

# UV-Vis-NIR 反射光谱表征粉体材料的能隙值的方法<sup>①</sup>

李秀艳<sup>②</sup> 王强<sup>a</sup>

(北京服装学院材料科学与工程学院 北京市朝阳区樱花东街甲 2 号 100029)

<sup>a</sup>(北京市服装材料研究开发与评价重点实验室 北京市 100029)

**摘要** 运用涂膜法和 UV-Vis-NIR 反射光谱,提出了表征粉体材料能隙值的新方法。结果表明,当  $V_{\text{colord}}/V_{\text{TiO}_2}$  (有色粉体与钛白的体积比) 小于 5% 时,通过反射光谱可得到表征材料在该波段吸波特性的 Kubelka-Munk 函数  $F$ , 即  $F = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$  ( $R_\infty$  是涂层无限厚时的反射率)。将 Kubelka-Munk 函数  $F$  对波长(以电子伏特表示)作图,就可以得到表征材料能隙值的曲线。该方法操作简单,节省原料,同时由于去除了有色粉体粒子间的相互干扰,在实际研究中具有普遍性。

**关键词** 粉体材料; 紫外-可见-近红外反射光谱; 能隙值

**中图分类号:** O657.39

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1004-8138(2011)04-1824-05

## 1 引言

固体能带理论是在用量子力学研究金属电导理论的过程中发展起来的,现在它已成为解释固体的电学性质、磁学性质和各种谱学性质的理论基础<sup>[1]</sup>。能带理论认为,晶体轨道的能量是量子化的,每一个可能取值的区间称为能带,其中电子接近填满状态的能带称为价带或满带,未填充电子的空带称为导带,价带与导带之间的间隙称为禁带或能隙,其大小常用符号  $E_g$  表示。通过分子设计改变聚合物的  $E_g$  可以达到控制其光学、电学及光电性质的目的。

由于固体能带结构是量子化的,吸收光谱与入射电磁波量子的能量( $h\nu$ )紧密相关。理论上,当入射光的  $h\nu$  与能隙( $E_g$ )相等时,半导体吸收光谱(吸收边)展示出突变性的增加<sup>[2]</sup>。这种现象起源于电子从价带到导带的跃迁<sup>[3]</sup>。一般而言,  $E_g < 0.5\text{eV}$  时,材料为导体;  $0.5\text{eV} < E_g < 2.5\text{eV}$  时为半导体;  $E_g > 2.5\text{eV}$  时为绝缘体。

过去,常采用粉体压片法测定材料的能隙值。紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)反射光谱仪的测定范围一般在 200—2500nm,与太阳辐射的光谱范围相同,是研究半导体的能隙值和能带结构的重要工具之一<sup>[4]</sup>。通过对粉体材料反射率  $R_\infty$  的测定,可以得到 Kubelka-Munk 函数  $F = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$ 。从实验可知,若以  $F$  为纵坐标,以入射光的  $h\nu$  为横坐标作图,从曲线起峰位置可得出  $E_g$  值<sup>[5]</sup>,从而推断出半导体的能隙值。

① 北京市教育委员会科技发展计划面上项目(No. 2005-06);北京市服装材料与纤维开发重点实验室开放课题资助项目(2004ZK-3)

② 联系人,手机:(0)13691480569; E-mail: li\_xuyan02@sina.com

作者简介:李秀艳(1970—),女,河北省保定市人,副教授,博士,主要从事功能材料合成和应用工作。

本文建立了一种新的表征半导体能隙值的方法, 并从实验上验证了该方法的普遍性和有效性。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

高氯化聚乙烯(HCPE, 66% 氯含量,  $M_r = 44,968$ , 浙江凤华化学技术公司);  $TiO_2$ (R902 型, 美国杜邦公司); 炭黑(Paliogen L0086 型, 德国 BASF 公司); 甲苯胺红(301 型, 河北省衡水市东信颜料有限公司); 联苯胺黄(1201s 型, 河北省衡水市东信颜料有限公司); 甲苯(CR, 北京益利化学公司); 丙酮(CR, 北京益利化学公司)。

