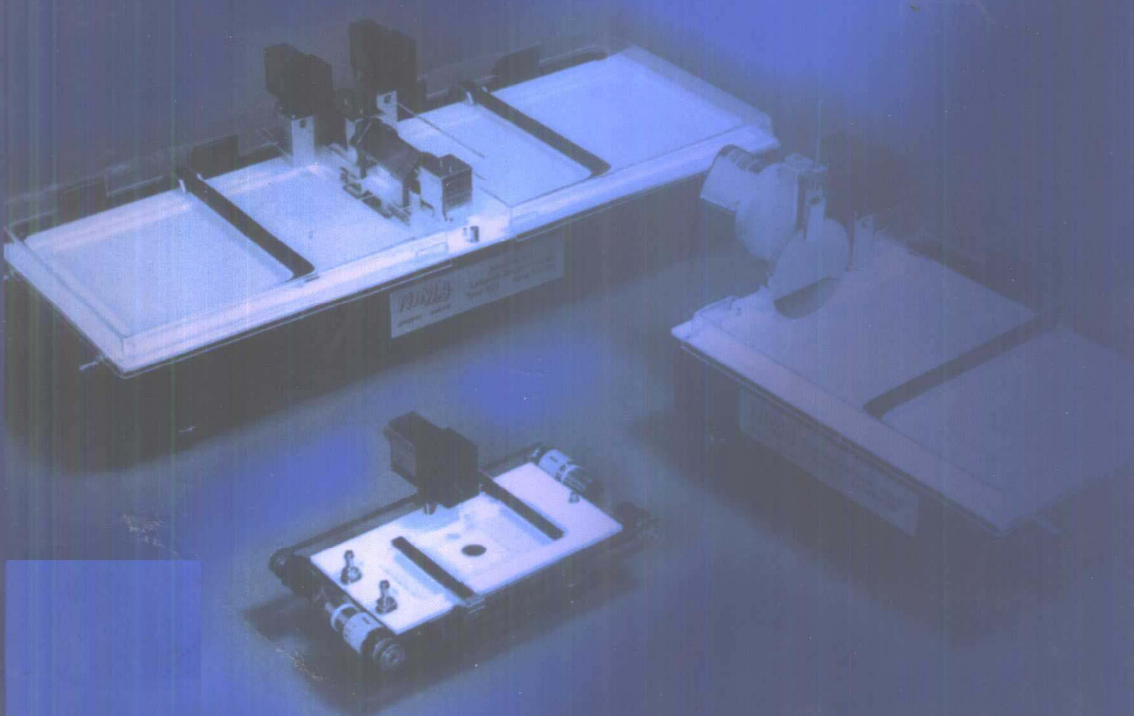


光电功能超薄膜

Ultrathin Films for Optics and Electronics

黄春辉 李富友 黄岩谊



北京大学出版社



内 容 简 介

本书是一本介绍具有光功能或电功能的膜材料的专著,共分八章。第一、第二章主要介绍超薄膜的制备和表征,通过这两章将常用的制膜方法及它们的谱学、结构和形貌的表征介绍给读者;第三、第四章在初步介绍了光化学和光物理的基础知识之后,主要介绍光致发光和电致发光的超薄膜及其应用;第五、第六章主要围绕光电转化膜展开,前者重点介绍单分子层膜的光电转化及材料的构效关系,而后者则集中介绍 Grätzel 电池及其研究进展;第七章主要介绍二阶非线性光学膜,前半部分重点放在单层膜,后半部分为膜的叠加的最新研究成果;第八章则包括了在以上各章没有提到的一些其他功能膜,如气体敏感膜、电导膜等等。

本书许多内容直接取之于原始文献,反映该领域的最新研究成果。可供化学专业、材料专业及其他相关专业的大学生及研究生作为参考读物,也可供从事该领域研究工作的人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

光电功能超薄膜/黄春辉著. —北京:北京大学出版社,2001

ISBN 7-301-04792-4

I. 光… II. 黄… III. 薄膜,光电功能-基本知识 IV. 0484. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 11511 号

书 名: 光电功能超薄膜

著作责任者: 黄春辉 李富友 黄岩谊

责任编辑: 段晓清

标准书号: ISBN 7-301-04792-4/O · 494

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村 北京大学校内 100871

网 址: www. pup. com. cn 电子邮箱: zpup@pup. pku. edu. cn

电 话: 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑室 62752032

印刷者: 北京大学印刷厂印刷

经 销 者: 新华书店

787 毫米×980 毫米 16 开本 32 印张 610 千字

2001 年 3 月第 1 版 2001 年 3 月第 1 次印刷

定 价: 50.00 元

序

21 世纪的化学是研究泛分子的科学,泛分子(Pan molecule)是泛指 21 世纪化学的研究对象。它包括从原子、分子片、结构单元、分子、高分子、生物大分子、超分子、分子和原子的各种不同维数,不同尺度和不同复杂程度的聚集体、组装体,直到分子材料、分子器件和分子机器。因此泛分子也包括“光电功能超薄膜”,而且正是泛分子的重要发展前沿之一。

