

# LB 膜的物理性能与应用\*

崔大付

(中国科学院电子学研究所传感技术国家重点实验室, 北京 100080)

**摘要** LB膜(Langmuir-Blodgett film)是一种分子有序排列的有机超薄膜. 这种膜不仅是薄膜科学研究的重要内容, 也是物理学、电子学、化学、生物学等多种学科相互交叉渗透的新的研究领域, 为近年来国内外研究的热点之一. 本文对LB膜的发展历史、基本概念、组装制备、物理特性及某些应用作了全面扼要的介绍.

**关键词** LB膜, 单分子膜, 有机超薄膜

**Abstract** Langmuir-Blodgett films are ultrathin organic films with an ordered arrangement of the molecules. Their study is not only an important area in thin films science but also a new interdisciplinary field involving physics, electronics, chemistry and biology. The history, basic concept, fabrication, physical properties and various applications of LB films are reviewed.

**Key words** LB films, monolayer film, ultrathin organic films

## 1 引言

LB (Langmuir-Blodgett)膜是一种超薄有机薄膜, LB膜技术是一种精确控制薄膜厚度和分子结构的制膜技术. 这种技术是本世纪20—30年代由美国科学家I. Langmuir及其学生K. Blodgett建立的一种单分子膜沉积技术, 即在水-气界面上将不溶解的分子加以紧密有序排列, 形成单分子膜, 然后再转移到固体上的制膜技术.

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(~2mL)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. 这可以说是有关LB膜研究最早的科学实验记录<sup>[1]</sup>. 对这一现象科学性的解释直到1890年才由L. Rayleigh第一次提出单分子膜概念时作出. 他利用在水表面上扩散的油膜来研究水的

表面张力的规律, 成功地估算出这层膜的厚度在1—2nm之间, 现在我们知道这就是脂肪酸单分子膜的厚度<sup>[2]</sup>.

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压紧, 这点称为Pockels点<sup>[3]</sup>. 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地测定分子的尺寸和取向, 了解到分子之间的相互排列和作用, 发表一篇重要论文: “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的理论基础, 现在称单分子层为Langmuir膜. 他的出色工作终于在1932年获得了诺贝尔奖<sup>[4]</sup>.

1935年, I. Langmuir的学生和助手

\* 国家自然科学基金资助项目.

1995年2月20日收到初稿, 1995年4月5日收到修改稿.

K. Blodgett将 Langmuir 膜转移到固体衬底上,成功地制备出第一个单分子层积累的多层膜,这就是现在称之为 Langmuir - Blodgett 膜即 LB 膜.这一时期形成了研究 LB 膜的第一次高潮<sup>[5]</sup>.

第二次世界大战爆发后,这项研究中断了,直到 1965 年英国科学家 G. L. Gaines, Jr 著了一部书,对单层和多层分子膜作了极好的描写;德国科学家 H. Kuhn 开始在 LB 膜中引入染料分子进行光谱研究,并开展单分子膜组装功能 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<sup>[6,7]</sup>.最近 10 多年,在这种层状分子膜多种应用可能性的好奇心驱使下,物理、化学、生物、电子等各学科的研究人员纷纷投入,从 1982 年以来,已召开了 6 届 LB 膜国际学术会议.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最方便、最有效的方法和手段.这使 LB 膜的研究进入了一个前所未有的活跃阶段.图 1 表示器件尺寸发展的历史和趋势,可以看到超大规模集成电路技术将达到极限,元件大小将进入分子尺寸(1—

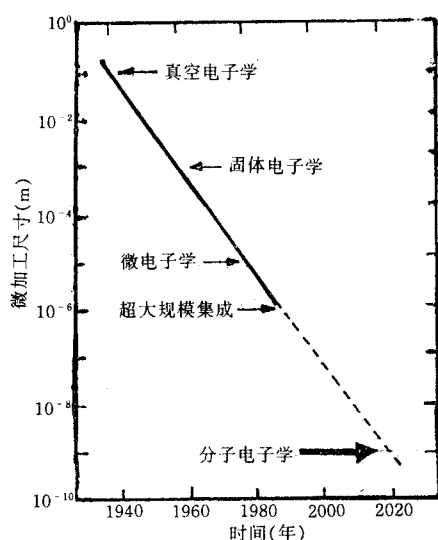


图 1 器件尺寸发展的历史和趋势

10nm)的纳米数量级的分子电子学时代,对 LB 膜的认识和应用也将达到新的高度<sup>[8-10]</sup>.