UV-3100 反射率测定仪(日本岛津公司); TSG 型球磨机(河南洛阳机械厂); TDG-1 型厚度测定仪(江苏常州诺基仪器有限公司)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 标准白色涂层的制备<sup>[6]</sup>

将钛白和 1/3 用量的含增塑剂的 HCPE 基料混合后, 在球磨机上预磨 5h。然后, 加入剩余基料, 继续搅拌 19h 后, 涂于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 基材上。在控制环境中(55% 相对湿度, 25℃) 下自然干燥。

有色涂层的制备方法与上类似。

#### 2.2.2 粉体压片和涂膜反射率测定

采用反射率测定仪, 以  $BaSO_4$  为参比, 用直径为 60mm 积分球的 UV-3100 反射率测定仪测定反射率, 测定范围为 200—2500nm。被测样品的最小尺寸为 20mm×20mm。

#### 2.2.3 表征粉体材料能隙值方法的建立

本文将粉体材料与钛白混合, 经球磨制成涂膜后, 通过 UV-Vis-NIR(200—2500nm) 反射光谱同样可得到表征材料在该波段吸波特性的 Kubellka-Munk 函数  $F$ , 即  $F = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$ 。其中,  $R_\infty$  是涂层无限厚时的反射率。在本实验中, 只要涂层厚度超过 134 $\mu m$  时, 就可以达到要求<sup>[7]</sup>。Kubellka-Munk 函数  $F$  对波长(以电子伏特表示) 作图, 即可得到表征材料能隙结构的曲线。

## 3 结果与讨论

### 3.1 白色标准涂层的反射率与厚度的关系

为了得到不透明涂膜, 首先要确定不透过光线时涂膜的厚度<sup>[6]</sup>。为此, 进行了标准白色涂膜厚度与反射率关系的实验。测定了 PVC 为 17%(有色粉体体积浓度) 时不同厚度(28—163 $\mu m$ ) 白色涂层的反射率。实验配方见表 1。实验结果见图 1。

表 1 标准白色涂膜配方

组分	质量(g)	质量百分数(%)
$TiO_2$	1.080	15.3
HCPE	1.650	23.3
氯化石蜡	0.498	7.0
甲苯	3.274	46.2
丙酮	0.578	8.2
总量	7.080	100

注: 颜料体积百分数为 17%。

从图 1 可以看到涂膜反射率依赖于涂膜厚度。随着膜厚的增加, 反射率也呈缓慢上升趋势。而且, 当涂层厚度为 134 $\mu m$ , 反射率达到 0.93, 以后基本保持不变, 即可以保证不再透过光线。在本

文, 以此作为此项研究工作的前提。这种白色涂膜可作为有色粉体的分散介质, 用来测定有色粉体材料的能隙值。

### 3.2 粉体材料能隙值表征方法的实验验证

为了验证本文提出的方法的可行性, 进行了对比实验。分别将 苋黑、甲苯胺红、联苯胺黄粉体压片后, 直接测定干粉压片反射率。然后, 按照参考文献[6]的方法将有色粉体材料浓度比(以体积表示) ( $V_{\text{染料}}/V_{\text{TiO}_2} \times 100$ ) 分别为 2.27、2.50、3.50 的 3 种有色粉体涂膜以标准白色涂层为参比, 测定反射率。在消除了参比影响的前提下<sup>[6]</sup>, 将所得到的  $K-M$  函数对波长(以电子伏特表示)作图, 得到图 2—4 所示的曲线。