黄春辉教授和她领导的研究组多年来在光电功能超薄膜方面做了大量研究工作,在 SCI 收录的刊物上发表了一百多篇论文,得到了国内外同行的重视和广泛引用。现在她和她的学生们又把他们的研究工作梳理总结撰写成这本专著。这是继她在 1997 年出版《稀土配位化学》后的又一重要贡献,将进一步促进和推动这一前沿领域的研究。我非常高兴为本书写序,并向作者和北大稀土研究中心表示热烈祝贺。并借此机会向国家科技部、国家自然科学基金和国家教育部博士点基金的大力支持表示衷心的感谢。

徐光宪



2001 年 2 月于北大蓝旗营小区

前 言

回顾 20 世纪的历史,社会的飞速发展同微电子及微加工技术的巨大进步密不可分。随着超大规模集成技术在近二十年内的不断改进,我们在日常生活中已经越来越多地享受到现代光电技术所带来的便利和快捷。虽然目前电子元件的尺寸已进入亚微米量级,然而提高集成度,进一步缩小元件尺寸的要求仍然十分迫切,材料智能化和薄膜化的问题就是在这样的历史条件下提上研究日程的。

在过去的 10 年里,我们在国家基础科学研究专项基金、攀登计划和 973 计划的支持下,在国家自然科学基金和国家教育部博士点基金的资助下,先后开展了“稀土光电功能配合物及其超薄膜的研究”(G1998061308)、“金属配合物型电致发光材料的研究”(59876001)、“新型光电转化材料及其超薄膜的研究”(99000132 和 29671001)、“新型稀土功能材料的探索性研究”(20023005)、“具有二阶非线性光学性质膜材料的研究”(29471005)和“配合物型光学微腔的研究”(29601001)等课题的研究。前后有三位博士后、21 位博士生和一位硕士生加入我们的集体,在这个领域进行了或正在进行着研究工作。他(她)们在研究报告和博士论文中,总结和积累了大量的资料,它们的内容包括本领域的最新研究进展,也包括了我们自己的研究成果,其中很多结论是很有创见的。虽然其中大部分的内容已经分别整理成研究论文在国内外期刊陆续发表了,但是总体上说仍然是相对零散的。另一方面,在从事教学的过程中,当新的研究生进入课题时,又往往缺少较适用的参考书,以使他们较快地掌握本领域相关的基础知识和基本技能,能够较顺利地进入研究工作。面临这种情况,渐渐地,我产生了一个愿望,想把这些积累的资料整理出来,贡献给读者,或许会对相关领域的研究人员和学生有些参考价值及提供一定的帮助,这就是我们撰写这本书的初衷。这个想法一经提出之后,立刻得到研究生们的热烈欢迎。在他(她)们的积极支持和热情参与下,我们又全面地查阅、总结、补充了最新的文献资料,开始了本书的编写工作。

全书共分八章。第一章主要介绍各种超薄膜的制备,由黄春辉、李富友、黄岩谊执笔;第二章主要介绍常用的超薄膜谱学及结构形貌表征,由黄岩谊、黄春辉执笔;第三章初步介绍了光化学和光物理的基础知识以及化合物的光致发光,由黄岩谊、黄春辉执笔;第四章在第三章的基础上介绍化合物的电致发光,重点放在小分子的电致发光,由黄玲、黄春辉执笔;第五章重点介绍单分子层光电转化材料及材料的构效关系,由李富友、黄春辉执笔;第六章则集中介绍 Grätzel 电池及其进展,由王忠胜、黄春辉执笔;第七章主要介绍二阶非线性光学膜,前半部

分重点放在单层膜材料,后半部分重点为膜叠加的最新研究成果,远在英国剑桥大学工作的周德建博士撰写了本章的一部分,此外还有李富友、黄春辉参加了执笔;第八章则包括了在以上各章没有提及、而又比较重要的其它功能膜,如气敏膜、电导膜等等,由黄春辉、黄岩谊、李富友执笔,在国外工作的武登国博士为本书提供了他的最新研究成果。

如上所述,先后参与本书有关实验工作的人很多,他(她)们是甘良兵教授、曹红博士、李富友博士;已获学位的博士生(按参加本科教研组时间先后为序)有王科志、周德建、李辉、骆初平、夏文胜、程天蓉、郎爱东、武登国、张文、高希存、翟锦、韦天新、郑杰博士,硕士生有赵一雷,他们都先后获得了学位,离开了北京大学;现在正在进行工作的博士生有黄岩谊、王忠胜、黄玲、张生、高德清、杨术明、辛颢、姚巧红。他们都对本书的出版作出了各自不同的贡献。

在本书写作过程中,承北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室领导的支持,并得到了徐光宪院士、黎乐民院士、倪嘉缙院士和苏锵院士的关心;承徐光宪院士为我们写了序言,中科院感光化学所许慧君研究员、佟振合院士、张宝文研究员、李俊柏研究员,中科院化学所朱道本院士、刘云祁研究员,北京师范大学化学系金林培教授,吉林大学化学学院沈家骢院士、张希教授,山东大学化学学院杨孔章教授,中山大学激光所周建英教授、蔡志岗教授,暨南大学化学系欧阳健民教授和北京大学化学学院严纯华教授、赵新生教授、物理系龚旗煌教授、章蓓教授,英国 Cranfield 大学 Ashwell 教授,Sheffield 大学 Richardson 教授热情地为我们提供了大量资料。在我们的多年研究实验中还得到了英国 Nima 公司的大力帮助,在此一并致以衷心的感谢。