## 2 LB 膜的基本概念

### 2.1 Langmuir 膜

某些有机物质,当放入水的表面上,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.最典型的有机化合物例子就是硬脂酸即十八烷酸,这类材料都是两性分子,或称为双亲分子,即分子的一头是亲水基团,即羧基—COOH,它溶于水;分子的另一头是疏水的烷基长链— $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}$ ,它不溶于水,是亲油的.图 2(a)表示硬脂酸的分子结构及模型.图 2(b)表示磷脂酸的分子结构,它可看成是由一个亲水基团和两个疏水烷基长链组成.

为了得到一个单分子膜,固态材料必须首先溶解于一种适当的溶剂中,如氯仿、正己烷等,溶剂必须溶解适当数量的单分子材料,典型的浓度是 0.1—1.0mg/mL.

当然它同单分子材料不起化学反应,使用时不溶解于水.将溶解好的溶液用一个微升注射器适量地滴在超纯水的表面上,溶液立即向外扩展,在这扩展过程中,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,层内分子之间相互作用力很弱,表面压为 0,如果采用减小漂浮层有效面积来增加表面分子密度,表面压发生明显变化.在整个漂浮层被压缩的过程中,单分子层要经历几次相变,这种转变可以通过表面压与膜面积的关系曲线(即称  $\pi - A$  曲线)来鉴别,如图 3 所示.曲线有几个性能迥然不同的区域,每个部分相对于膜内的一个特定的相.在大面积 G 区,表面压保持在零或很低的压力,称为气态相;当进一步压缩膜面积时,表面压发生突然地转变,线性地增加,在这个 L 区域内,分子开始在水面上定向,致使烷基链伸直起来,大约垂直于水表面,这时分子仍然没有压紧,而被看作为二维液态相;进一步压缩,进入 S 区

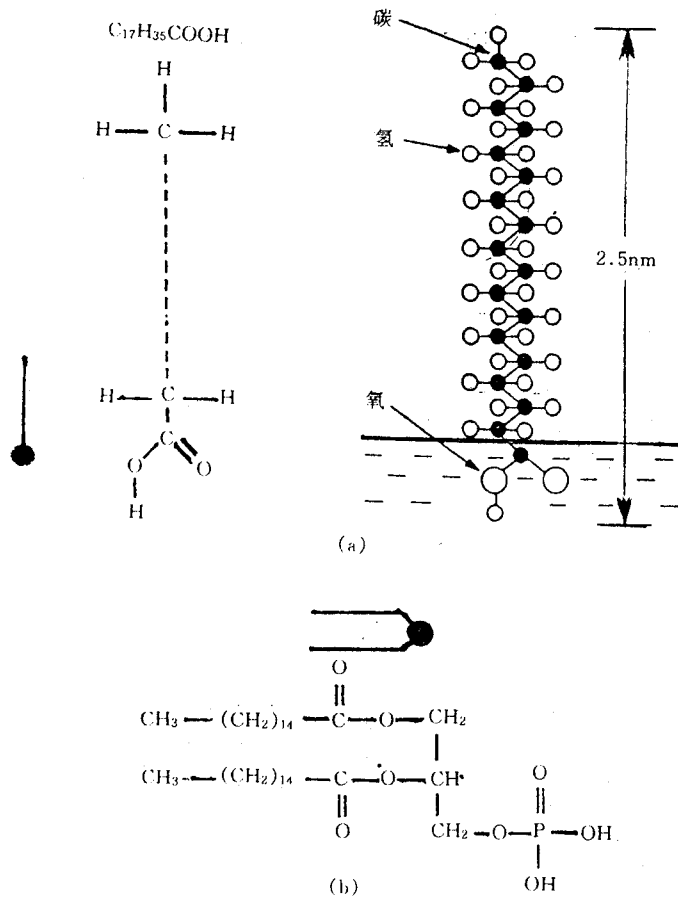


图2 (a)硬脂酸的分子结构及模型; (b)磷脂酸的分子结构

域, 表面压发生另一种转变, 开始更快地上升, 这表示相变到分子有序排列成二维准固态层而不可压缩, 分子之间有很强的键-键内作用, 分子紧密地压紧排列. 如果把曲线 S 段外推到零表面压, 即与横坐标相交于 A 点, 这点值即为固态层内单分子的面积, 硬脂酸每个分子占有面积为  $0.22\text{nm}^2$ . 如果进一步缩小面积, 最后单分子膜会崩溃. 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底相上扩展, 形成 Langmuir 膜, 在它们中间有各种染料分子、荧光化合物、生物蛋白和酶、低聚物和聚合物等等.