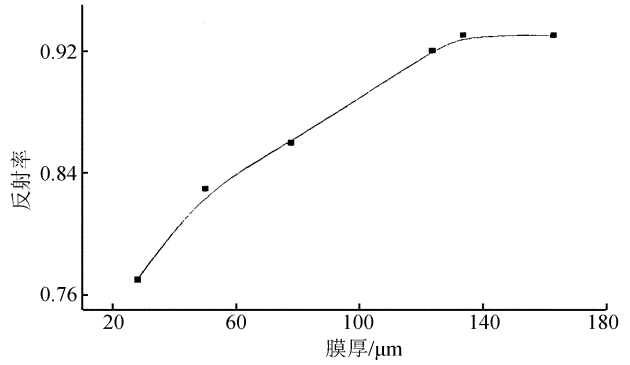


图 1 不同厚度白色涂层的反射率

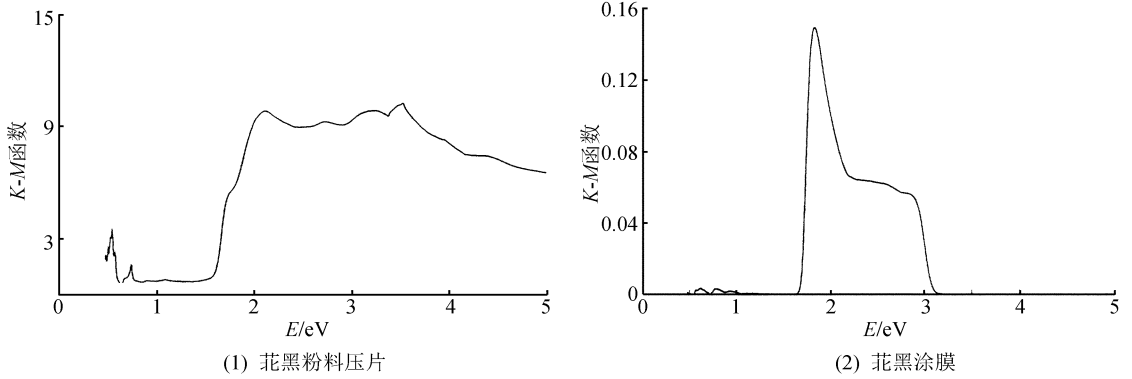


图 2 苋黑粉料压片和涂膜的  $K-M$  函数与波长的关系(以电子伏特表示)

1——苋黑粉料压片; 2——苋黑涂膜。

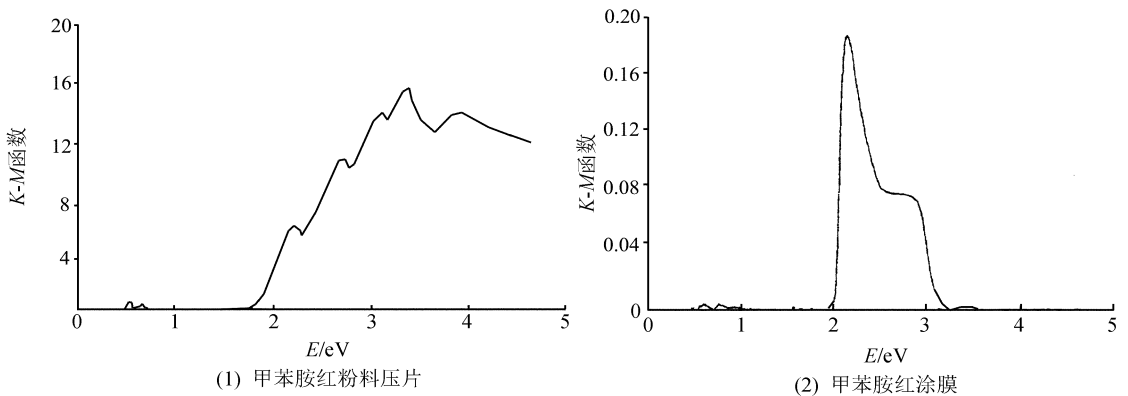


图 3 甲苯胺红粉料压片和涂膜的  $K-M$  函数和波长的关系(以电子伏特表示)