在本书的写作过程中,我们得到了美国化学会所属的 J. Am. Chem. Soc., J. Phys. Chem., Langmuir, Inorg. Chem., Chem. Rev., Acc. Chem. Res., Biochemistry; 英国皇家化学会所属的 Chem. Commun., J. Mater. Chem.; Elsevier Science 出版公司所属的 Coord. Chem. Rev., Thin Solid Films, Solid State Electronics, Opt. Quant. Electronics, Colloid Surf. Sci., Chem. Phys. Lett., Sensors and Actuators; 麦克米伦公司的 Nature; 美国科学促进会的 Science; 美国物理研究所的 Appl. Phys. Lett., J. Appl. Phys., Rev. Sci. Instrum.; VCH 出版公司的 Adv. Mater.; 日本化学会的 Chem. Lett.; 日本纯粹与应用物理研究所的 Jpn. J. Appl. Phys.; 以及美国光学学会的 Opt. Lett. 等诸多学术期刊的惠允免费引用了大量图表。在此我们对他们的大力支持表示最诚挚的谢意。

北京大学出版社在很短的时间里为我们出版了这本书,我们对本书的责任编辑段晓青编审表示衷心的感谢。

期望已久的《光电功能超薄膜》即将出版了,这是我们教研组集体智慧的结

晶,希望它的出版会对工作在相关领域的科研工作者和研究生有所帮助,这是我们最大的愿望。

由于水平有限,错误及不当之处在所难免,诚望广大读者提出宝贵意见。

黄春辉

2000年末于北京大学承泽园

目 录

第一章 超薄膜的制备	(1)
1.1 Langmuir-Blodgett 膜	(1)
1.2 自组装膜	(24)
1.3 真空镀膜	(44)
1.4 双层类脂膜	(62)
1.5 旋涂膜	(65)
参考文献	(69)
第二章 膜的表征和性质检测方法	(74)
2.1 谱学表征方法	(74)
2.2 膜的结构与形貌表征	(114)
2.3 超薄膜的光学及电学性质简介	(139)
参考文献	(144)
第三章 光致发光的基本原理和发光薄膜	(151)
3.1 光物理和光化学的基本过程	(151)
3.2 荧光性质的测量	(180)
3.3 配位化合物的光致发光	(197)
3.4 光学微腔与光子晶体	(208)
参考文献	(231)
第四章 电致发光及其薄膜器件	(238)
4.1 前言	(238)
4.2 有机电致发光器件的结构	(241)
4.3 有机电致发光发光机理	(243)
4.4 评价有机电致发光器件性能的主要参数	(244)
4.5 提高电致发光效率的途径	(248)
4.6 有机电致发光器件的制造工艺	(255)
4.7 用于有机电致发光器件的材料	(256)
4.8 超薄有序膜的有机电致发光	(289)
4.9 展望	(297)
参考文献	(298)

第五章 具有光电转换性能的薄膜	(305)
5.1 引言	(305)
5.2 光诱导电子转移反应	(306)
5.3 光电化学电池的几个基本概念	(316)
5.4 光电转换材料的分类及性质研究概况	(319)
5.5 双层类脂膜的光电化学研究概况	(324)
5.6 LB 膜的光电化学研究	(330)
5.7 C ₆₀ 衍生物 LB 膜修饰 ITO 电极的光电化学	(356)
参考文献	(369)
第六章 染料敏化纳米晶太阳能电池	(378)
6.1 光电化学性质的测量装置及光电池的几个重要参数	(378)
6.2 染料敏化纳米晶电极上的光电转化体系	(383)
6.3 有机染料对二氧化钛纳米晶膜的敏化作用	(392)
6.4 二氧化钛上自组装配合物	(396)
6.5 表面包覆的二氧化钛纳米晶膜	(400)
6.6 影响染料敏化太阳能电池性能的因素	(403)
6.7 展望	(408)
参考文献	(409)
第七章 二阶非线性光学材料的 LB 膜	(414)
7.1 二阶非线性光学简介	(414)
7.2 非中心对称的有机二阶非线性光学材料 LB 膜的研究	(423)
7.3 中心对称的分子及其 LB 膜的二阶非线性光学性质	(447)
7.4 (D- π) ₃ -A 结构的发色团染料及其 LB 膜的二阶非线性光学性质	(452)
7.5 应用研究	(454)
参考文献	(456)
第八章 其它功能膜	(463)
8.1 气体敏感膜	(463)
8.2 导电超薄膜	(486)
8.3 超薄膜有机 Schottky 二极管和场效应晶体管	(491)
8.4 光致变色超薄膜	(494)
8.5 具有高催化活性的超薄膜	(495)
8.6 超薄膜离子传感器	(496)
参考文献	(498)