## 2.2 Langmuir - Blodgett 膜

漂浮的凝聚态下的单分子膜能用多种不同

的方法转移到固体衬底上. 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, 让固态衬底片 (如 Si 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, 分子膜将逐层转移到固体上. 用于制备 LB 膜的装置叫做 Langmuir 槽, 有多种不同型式的设计, 尽管型式不同, 却具有共同的组成部分: (1) 有一个铺展单分子层的水槽, 槽表面通常用惰性材料涂复 (如聚氟乙烯), 便于清洗, 不易被污染; (2) 有一个独立可动屏带, 形成单分子层为一定面积的屏障. 屏带可由马达来驱动, 改变表面压和面积; (3) 有一个随时监测表面压的压力传感器, 常用一个膜天平; (4) 有一个沉积提拉机构, 用来固定衬底片, 速度可调、平稳往复穿

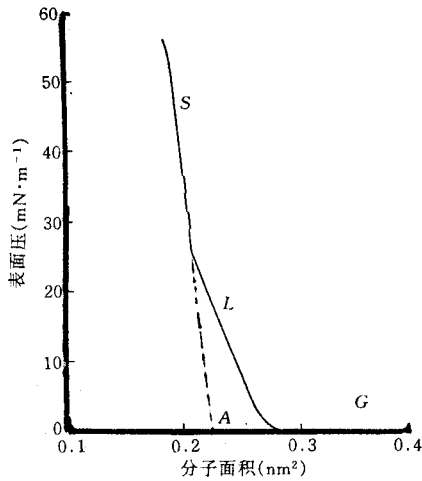


图3 水面上硬脂酸的表面压与面积的关系曲线  
过单分子膜-水界面运动,典型的拉膜速度为0.5—10mm/min;(5)有一个电路控制反馈系统,把表面压的测试、屏带驱动马达及提拉机构等相联系,实现在拉膜过程中表面压恒定和漂浮的单分子膜面积的自动调整.如果制备两种不同材料的交替膜,水槽内设计成两个独立的表面区域,分别控制每个区域内的表面压.

LB膜根据单分子膜的排列次序分为X, Y, Z型膜.通常衬底经过化学处理,使它的表

面呈疏水性或亲水性,以保证在第一层转移时有更强的结合力.如一个亲水处理的衬底片,向上通过漂浮层时,亲水的羧基链被固定沉积到衬底上,并带着疏水烃基团的整个分子取向是垂直于衬底平面.接着衬底向下穿过单分子膜层,第二层被沉积上,此时第二层的疏水烃基团连接在第一层上.接着再向上沉积第三层,如此类推,可以转移许多层,这种转移的结构称为Y型.如图4(a)所示.如果仅仅向下运动通过单分子层时,才进行转移,而向上时膜不转移,这种结构称为X型转移;而在交替地沉积转移时,仅仅在每次上升时才能成功地转移膜,这膜结构为Z型沉积.如图4(b), (c)所示.另外在许多应用中特别需要交替膜,这是两种不同材料的单分子膜彼此交替沉积,衬底片先从第一种材料膜中插入水中,然后再从第二种材料膜的水中提出来,如此类推.这种方法可建立起ABABA...型结构.在这种结构中,相邻两层中是分子的头同头、尾同尾相连接、相作用,而且经常是不同的两种材料的基团头在化学结构上是完全不同的.如长链的烷醇酸与烷基胺交替层系统,两种材料的疏水烃基链是完全相同的,而基团头是完全不同的,分别是一COOH和NH<sub>2</sub>.

