

BiSI 棒状纳米晶薄膜的物性研究

周 朕¹, 王 巍², 殷鹏飞¹, 高友禄¹, 王声乐¹

(1 东南大学 物理系, 江苏 南京 210096)

2 南京师范大学 物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 采用改进的喷雾热解方法——异步脉冲超声喷雾热解法 (APUSP), 以 BiCl_3 、硫脲和碘溶液为前驱液, 在非晶衬底上成功地制备了 BiSI 纳米棒阵列薄膜. 对采用异步脉冲超声喷雾热解法所制备的棒状 BiSI 纳米晶薄膜样品的介电特性和光吸收特性进行了测试. 结果表明, 采用该法所制备的棒状纳米结构薄膜与传统喷雾热解法所制备的薄膜, 由于结构的不同, 其介电特性和可见光吸收特性具有明显的区别. 该方法与传统喷雾热解法相比, 所制备的纳米晶薄膜具有较高的介电常数、较小的介电损耗和较大的光吸收强度.

[关键词] BiSI 纳米棒, 介电常数, 介电损耗, 光吸收

[中图分类号] TB383 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2005) 04-0004-03

The Study on the Characteristics of BiSI Nanorod Films ZHOU Zhen¹, WANG Wei², YIN Pengfei¹, GAO Youlu¹, WANG Shengyue¹

(1 Department of Physics, Southeast University, Jiangsu Nanjing 210096, China)

2 School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Jiangsu Nanjing 210097, China)

Abstract Nanorod array films BiSI are synthesized with an improved spray pyrolysis method— asynchronous ultrasonic spray pyrolysis (APUSP), from BiCl_3 , thiourea and iodine on amorphous substrates at a relative low temperature. The dielectric properties are measured such as dielectric constant and dielectric loss, and the visible absorption of the BiSI nanorod films deposited by asynchronous pulse ultrasonic spray pyrolysis (APUSP). The results show that there is a distinct difference between the films deposited by APUSP and those by traditional ultrasonic spray pyrolysis (TUSP). The nanorod film made by APUSP have a high dielectric constant, low dielectric loss and a high visible absorption comparing with TUSP.

Key words BiSI nanorod, dielectric constant, dielectric loss, visible absorption

0 引言

一维纳米结构因其新异的物理特性而在高密度磁存储器件、光学存储器、光学开关、显示和数据存储等方面具有潜在的应用价值, 成为目前纳米结构材料制备的热点. $\text{Bi}^{\text{III}}-\text{V}^{\text{I}}-\text{VI}^{\text{II}}$ 族化合物, 如 BiSI 具有高光电导性、铁电性、光电效应、电动机机械效应等^[1]性质, 而 BiSI 的纳米晶薄膜又具有独特的开关行为和半导体-介电膜结的记忆效应^[2], 引起了相关学者的极大兴趣.

喷雾热解法由于技术简单、成本低、易于操作、

可大面积制膜、工业化基础好、制备范围广等特点, 常被用来制备高质量的纳米薄膜或粉体^[3]. 最近, 我们采用经改进的异步脉冲超声喷雾热解法 (Asynchronous Pulse Ultrasonic Spray Pyrolysis, APUSP) 在普通玻璃衬底上成功地制备了长径比可控的棒状 BiSI 纳米晶薄膜^[4]. 对样品的微结构分析表明, 样品为多晶薄膜 (JCPDS File 43-652 Bi-smuth Iodide Sulfide, Orthorhombic); 通过制备工艺的控制, 部分样品可具有高度取向生长, 并且, 可使

收稿日期: 2005-06-10

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2004076) 和南京大学固体微结构物理国家实验室开放课题基金资助项目 (M031813).

作者简介: 周 朕 (1980-), 硕士研究生, 主要从事纳米材料制备及物性研究方面的学习与研究. E-mail: yishu8524@sohu.com

通讯联系人: 王声乐 (1964-), 教授, 博士, 主要从事纳米材料物理与化学方面的教学与研究. E-mail: sywang@seu.edu.cn

其微晶沿几乎垂直衬底的方向生长,并构成纳米棒阵列。这里,主要讨论所制备的棒状微晶结构纳米薄膜的介电和光吸收的特性,以期对其基本物性和作为介电薄膜材料的特性研究,提供基础研究。

1 实验

BiSI纳米晶薄膜的制备工艺^[3]及过程详见文献[4]。在APUSP法中,BiCl₃和I₂的混和液A与硫脲溶液B经两个不同的雾化器雾化,并分别由两根喷嘴导入到衬底上;这里,在反应线路中,A和B雾气被同时导入,而在线路中,雾气A和B采用分时段导入。这里所分析的样品为:(a)无规则状颗粒薄膜(TUSP法制备),(b)棒状微晶纳米薄膜(APUSP法,线路), (c)沿垂直衬底方向生长的棒状微晶结构纳米薄膜(APUSP法,线路)。