第一章 超薄膜的制备

在功能性化合物实用化的过程中,膜的制备起着重要作用。目前,超薄膜主要有 Langmuir-Blodgett 膜、自组装膜、真空蒸镀膜、双层类脂膜和旋涂膜等。在本书中,我们将介绍一些具有光功能或电功能的超薄膜体系,如光致发光体系、电致发光体系、光电转换体系、二阶非线性体系、气体敏感膜和导电膜等。下面就这些超薄膜的制备方法作一简单的介绍,其中主要介绍 Langmuir-Blodgett 膜、自组装膜和真空蒸镀膜的制备方法。

1.1 Langmuir-Blodgett 膜

1.1.1 Langmuir-Blodgett 膜简介

Langmuir-Blodgett (LB)膜是一种超薄有序膜,LB 膜技术是一种可以在分子水平上精确控制薄膜厚度的制膜技术。这种技术是本世纪二三十年代由美国科学家 I. Langmuir 及其学生 K. Blodgett(见图 1.1.1)建立的一种单分子膜制备技术,它是将兼具亲水头和疏水尾的两亲性分子分散在水面上,经逐渐压缩其水面上的占有面积,使其排列成单分子层,再将其转移沉积到固体基片上所得到的的一种膜^[1]。为纪念其创始人 Langmuir 和 Blodgett,习惯上将漂浮在水面上的单分子层膜叫做 Langmuir 膜,而将转移沉积到基片上的膜叫做 Langmuir-Blodgett 膜,简称为 LB 膜。



图 1.1.1 两位 LB 膜研究先驱者的照片

单分子膜的研究开始于 18 世纪,著名的美国政治家 B. Franklin 访问英国时,在伦敦 Clapham 做了一个试验,他把一匙油($\approx 2\text{ mL}$)滴在半英亩的池塘水面上,油在风的吹动下迅速地铺展开,而池塘水的波浪却平静下来了。这可以说是有关 LB 膜研究最早的科学实验记录^[2]。对这一现象科学性的解释直到 1890 年 L. Rayleigh 第一次提出单分子膜概念才得以完成,他利用在水表面上扩展的油膜来研究水的表面张力的规律,成功地估算出这层膜的厚度在 $10\sim 20\text{ \AA}$ 之间,现在我们知道,这就是脂肪酸单分子膜的厚度^[3]。

1891 年 A. Pockels 设计了一个水槽,用一个金属障片来压缩控制膜面积,并指出在膜面积达到一定值时油膜表面张力变化很小。这表明水面上的分子恰好彼此靠紧,这点称为 Pockels 点^[4]。但是深入研究这层膜的性质直到本世纪才进行。1917 年 I. Langmuir 在 Pockels 槽的基础上改进了实验装置,发展了一种新的膜天平,利用这套装置可以精确测定分子的尺寸和取向,了解分子之间的相互排列和作用。他发表了一篇重要论文“固体与液体的基本性质”并提出有关气液界面的吸附理论。他的研究奠定了单分子层膜的理论基础,现在称单分子层膜为 Langmuir 膜。1932 年 Langmuir 由于他出色工作而被授予诺贝尔奖,这是与单分子层有关的第一个诺贝尔奖^[5]。

1919 年在 Faraday 学会的一次会议上,Langmuir 报告了他的实验结果:第一次实现了脂肪酸单分子层从水面向固体基底上的转移,而且这样的单分子层对固体基底的表面性质产生很大的影响。在发言的最后,Langmuir 提到大多数的实验工作是由 K. Blodgett 完成的^[6]。1933 年,Langmuir 和 Blodgett 重新开始了他们放置了十余年的水面上单分子层的研究工作,1934 年 Blodgett^[7]第一次详细叙述了如何通过单分子层的连续转移来建造多层的组合膜,这种组合膜我们现在称之为 Langmuir-Blodgett (LB) 膜。在随后的实验中,Langmuir 和 Blodgett 验证了很多物质都可以形成多层膜,并使用光学技术来研究膜的性质^[8]。Langmuir 和 Blodgett 所建立的单分子膜转移技术和他们有关组合多层膜的研究,在当时吸引了许多科学家投入到这个领域,形成了 LB 膜研究的第一个高潮。

第二次世界大战爆发后,这项研究中断了,直到 1966 年英国科学家 G. L. Gaines Jr 在其一部著作中,对单层和多层分子膜作了极好的描写^[9];60 年代,德国科学家 H. Kuhn 首先意识到运用 LB 膜技术实现分子功能的组装并构成分子的有序系统,他率先在 LB 膜中引入染料分子进行光谱研究,并开展了单分子膜组装功能 LB 膜和能量转移体系的研究,从此揭开再次研究 LB 膜热潮的序幕^[10]。