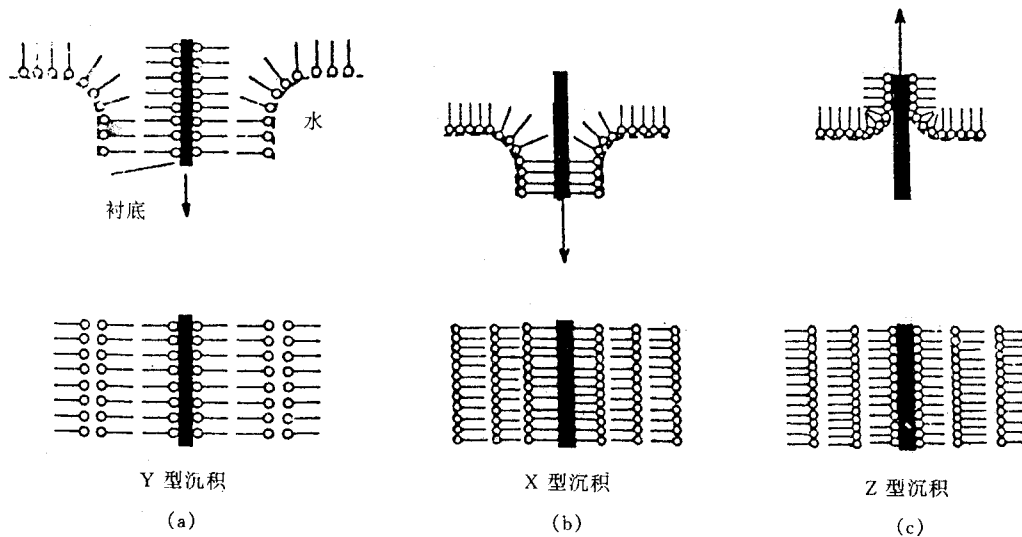


图4 LB膜的几种不同型式的沉积  
(a)Y型LB膜沉积; (b)X型LB膜沉积; (c)Z型LB膜沉积

这种交替层结构可以避免每层中偶极矩的相消,在宏观上形成极化的组装 LB 膜,具有极其有用的功能.

除上述垂直法沉积外,还有水平法、滚动法制备 LB 膜.

### 3 LB 膜组装的性能

材料不同,条件不同,组装的 LB 膜的效果是不同的.有些材料很容易成膜,从一层、二层到几十层、上百层;而有些材料很难单独成膜,要混合一些易成膜的材料后使用. LB 膜组装的完整性、均匀性、重复性、厚度等性能可以用多种方法进行在线检测和成膜后鉴定,这里作一些扼要介绍.

#### 3.1 转移比

定量地来评价在固体衬底上沉积单分子层质量的一个重要参数就是转移比.转移比  $\tau$  定义为转移过程中每个周期内水表面上单分子层减少的面积  $A_{1b}$  与转移到固体衬底上膜面积  $A_1$  之比,即  $\tau = A_1/A_{1b}$ .最好的沉积膜转移比  $\tau = 1$ .此值可以从膜面积随时间的变化曲线来求得

#### 3.2 光谱法

通常 LB 膜吸收紫外或可见光辐射,而它们吸收或透射的光谱曲线的吸收峰值与转移层数成线性关系(当厚度  $d \ll \lambda/4$ ,  $\lambda$  是照射光波长).在 LB 膜制备过程中,在线实时监测转移过程中的光谱曲线可以判断膜的均匀性及重复性.1990 年,法、德两国同时报道制成的 Brewster 角显微镜,是用偏振光观察液面上分子的分离以及单分子膜的各种形态.这是直接观察到液面上分子畴(domain)及分子相互结合与分离的新仪器.近些年来,开始普遍采用可见光椭圆偏振仪直接测量 Si 片衬底上沉积的 LB 膜厚度及其均匀性.

#### 3.3 频率法

此方法是利用石英晶体微量平衡技术来测定的. LB 膜沉积在石英晶振片上,由于石英晶

振片基振频率的变化同其质量增加成比例,单分子膜成功的沉积,就意味着总质量的增加,它等于单位面积单分子膜质量和层数的乘积,总频率变化为

$$\Delta f_{\text{总}} = N\Delta f_1,$$

式中  $\Delta f_1$  = 每层的变化频率,  $N$  是层数.

通过测定频率的变化可以确定转移 LB 膜的均匀性,对于转移在 6MHz 石英晶振片上硬脂酸 LB 膜,每一双层频率变化是 120Hz,频率测试精度  $\pm 1-5$ Hz,可见这种技术是极其灵敏的.

#### 3.4 电容法

LB 膜技术的主要特性之一是单分子层是形成 LB 膜的基本组建单元,膜厚度是确定的,对于绝缘材料的 LB 膜,此电容  $C$  同膜厚度  $d$  的关系是:

$$C = A\epsilon_0\epsilon_r/d,$$

式中  $A$  是电极面积,  $\epsilon_0$  是自由空间介电常数,  $\epsilon_r$  是相对介电常数.如果已知材料介电常数,测出  $C$ ,便可以确定膜总厚度  $d$ .