1——甲苯胺红粉料压片; 2——甲苯胺红涂膜。

从图 2—4 可以看出, 纯粉体压片的吸收光谱曲线较为平缓。而在制成涂膜后, 曲线却出现非常明显的吸收峰。这是因为, 对于粉体压片而言, 有色固体颗粒之间存在较强的相互作用, 因而在形成强吸收以后, 坡度变缓。而经钛白分散制成涂膜后, 有色粉体颗粒的相对距离较远, 各粒子间可进行独立散射和吸收, 因而会有一个非常陡的峰。但无论哪种方法, 从图中可以看到一个共同的特点, 吸

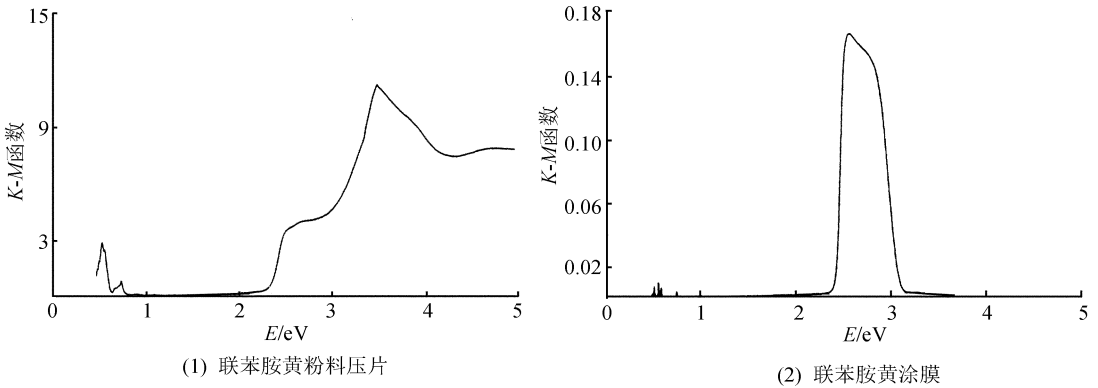


图 4 联苯胺黄粉料压片和涂膜的  $K-M$  函数和波长的关系(以电子伏特表示)

1——联苯胺黄粉料压片; 2——联苯胺黄涂膜。

收峰的起始位置对于每种材料都是相同的。而不同粉体材料,起峰位置却存在明显的不同(苯黑为 1.66eV; 甲苯胺红为 2.07eV; 联苯胺黄为 2.37eV), 分别对应于相应粉体材料的能隙( $E_g$ )值。

将粉体压片法和涂膜法进行综合比较,可以看出本文所提出的利用涂膜法表征粉体材料能隙结构的方法具有操作简单、节省大量原料,同时由于去除了有色粉体粒子间相互干扰,因而在实际研究中是一种更科学、更实用的方法。

应用本文建立的涂膜法,对金属有机配位聚合物电学性能的研究进行了进一步探讨。研究了新合成的具有独特三维网状结构的金属有机配位聚合物  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2]_n$  粉体的  $K-M$  函数与能量(以电子伏特表示)的关系,得到图 5 所示曲线。