在当今这样一个对材料和能源有特殊需求的信息时代,功能材料的发展带动器件的构造向着小型化、集成化、多功能化和高可靠性的方向发展。以超大规模

模集成电路为核心的微电子学已发展得相当成熟,已达到亚微米级的极限,并且向着提高集成度、缩小电子元件尺寸的方向发展。继续缩小元件尺寸,将不可避免地出现纳米级(10^{-9} m)的元件,即分子元件。根据这种发展趋势,英国 Roberts^[11,12]教授描绘了分子电子学的前景(见图 1.1.2)。他推断,大约 30 年后将是分子开关应用到计算机中的时代,即分子电子学时代。那时,元件的大小可达到纳米(nm)数量级水平,成为分子元件。可以预见,在未来的二三十年间,分子元件将在信息存储、光电转换等领域里发挥主导作用。因此,利用分子技术在分子水平制备分子元件,成为当今世界的热门研究课题^[13]。其中,LB 膜技术是实现分子组装的有效方法之一。

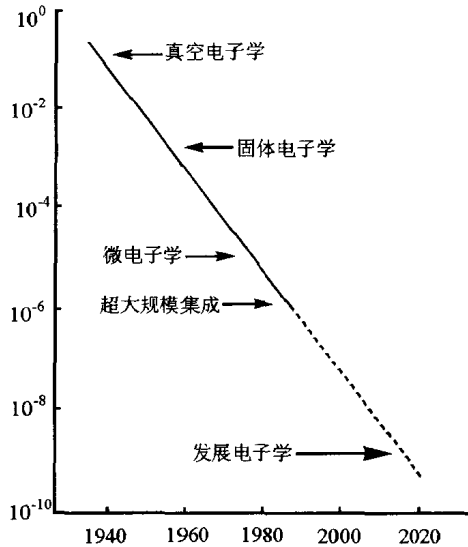


图 1.1.2 表示器件尺寸发展的历史和趋势

最近十多年,在这种层状分子膜多种应用可能性的驱使下,物理、化学、生物、电子等各学科的研究人员纷纷投入该研究领域,从 1982 年以来,已召开了九届 LB 膜国际学术会议。从第六届 LB 膜国际学术会议起改名为“有序分子薄膜会议”,与此有关的在国际上还有两年举办一次的“分子电子与生物计算机国际学术讨论会”。随着微电子学、仿生电子学及分子电子学的迅速发展,需要在分子水平上进行功能薄膜的构筑,展开一场分子工程的探索,而 LB 膜是目前进行有序分子构筑的一种方便和有效的方法。

1.1.2 LB 膜材料的基本要求

1. 两亲性材料

LB 膜材料的基本要求是分子具有两亲性,一方面,分子应具有与水有一定

亲合力的亲水端,如羧基-COOH,可溶于水;另一方面,分子应同时具有足够长的疏水脂肪链(一般要求在 16~22 个碳之间),使分子能在水面上铺展而不溶解;这样,当这些材料滴加在水的表面时,在空气与水的界面上具有形成一个分子厚度的薄膜的能力。表 1. 1. 1 给出了两亲性分子中的功能基团与水的亲合力。

表 1. 1. 1 两亲性分子中的功能基团与水的亲合力

极弱 (无膜)	弱 (不稳定的膜)	强 (用 C ₁₆ 可有稳定的膜)	极强 (C ₁₆ 化合物溶解)
烃	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OH	-SO ₃ ⁻
-CH ₂ I	-C ₆ H ₄ OCH ₃	-COOH	-OSO ₃ ⁻
-CH ₂ Br	-COOCH ₃	-CN	-C ₆ H ₄ SO ₄ ⁻
-CH ₂ Cl		-CONH ₂	-NR ₃ ⁺
-NO ₃		-CH=NOH	
		-C ₆ H ₄ OH	
		-CH ₂ COCH ₃	
		-NHCONH ₂	
		-NHCOCH ₃	

其中,最典型的有机化合物的例子就是硬脂酸即十八烷酸,图 1. 1. 3 表示的是硬脂酸的分子结构及模型。

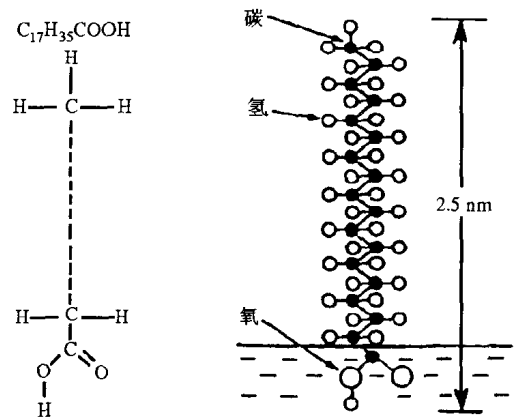


图 1. 1. 3 硬脂酸的分子结构及模型

脂肪酸不是唯一能形成单分子膜的化合物,还有许多其他不同类型的分子也能溶于有机溶剂中,并在水的亚相上扩展,形成 Langmuir 膜。这些分子包括有各种类型的染料分子、荧光化合物、生物蛋白和酶、低聚物和聚合物等等。

2. 溶剂的选择

在 LB 膜的制备过程中,溶剂的选择非常重要。合适的铺展溶剂须满足如下条件:

(1) 溶剂是化学惰性的, 不能与成膜材料和亚相起化学反应;

(2) 对成膜材料具有足够的溶解能力, 成膜材料在溶剂中能形成分子溶液;