LB 膜的结构特性可以采用多种结构分析的方法,如 X 射线、电子和中子衍射、拉曼散射、傅里叶红外光谱、扫描隧道显微镜以及原子力显微镜等.利用 X 射线分析 LB 膜结构时,由于 X 射线对有重金属离子存在时衍射强,而对碳、氢离子,其衍射很弱,所以 X 衍射方法常用于分析含有二价金属离子的长链脂肪酸多层 LB 膜.这类膜的 X 射线衍射可得出一系列同多层晶面空间相对应的布拉格(Bragg)衍射峰,及  $d$ -空间间距.由各级布拉格衍射峰位置和  $d$ -空间间距可以计算出 LB 膜的厚度.

有人利用中子衍射来研究在液相中基团的结构及蛋白质结合的情况.

近 10 年来红外光谱日益广泛地被用来研究 LB 的层结构及内层分子组织.在有机分子内,红外辐射激发的振动跃迁总是同键的伸展、旋转以及摆动有关,每种有机分子都具有自己特定的红外吸收光谱.而这个光谱主要取决于分子和它们周围存在的特定的化学基团.利用

这一技术采用衰减全反射(ATR)方式可以对层数不多(如1层、2层)的LB膜结构进行分析;可以对简单的脂肪酸到复杂的生物分子等很广泛的材料进行研究.

近年来采用隧道扫描显微镜和原子力显微镜分析LB膜的形貌与结构的研究十分活跃,拍摄出非常漂亮的LB膜图像.如英国剑桥大学用STM观察免疫LB膜的形貌,发现有些抗原、抗体的形貌同历来的说法是不同的,有新的发现.

#### 4 LB膜的物理性质及基础研究

LB膜的物理性质随其化学成分与含量、分子结构、合成路线以及组装排列型式不同在物理特性上有很大的差别.当然它作为一种有机分子膜,具有一般有机材料的共同特点外,LB膜作为一种高度有序的单分子膜,经过功能组装之后,显示出某些独特的力学、热学、电学或光学等的物理特性,展示出巨大的应用前景<sup>[8,10]</sup>.

这里略述几点基础研究的内容:

##### 4.1 LB膜力学性能的研究

LB膜在转移过程中,单分子层同固态衬底间的结合机理、膜的机械强度等一直是LB膜实用的关键问题之一.由于单分子层同固态

衬底之间界面结合力是范德瓦尔斯力,因此较弱.一般情况下,Y型结构稳定性较好.为提高机械强度,可利用分子间的库仑力结合,采用高分子聚合以及在LB膜中引入纳米颗粒等措施.

##### 4.2 LB膜能量转移体系的研究

LB膜能量转移体系的研究,是光物理学中研究的新课题.Kuhn将光活性染料分子引入LB膜中,把染料同硬脂酸混合来组装功能LB膜.如果荧光染料X的LB膜吸收紫外光而发出蓝色荧光,荧光染料Y的单分子层吸收蓝光而发出黄色荧光,在两种荧光材料的单分子膜之间夹着一种简单酸的单分子膜,当其间距低于某一阈值时,紫外激发的X染料的辐射转移到Y,而发黄色的荧光,发生了能量的转移.这种能量的转移是穿过间隙单分子层的量子隧道效应所致<sup>[11]</sup>.

##### 4.3 LB膜电子转移体系的研究

许多双亲分子可以作为电子施主和受主,其功能在于亲水端.一般花菁染料可以作为施主,而长链紫精衍生物是典型的电子受主,将电子施主和受主以适当的形式组装进LB膜中,可以制成各种电转移体系,对这种体系的研究,对模拟光合作用,研制太阳能分子电池,以及多种高灵敏度传感器都有重要意义.

