的镀膜工艺，可以有效地消除因为镀膜太厚而形成的裂纹；适当的添加剂(N,N-二甲基甲酰胺或者甲酰胺)可以改善凝胶薄膜中微孔的孔径分布，从而有效地消除干燥过程中产生的裂纹，改善薄膜的表面状况；
9. 纯钛酸钡薄膜于 600℃ 开始在硅片上析晶，于 700℃ 左右开始在镀铂硅上析晶；复合薄膜于 700℃ 左右开始在硅片上析出钛酸钡晶体，在镀铂硅上的析晶温度稍高于在硅片上的情况；
10. 700℃ 以上的退火温度热处理，薄膜发生较大的收缩，可以获得结构致密、厚度均匀、与基体结合好的复合薄膜；
11. 750℃ 以上热处理的情况下，硫化镉颗粒有长大；850℃ 热处理后，硫化镉颗粒发生不均匀长大，部分硫化镉颗粒粒径达到 100nm，颗粒粒径分布范围宽；
12. 700—850℃ 退火处理后的复合薄膜中的硫化镉颗粒显示明显的量子尺寸效应，荧光光谱峰位较体材料有明显的蓝移，蓝移在 30—60nm，峰形较窄，荧

光峰的半高全宽在 30—60nm 之间；

13. 随着热处理温度的升高，荧光激发峰峰位基本上无改变，而荧光发射峰则有明显的红移；
14. 850°C 或以上的退火温度处理后，复合薄膜中的硫化镉显示出体材料的特征，荧光发射峰位于 497nm 处，无明显量子尺寸效应。结构分析表明，此时硫化镉颗粒已经发生不均匀长大；
15. 结构分析表明，第二相硫化镉颗粒弥散分布在钛酸钡的基质中间，未发生不均匀长大的硫化镉颗粒粒径在 10—30nm 之间。

参考文献

1. 孟广耀等. 多孔陶瓷膜的制备、表征和应用. 薄膜科学与技术, 1991, 4 (3):54
2. Larbot A et al. Inorganic Membranes from Sol-Gel Technology. J Membrane Sci, 1988, 39:203
3. M.H.Selle, J. Sjoblom, R. Lindberg. Preparation of Spherical、Mixed $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Particles by the Sol-Gel Technique. Colloid Polymer Sci, 1995,1273(10):951
4. H. Basantakumar, Shar Ma, Abhai Mansingh et al. Pahse Transition in Sol-Gel Derived Barium Titanate Thin Films. J Phy D: Appl Phys, 1998,1(3):1527
5. Anderson M.A et al. Titania and Alumina Ceramic membrane. J Membrane Sci 1997,39:243
6. Q.Zhang, M.E.Vickers, R.W.Whatmore. Determination of Particle Size and Shape during Hydrolysis of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ Precursor Solution. J of Sol-gel Sci and Tech, 1998,11:141
7. A.Craievich. CdS Nanocrystals Embedded in Silica Sonogel. Nanostructured Materials 1995,115(3):363
8. D.R.Uhlmann,G Teowee,J.Boulton. The Future of Sol-Gel Sci and Technology. J of Sol-Gel Sci and Tech 1997,8:1083
9. John D.Mackenzie, Yuhuan,xu. Ferroelectric Material by the Sol-Gel Method. J of Sol-Gel Sci and Tech, 1997,8: 673
10. Dong Soo Paik, A.V.Prasada Rao, S. Komarneni. J of Sol-Gel Sci and Tech, 1997, 10:213
11. 王广厚. 纳米微晶材料的结构和性质. 物理学进展, 1990, 10(3):248
12. 葛庭燧. 毫微米材料的制备、结构和性能. 兵器材料科学及工程, 1989(1):1
13. H. 格莱特著, 崔平等译. 原子能出版社. 1994年, 160
14. 严冬生, 冯端. 材料新星: 纳米材料科学. 湖南科学技术出版社. 1997:1
15. 张立德等. 纳米材料科学. 辽宁科学技术出版社. 1994:200
16. Wang Y, Herron N. Nanometer-sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis、Quantum Size Effect and Photophysical Properties. J Phys Chem 1991, 95:525
17. 吴晓春等. 半导体纳米功能材料的合成办法. 功能材料, 1995, 26(3):193
18. Brus L.E. Electron-electron and Electron-hole Interaction in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electron State. J Chem Phys, 1984, 80:4403
19. Wang Y, Suha A, Mahler W. Et al. PbS in Polymer: from Molecules to Bulk