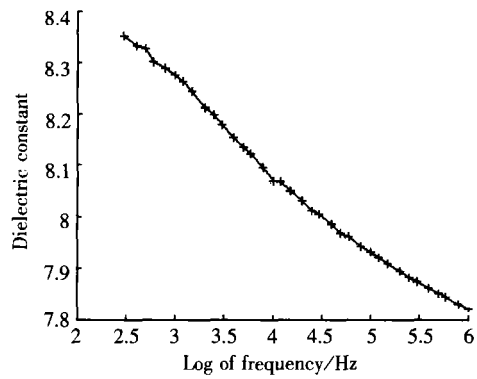
在室温下,用LCR仪(Agilet 16451B)测试了样品的介电常数和介电损耗随频率变化分布的介电性质;利用紫外可见光光谱仪(UV-3150)对样品的光学吸收性质做了初步探讨。

2 结果与讨论

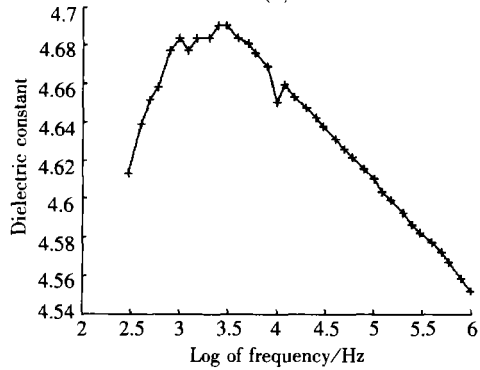
2.1 介电测量分析

纳米薄膜材料的介电性质受多种因素的影响,其中,主要影响因素为薄膜化学成分、制备方法和薄膜的微结构等^[5]。研究介电常数与频率的关系,有利于了解材料的极化机制和材料能量耗损的原因。介电常数随频率的变化,主要受到材料中的电子极化、离子位移极化和偶极子极化3种极化机制的影响。在 $10^2 \sim 10^{11}$ Hz范围内,3种极化机制都可对介电常数做出贡献。室温下,电偶极子取向极化是主要的极化机制。在室温下,对玻璃和薄膜双层结构的介电常数和介电损耗在不同频率下的分布曲线进行了研究,结果如图1和图2所示。

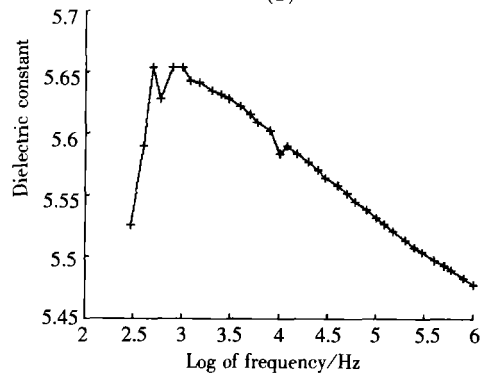
图1曲线(a)给出了TUSP法制备的BiSI薄膜(即无规则状颗粒)的介电常数随频率的变化。BiSI薄膜的介电常数在低频范围内,介电常数较大,随频率的增加,不断减小。这是由于界面电荷极化的缘故。在纳米薄膜材料的巨大晶粒界面中,存在着大量的悬挂键、空位、空位团以及空洞等缺陷,这就引起了电荷在界面中分布的变化。在电场的作用下,正负电荷重新分布,形成电偶极子,从而产生界面极化,所以在低频范围会有较大的介电常数。按照介电理论^[6],随着电场频率的增加,薄膜材料的各种极化逐渐跟不上外电场的变化,出现相位差,所以介电常数逐渐减小。



(a)



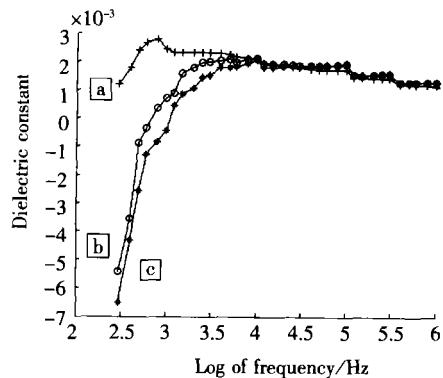
(b)



(c)

(a) TUSP; (b) APUSP 中反应线路①; (c) APUSP 中反应线路②

图1 室温下沉积在玻璃上的BiSI薄膜的介电常数随频率变化的分布曲线



(a) TUSP; (b) APUSP 中反应线路①; (c) APUSP 中反应线路②

图2 室温下沉积在玻璃上的BiSI薄膜的介电损耗随频率变化的分布曲线

图 1 中曲线 (b) 给出了 APUSP 中反应线路所制备的 BiSI 薄膜 (即棒状微晶纳米薄膜) 的介电常数随频率的变化关系. 曲线 (c) 描述了 APUSP 中反应线路制备的 BiSI 薄膜 (即沿垂直衬底方向生长的棒状微晶结构纳米薄膜) 的介电常数随频率的变化关系. 曲线 (b) 和曲线 (c) 均与曲线 (a) 略有不同. 它们的介电常数在低频范围内随频率的增加而增加, 在大约 1 000 Hz 达到最大, 然后随频率的增加不断减小. 其原因可归结于: 采用 APUSP 反应线路所制备的 BiSI 薄膜具有独特的纳米棒状结构. 与用 APUSP 中反应线路制备的 BiSI 薄膜相比, 采用 TUSP 法所制备的 BiSI 薄膜具有不规则或类球状颗粒, 晶粒间界的原子排布更加杂乱, 缺陷增多, 在电场作用下, 产生更多极化电荷, 所以 TUSP 法制备的 BiSI 薄膜的介电常数会更大一些.