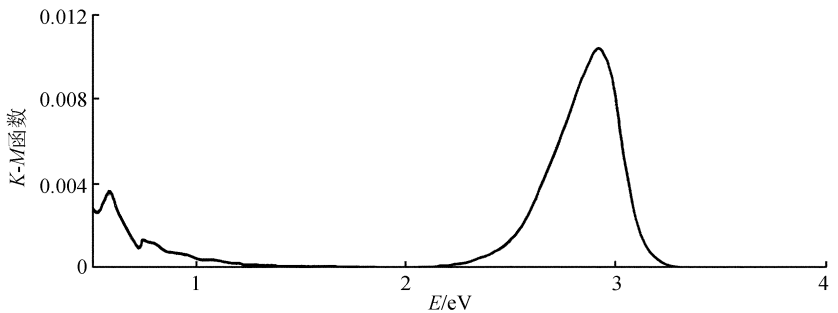


图 5  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2]_n$  的吸收光谱

由图 5 可以看出,该材料在 375—563nm (2.2—3.3eV) 出现强烈吸收峰,相应的能隙( $E_g$ )值约为 2.5eV,具有半导体性质<sup>[7]</sup>,还可以看出,在近红外光谱区(720—2500nm, 0.5—1.72eV)内,仅在 956—2500nm(0.5—1.3eV)有微弱吸收,表明该种材料是一种近红外透明性良好的材料。

## 4 结论

UV-Vis-NIR(200—2500nm)反射光谱表明,采用涂膜法,利用 Kubelka-Munk 函数与能量的关系曲线,可以依据吸收峰的起峰位置表征粉体材料的能隙值,并进一步了解材料的能带结构。该方法具有一定的理论意义。

## 参考文献

- [1] 陈丰,林传易,张慧芬等编. 矿物物理学概论[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [2] Pankoveji. *Optical Processes in Semiconductors*[M]. New York: Dover Publications, 1975.
- [3] Madelung O. *Introduction to Solid-State Theory*[M]. New York: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987.
- [4] Hartmut H. *Optical Nonlinear Optics and Instabilities in Semiconductors*[M]. Boston/San Diego/New York: Academic Press, 1988.

- [5] C carthy T J, Ngeyi S P, DeGroot D C *et al.* Molten Salt Synthesis and Properties of Three New Solid-State Ternary Bismuth Chalcogenides,  $\beta$ -CsBS<sub>2</sub>,  $\gamma$ -CsBS<sub>2</sub>, and K<sub>2</sub>Bi<sub>8</sub>Se<sub>13</sub>[J]. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(3): 331—340.
- [6] Guo H Y, Li X Y, Wang P. Characterization of Absorptivites to Solar Radiation for Colored Pigments in Coatings[J]. *J. Coatings Technology*, 2001, **73**(923): 71—75.
- [7] Chen X, Huang X Y, Fu A H *et al.* From 1D Chain to 3D Network: Synthesis, Structures, and Properties of K<sub>2</sub>MnSe<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>MnSnSe<sub>6</sub>, and K<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>MnSe<sub>4</sub>[J]. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(8): 2385—2391.

## Characterization of Energy Gap Values of Colored Powdery Materials by UV-Vis-NIR Reflectance Spectra

LI Xiu-Yan WANG Qiang<sup>a</sup>

(College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029, P. R. China)

<sup>a</sup>(Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment, Beijing 100029, P. R. China)

**Abstract** The new method for characterization of energy gaps values of powdery materials was investigated by UV-Vis-NIR reflectance spectra. When  $V_{\text{coated}}/V_{\text{TiO}_2}$  (volume ratio of colored powdered materials to titanium dioxide) was less than 5%, the Kubelka-Munk ( $K-M$ ) function  $F = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$  ( $R_{\infty}$  represents the coating reflectance when the film thick infinite) was obtained to characterize materials in that wave range. The energy gaps values of powdered materials can be estimated from  $K-M$  function of coating film plotted with wavelength (in the unit of electron volts). The new method is conventional, and economizes raw materials, meanwhile that removes mutual interference between of color powdery grain, and has universality in factual study.

**Key words** Powdery Materials; UV-Vis-NIR Reflectance Spectrum; Energy Gap Value

1980多种核心  
期刊从12400  
多种中文期刊  
中脱颖而出

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编  
北京大学图书馆馆长朱强等主编  
北京大学出版社出版

各学科5500多  
位专家参加了  
审查工作,评议  
指标高达80种

### 《中文核心期刊要目总览》(2008)

#### 化学/晶体学类核心期刊一览表

序号	刊名	序号	刊名	序号	刊名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析试验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		