- Solids J Chem Phys 1987, 87:7315
20. 赵家龙等. CdS 半导体超微粒的光学性质. 发光学报, 13(2):117
 21. A.Stella, P.Tognini, C.E.Bottani, P. Milani, P. Cheyssac, R.Kofman. Raman Versus Interband Absorption in Ge Quantum Dots. Thin Solid Films, 1998, 318:100
 22. A.G.Rolo, O.Conde, M.J.M.Gomes. Structural and Optical Studies of CdS Nanocrystals Embedded in Silicon Dioxide Films. Thin Solid Film. 1998, 318:108
 23. R.Litran, R.Al.Cantara et al. Confinement of CdS Nanocrystals in Sonogel Matrix. J of Sol-Gel Sci and Technology, 1997, 8 :275
 24. E. Cordoncillo, J.B.Tena, G. Monros , P.Escribano. Synthesis of Quantum-size Cadmium-Zinc sulfide Particle-doped Glasses by the Sol-Gel Method. J of Sol-Gel Sci and Tech ,1997,8:1043-1047
 25. Sekhar C Ray, Malay K. Karanjai, Dhruva Dasgupta. Deposition and Characterization of $Zn_xCd_{1-x}S$ Thin Films Prepared by the Dip Technique. Thin Solid Films, 1998, 322:117
 26. N.Pellegrini, R.Trbojevič, O.Desanctis, K.Kadono. Fabrication of PbS Nanoparticles Embedded in Silica Gel by Reverse Micelles and Sol-Gel routes. J of Sol-Gel Sci and Tech, 1997, 8:1023
 27. D.Bimberg, N.Ledentsov, M.Grundmann, R.Heitz, J.Bohrer et al. Luminescence Properties of Semiconductor Quantum Dots. J luminescence, 1997, 72-74:34
 28. A.Martucci, M.Guglielmi, K.Urabe. Influence of the Host Matrix on the Microstructure of the Sol-Gel Films Doped with CdS and PbS Quantum Dots. J of Sol-Gel Sci and Tech, 1998, 11:105
 29. A.Ekimov. Growth and Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals in a Glass Matrix. J of luminescence, 1996, 70:1
 30. Jun Matsuoka, Yasushi Kamasaki, Hiroyuki Nasu, Kanichi Kamiya. Observation of Electroluminescence from CdSe-Microcrystal-Embedded Indium Tin Oxide Film. J of Appl Phys, Part 1, 1996, 35(7):3928
 31. Sang Wenbin, Qian Yongbao, Guan Xudong, Wu Wenhai. Synthesis and Characterisation of Nanometer-Sized CdS Clusters in Chitosan Film. Advanced Materials for Optics and Electronics, 1996, 16 :197
 32. 周晓文, 李学萍, 林原, 肖绪瑞. 聚合物中 CdS 超微粒的制备机光物理性质研究. 半导体学报, 1994. 115(12): 858
 33. G.Cardenas, A.Ponce. Cadmium Colloids from Non-aqueous Solvent. Colloid Polymer Sci, 1996, 274:788