(3) 溶剂不能溶解于亚相溶液, 同时具有在亚相上良好的铺展性;

(4) 溶剂的挥发速度适中, 能在适当的时间内蒸发掉, 而不残留在凝聚的单分子压缩层内;

(5) 具有相对较低的密度, 这可以减少因溶剂比水重而沉入亚相底部的可能性;

(6) 铺展溶剂应该具有非常高的纯度, 避免杂质对膜性质的影响。

常用的铺展溶剂有三氯甲烷、正己烷、苯、甲苯、N,N'-二甲基甲酰胺、二甲亚砷及它们的混合物等。其典型的浓度是 0.1~1.0 mg/mL。

选择适宜的铺展溶剂时必须考虑成膜材料的性质。对于带有比较大的疏水基团的两亲性分子, 如碳原子数大于 16 的脂肪酸、脂肪醇、胆甾醇等, 低沸点的石油醚是很好的铺展溶剂。当成膜材料是芳香族的极性有机物时, 苯和甲苯常被用作铺展溶剂, 因为它们具有溶解性优势。但是, 苯不是一个好的铺展溶剂, 因为它会残留于表面膜中, 影响膜的性质。因此, 甲苯常被用作铺展 C₆₀ 衍生物的溶剂。对于某些不易溶于烃中的极性很强的成膜材料, 可以采用混合铺展溶剂, 如采用适当比例混合的乙醇或异丙醇、己烷或庚烷的混合物作为铺展溶剂可得到良好的铺展效果。然而, 在使用混合溶剂时必须注意其中可溶于亚相的组分经多次铺展在亚相中积累而改变体系的性质。

制备铺展溶液时需要注意的另一个问题是选择适当的浓度。一般来说, 浓度应该足够低, 以免成膜材料分子在铺展溶液中形成缔合结构, 妨碍在表面上均匀成膜。但是, 浓度太低又不利于成膜操作。

3. 亚相

通常亚相用超纯水, 也有用水银或碳氢化合物作亚相的例子。水的质量是极其重要的, 十亿分之一的杂质在亚相中所形成的表面效应就会大大影响单分子层的特性, 所以亚相水均在石英器皿中经过多次蒸馏或经超纯去离子后方可使用。另一方面, 有时会在亚相中引入二价或三价的金属化合物, 借助它与成膜物质的配位作用来提高成膜材料的成膜性能。

4. 基片

常用的基片有石英玻璃、硅片、CaF₂ 片、云母片、ITO 导电玻璃、不锈钢片、半导体基片和铂、金等金属片。基片表面的物理化学性质可能影响 LB 膜的结构和性质。基片常常要进行处理后才可用于 LB 膜的沉积。对不同的基片, 有不同的处理方法; 而相同的基片, 不同的作者也有不同的处理方法。下面介绍实验室中常用的石英基片和 ITO 基片的亲水和疏水处理方法。

(1) 石英基片的亲水处理

石英基片的亲水处理常用方法有两种,方法一是:先将基片在 CH_2Cl_2 或 CHCl_3 煮沸 2 min 后,用丙酮和二次水依次冲洗,然后在 1 mol/L 的 NaOH 水溶液中超声约 5 min,再用二次水和丙酮依次洗涤并干燥,得亲水石英基片。方法二是:将石英基片在饱和 KOH /甲醇溶液中浸泡 30 min,用蒸馏水清洗,再在 CHCl_3 /甲醇(体积比为 1 : 1)溶液中浸泡 30 min,最后用二次水洗净后就可得亲水石英基片。

(2) 石英基片的疏水处理

石英基片的疏水处理常用方法有两种,方法一:将上述洗净的亲水基片浸入 5% 的 $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Si}/\text{CCl}_4$ 溶液中数分钟,用丙酮冲洗干净,得疏水表面的石英基片。方法二:将干净的石英基片用六甲基硅烷(Me_6Si_2)超声处理 2 min,然后用甲醇冲洗,再用二次水清洗后干燥,就可以得到疏水的石英基片。

(3) ITO 导电玻璃的洗涤

ITO 导电玻璃用二次水冲洗后,在异丙醇中超声 3 min,再用二次水洗涤,必要时还可用 CCl_4 蒸汽浴处理,这样即可得到亲水表面的 ITO 玻璃。

其他的基片如金属片(Au 、 Cr 、 Pt 、 Cu 和 Al 片等)的清洗可参阅文献^[14],半导体基片(单晶 Si 、 GaAs 、 GaP 、 InP 、 InSb 、 ZnS 、 ZnSe 等)的清洗可参阅文献^[1]。

1.1.3 制备 Langmuir 膜和 LB 膜的装置

漂浮的凝聚态下的单分子膜能用多种不同的方法转移到固体基片上。最常用的方法就是 Langmuir-Blodgett 沉积技术,这种技术是在保持单分子层表面压不变的情况下,让固态基片(如硅片或玻璃片)以一个合适的速率往返穿过单分子层与水的界面,在力的作用下将分子膜逐层转移到固体衬底表面上。用于制备 LB 膜的装置如图 1.1.4 所示。