介电损耗随频率变化的关系如图 2 所示. 3 个样品的介电损耗均为先增大, 后减小. 曲线 (a) 是采用 TUSP 法制备的 BiSI 薄膜的介电常数随频率的变化, 根据描述频率与介电损耗关系的德拜方程, 在低频范围内, 介电损耗应为先增加后减小. 值得注意的是: 在曲线 (b) 和 (c) 中, BiSI 薄膜的介电损耗在初始阶段为负值. 这可能是由于 APUSP 法制备 BiSI 薄膜的纳米棒状结构所导致的结果, 其物理机理尚不清楚, 有待进一步探讨.

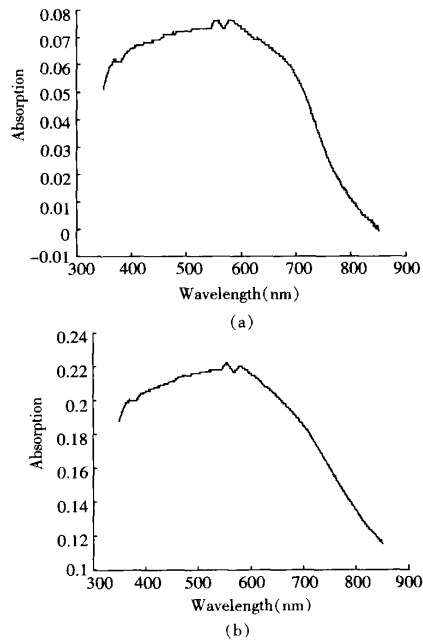
2.2 光吸收

纳米薄膜材料由于量子尺寸效应、表面效应及大量缺陷的存在, 常常导致奇异的光吸收现象. 我们对所制备的纳米 BiSI 薄膜样品 (即样品 a 为无规则状颗粒薄膜, 样品 b 棒状微晶纳米薄膜, 样品 c 沿垂直衬底方向生长的棒状微晶结构纳米薄膜) 在可见光范围内的光吸收进行了测试, 结果见图 3. 由图 3 可见, 3 种不同微结构纳米薄膜的可见光谱曲线大致相同. 样品 a 和样品 b 的曲线几乎完全重合, 它们的基础吸收带和块体材料相比移向短波, 这与用水热法制备的 BiSI 管状晶所得结论相符^[7]. 有趣的是, 具有沿垂直衬底方向生长的棒状微晶结构的样品 c 的吸收强度比样品 a 和 b 的吸收强度要大很多, 这可能是其规则的棒状结构和棒的轴向具有高度一致取向的缘故.

3 结论

对采用异步脉冲超声喷雾热解法所制备的 BiSI 棒状有序结构纳米薄膜的电、光学特性进行了研究. 结果表明, 该方法所制备的薄膜, 因其有序的棒状排列结构而具有较高的介电常数和较低的介

电损耗; 同时, 所制备的棒状 BiSI 纳米晶薄膜具有较大的可见光吸收强度, 该技术可望发展成为一种优秀的介电纳米薄膜制备工艺.



(a) 样品 a 和样品 b 的光吸收曲线; (b) 样品 c 的光吸收曲线

图 3 BiSI 薄膜的可见光吸收光谱

[参考文献]

- [1] Teng M K. Atomic substitution and ferroelectric phase transition in $\text{Bi}_2\text{Sb}_{1-x}\text{SI}_x$ [J]. Phys Rev B, 1978, 17(9): 3695-3700
- [2] Oppermann H, Petasch U. The pseudobinary systems $\text{Bi}_2(\text{CH}_3)_3-\text{BiX}_3$ and the ternary phases on their boundary lines ($\text{CH} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), I Bismuth sulfide halides [J]. Z Naturforsch B, 2003, 58(8): 725-740
- [3] Wang S Y, Du Y W. Preparation of nanocrystalline bismuth sulfide thin films by asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis technique [J]. J Cryst Growth, 2002, 236(4): 27-634
- [4] Wang W, Wang S Y, Liu M. Growth of rod like crystal BiSI films by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Mater Res Bull, 2005, 40(10): 1781-1786
- [5] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学技术出版社, 2001: 336-337
- [6] Paul W Levy. Color centers and radiation-induced defects in Al_2O_3 [J]. Physical Rev, 1961, 123(4): 1226-1233
- [7] Yang Q, Tang K B, Wang C R, et al. The synthesis of SbSI rod like crystals with studded pyramids [J]. J Cryst Growth, 2001, 233(4): 774-778

[责任编辑: 严海琳]