34. Wei Chen, Zhanguo Fang, Lanying Lin. Thermoluminescence of CdS Clusters in Zeolite-Y. *J of Luminescence*, 1997, 71:151
35. T.Miyoshi, K.Towata, H.Matsuki, N.Matsuo. Luminescence and ESR Studies of Photo Darkening in CdS-doped Glasses. *J of Luminescence*, 1997, 72-74:368
36. P.Nemec, F.Trojanek, S.Santhi, P.Maly. Effect of Photo Darkening on Picosecond Photoluminescence in CdS_xSe_{1-x}-doped Glasses *J of Luminescence*, 1997, 72:375
37. 成国祥,沈峰,姚康德,孙平川. 反相胶束微反应器特性与 ZnS 纳米微粒制备. *功能材料*, 1998, 29(2):183
38. Potter B.G, Simmons. J.H. Quantum Size Effects in Optical Properties of CdS-Glass Composite. *Phys review* ,1988, 37(18):10834
39. Guerreiro P.T, Lee. S.G, Rodrigues A.S. et al. Femtosecond Pulse Propagation near a Two-Photo Transition in a Semiconductor Quantum-Dot Waveguide. *Opt Lett*, 1996:21(9):651
40. Justus B.L, Tonucel R.J, Berry A.D et al. Nonlinear Optical properties of Quantum Confined GaAs Nanocrystal in Vycor Glass. *Appl Phys Lett* ,1992, 61(260):3151
41. 姚伟国,石旺舟等. GaAs 颗粒镶嵌薄膜的非线性光学性质研究. *中国科学*, 1996, 26(7):634
42. Nogamin M, Nagasaka K, Yakya M. CdS Microcrystal-Doped Silica Glass Prepared by Sol-Gel Process. *J Noncrystal Solids*, 1990, 122:101
43. 叶辉等. 溶胶凝胶法在激光及非线性光功能材料上的应用. *材料研究学报*, 1992, 19(4):321
44. 廖先炳,刘维芳. 薄膜电致发光平板显示器. *半导体光电*, 1990, 11(1):1
45. 葛葆圭. 电致发光原理与应用. 测绘出版社. 1985: 60
46. Yunoto, J. Fukushima, Skubo Derak. Observation of Optical Bistability in CdS_xSe_{1-x} Doped Glasses with 25 Psec Switching Time. *Opt Lett* ,1987, 12(10):832
47. Lumbomir Spanhel, Ertugrul Arpac, Helmut Schmidt. Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Synthesis and Properties of Nanocomposite. *J of Noncrystalline Solids*, 1992, 147 & 148 :657
48. C. 基泰尔著,杨顺华等译. 固体物理导论. 科学出版社, 1979 :441
49. 周济. 铁电体基纳米复合材料与"高介-高场"调制的介观系统
50. T Hashimoto, K.Ishibashi, T.Yoko. Third Order Nonlinear Optical Properties and Dielectric Properties of PbO Complex Pervoskite Thin Films Prepared by Sol-Gel Method, *J of Sol-Gel Sci and Tech*, 1997, 9: 211

51. 王浩,丁瑞钦等. 镶嵌于介质中的半导体纳米颗粒非线性光学性质的研究动态. 半导体技术, 1998 23(2): 6
52. 王季陶,刘明登. 半导体材料, 科学出版社,1992:360
53. 王大志. 纳米材料的结构特征. 功能材料,1993, 24(4):303
54. Christine Lemoine, Bernard Gilbert,Bernard Michaux et al. Synthesis of Barium Titanate by the Sol-Gel Process. J of Non-Crystalline Solid,1994, 175:1
55. T.Yoko, K.Kamiya and K.Tanaka. J Mater. Soc,1990, 25 :3922
56. George W. Scherer. Sintering of Sol-gel Films. J of Sol-Gel Sci and Tech ,1997,8:353
57. 沈学基. 半导体光学性质. 科学出版社, 1992:300
58. 李守田,赵家龙. 微乳状液中CdS超微粒的制备与光学性能研究. 半导体学报, 1993 14(3):143
59. 窦恺,赵家龙等. CdS 半导体纳米晶体高强度激发下光谱特性研究. 发光学报, 1995,16(3) :278
60. 孙聆东,赵家龙等. 纳米尺寸 CdS 半导体微晶光致发光线宽宽化研究. 发光学报,1996,17 (1):23
61. R.Rossetti, S.Nakahara, L.E.Brus. Quantum Size Effects in the Redox Potentials, Resonance Raman Spectra and Electronic Spectra of CdS Crystallites in Aqueous Solution . J Chem Phys,1983, 79(2):1086