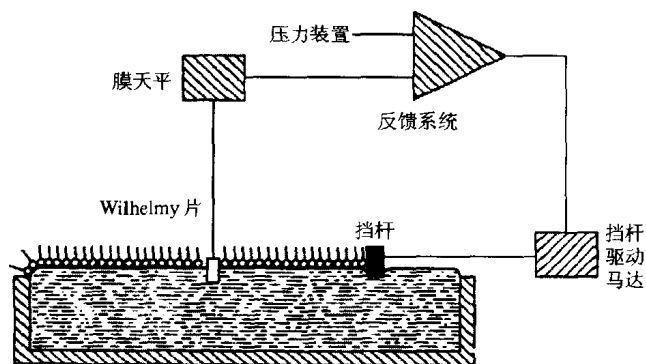


图 1.1.4 用于制备 LB 膜的装置示意图

装亚相的容器叫做 Langmuir 槽,尽管用于制备 LB 膜的装置有多种不同型式的设计,却都有以下共同的组成部分:

(1) 铺展单分子层的水槽,槽表面通常用惰性材料(如聚四氟乙烯)涂覆,便于清洗,不易被污染;

(2) 独立可动的挡杆(barrier),它是压缩单分子层为一定面积的屏障。挡杆可由马达来驱动,以改变表面压和分子占有面积;

(3) 随时监测表面压的压力传感器,常用的是一个膜天平(称为 Wilhelmy 片方式),用来检测单分子层内表面压的变化而引起表面张力的变化,其灵敏度可达 $10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$;

(4) 沉积提拉机构,它用来固定衬底片,提升速度可调,平稳往复穿过单分子膜-水界面,典型的拉膜速度为 $0.5 \sim 10 \text{ mm/min}$;

(5) 电路控制反馈系统,将表面压测试系统、挡杆驱动马达及提拉机构相联系,以实现拉膜过程中表面压的恒定和漂浮的单分子膜面积的自动调整。如果制备两种不同材料的交替膜,水槽内设计成两个独立的表面区域,用两套反馈系统分别控制每个区域内的表面压。

1.1.4 表面压-单分子占有面积的等温曲线

1. π - A 曲线的概念

将一定量的成膜材料溶液用微量(微升)注射器滴入适当量的液体亚相上,滴在液体亚相表面上的溶液立即向外扩展。在扩展过程中,有机溶剂挥发掉,留下最初无序分布的分子,此时邻近分子之间平均间隔比较大,有几个分子长,层内分子之间互相作用力很弱,此时表面压为零。如果采用减少漂浮层有效面积来增加表面分子密度,表面压将发生明显变化。在整个漂浮层被压缩的过程中,单分子层大体上要经历几次相变,这种转变可以通过表面压与膜面积的关系曲线(又称 π - A 曲线)来鉴别。图 1.1.5 给出了硬脂酸的表面压-单分子占有面积(π - A)的等温曲线的示意图。

曲线有几个性能迥然不同的区域,每个部分相对膜内的一个特定的相。在开始压缩阶段,表面压保持在零或很低值,称为气态相。当进一步压缩面积时,表面压发生突变,且可能线性地增加,在这个区域内,分子开始在水面上定向,致使烷基链伸直,大多数分子趋向于垂直于水表面,这时分子间仍有一定距离并可进一步压缩,这个区域被看作为二维液态相区。进一步压缩,进入固相区域,表面压以更快的速率上升,这表示已发生相变,即分子有序排列成二维准固态层,这时单分子层已不可压缩,分子之间有很强的链-链相互作用,

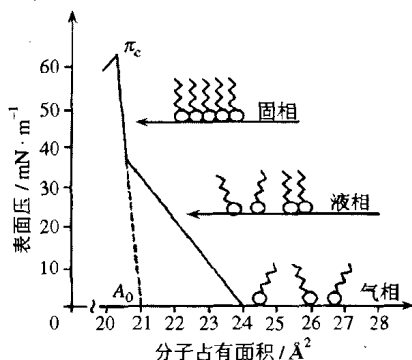


图 1.1.5 硬脂酸的 π - A 等温曲线

分子紧密地排列在一起。但对大多数成膜分子而言,这种变化并不明显。通过测定物质的表面压-单分子占有面积(π - A)的等温曲线,我们可以了解到此物质的成膜性及其他一些信息,如单分子占有面积。

在 π - A 曲线中,如果把曲线固相段外推至零表面压,与横坐标相交于 A_0 点,这点的数值即为固态层内单分子的占有面积。如由图 1.1.5 的硬脂酸 π - A 曲线可知其每个分子占有面积为 0.21 nm^2 。继续压缩处于固相段的分子占有面积,会导致单分子膜的破裂或聚集,此时的压力称为崩溃压,它是表征一个两亲性化合物的成膜性好坏的重要标志。

2. 影响材料成膜性的一些因素

(1) 成膜材料自身的分子结构

成膜材料自身的分子结构是影响成膜性的关键,不同的化合物具有不同的成膜性。如含长烷基链(C_{18})的不同结构半菁染料 AI、BI 和 CI(见图 1.1.6)在水和空气界面形成的单分子膜具有不同的成膜性质(见图 1.1.6)^[15]。

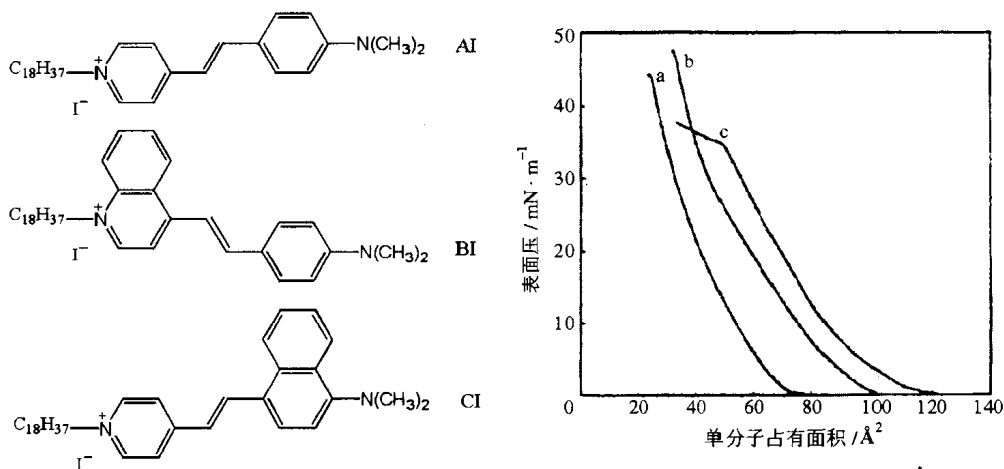


图 1.1.6 不同结构半菁染料 AI、BI 和 CI 的 π - A 等温曲线

(2) 温度

由于两亲性分子在水面上的运动属于分子热运动,因此物质成膜性必然受到温度的影响^[16]。温度不同,所得的等温线形状有时是不同的。如图 1.1.7 所示的 π - A 等温曲线在不同温度下出现的平台和拐点,常常表示膜中的两亲性分子的排列发生了较大的重新取向。降低温度可以减缓分子的热运动,往往有利于提高物质的成膜性。化合物 Gln-PDA(见图 1.1.8)在不同温度下的 π - A 等温曲线见图 1.1.8 证实了这一点^[17]。

又例如化合物 PTCA 的 π - A 等温曲线与温度有很大关系(见图 1.1.9),随着温度的降低,其成膜性有较大的提高^[18]。

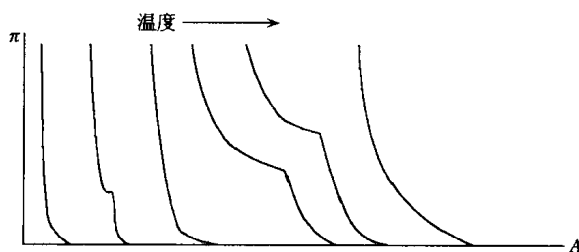


图 1.1.7 不同温度下的 π - A 等温曲线

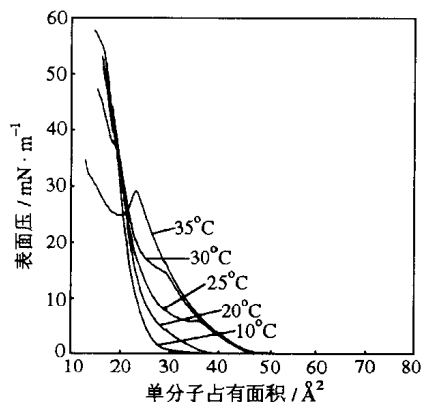
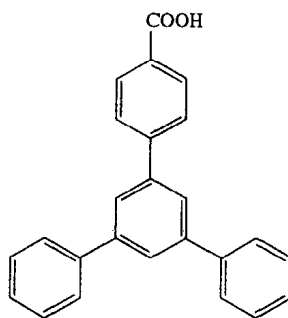
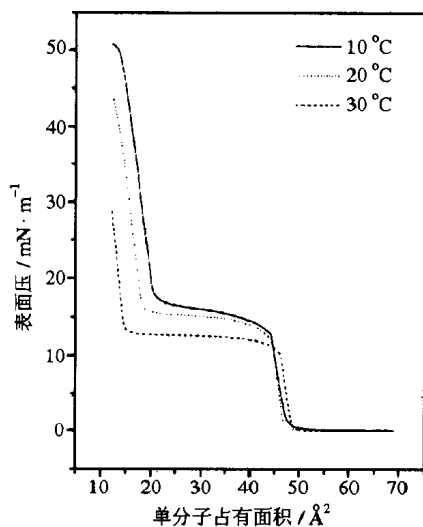


图 1.1.8 化合物 Gln-PDA 在不同温度下的 π - A 等温曲线(经惠允,引自[17])



PTCA

图 1.1.9 不同温度下 PTCA 的 π - A 等温曲线,右边是化合物 PTCA 的分子结构
(经惠允,引自[18])

(3) 亚相

在 20°C 和一个标准大气压下,水的表面张力为 $73 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ [1],与其他的液