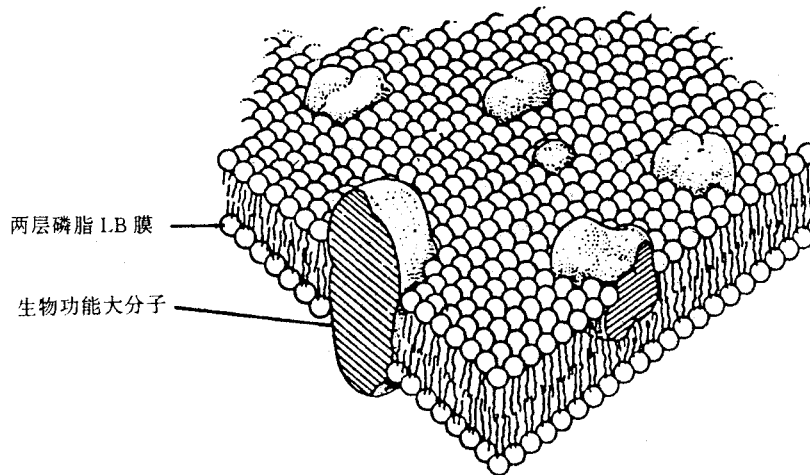


图5 生物细胞膜模型

#### 4.4 LB膜作为仿生膜的研究

在自然界中一个生物细胞膜是由两层磷脂膜构成,而两层LB膜恰好给出一个细胞膜的模型.如图5所示.这就是人造仿生膜.特别有意义的是在这种膜内能够镶嵌、包埋固定化生物分子,如酶和蛋白质等功能分子,可以有效地约束特定的离子和小分子,具有极好的专一性,对研制高灵敏度、高选择性的生物传感器具有重大意义<sup>[9,12]</sup>.

#### 4.5 分子自组装研究

利用LB膜进行分子自组装研究是分子工程的重要研究内容.如利用生物亲和力或基因间的键合力,借助于扫描隧道显微镜(STM)的笔尖,将功能大分子嵌入LB膜表面,再用光聚合法,使其固定化,形成功能膜.

### 5 LB膜的应用研究

现代LB膜技术及其应用研究大约只有20年的历史,仍然很年轻,真正商品化产品还很少.但是它的潜在应用是极其广阔的.LB膜能用作有源器件,也可以在无源元件中应用.

#### 5.1 多层LB膜的无源应用

##### 5.1.1 电子束刻蚀用的LB膜

通常半导体工艺中使用的高分子光刻胶的厚度约在 $1\mu\text{m}$ 以下时就会产生针孔,而用LB膜作掩膜,厚度小到10nm时还不会产生针孔.为了提高元件集成度,采用电子束曝光,可是掩膜厚了,会大大降低分辨率.直径10nm的曝光电子束在厚膜上产生的光晕就远远大于10nm,而采用超薄的LB膜作掩膜,分辨率得到保证和改善.用 $\omega$ -23烯酸LB膜作掩膜,膜厚4.5nm时,分辨率可达60nm;用 $\omega$ -18丙烯酸LB膜时,分辨率可达50nm,是目前光刻胶分辨率的10倍.采用通常的脂肪酸盐时,分辨率可达到10nm,如用强电子束照射曝光,分辨率可更高.

##### 5.1.2 LB膜润滑层

LB膜也是一种很好的润滑材料,这在磁带

工业中具有重要意义.润滑作用可以在磁带同磁头接触过程中减少磁带表面损伤.利用7层硬脂酸钡LB膜降低蒸发钴磁带摩擦系数大约1/4.据美国IBM公司报道,在 $\text{SiO}_2$ 表面上沉积硬脂酸镉单分子层,可使其摩擦系数降低很多,从0.5降至0.15.日本SONY公司将LB膜涂在金属磁带上,由于LB膜极薄(约10nm),不仅具有十分理想的保护作用,也不影响音质.

##### 5.1.3 分子导线与二维导电膜

LB膜可制成各向异性导电薄膜.1984年首次报道了正22烷吡啶:四氰醌18烷(TC-NQ)为1:1的电荷转移络合物LB膜在有碘存在时,具有二维导电性.随后用1:2的上述络合物,而没有掺杂碘,也具有二维导电性.用四硫富瓦烯(TTF)和TCNQ组合以及用长链吡咯等材料形成LB膜,都具有二维导电性,纵向电导与横向电导相差可达 $10^{10}$ .导电率已达30s/cm,同金属导电率相近,这种各向异性导电薄膜,可制备纳米复合多层微波吸收材料.Kuhn为解决垂直方向的导电性,成功地在酞菁染料LB膜中加入偶氮苯衍生物分子,使法线方向的导电率增加一个数量级.这种沿LB膜垂直方向增加导电性的分子称之为分子导线.许多具有共轭双键的分子都可以作为分子导线.这种分子导线的研究是未来分子计算机的基础.

LB膜的导电性进一步用于研制有机超导薄膜,已获得很大的进展.

##### 5.1.4 LB膜超薄绝缘层

由于LB膜是一种双亲分子,即一头亲水一头憎水,将这些分子紧密排列,将形成电阻大于 $10^9\Omega$ 的超薄绝缘层.这种超薄绝缘层在制造MOS,MIS及超导器件中都十分有用.可在许多高效半导体GaAs, InSb, InP等表面上成膜并形成场效应管,这种有机晶体管被人们称之为第一代分子电子器件,并已研制成功.

##### 5.1.5 LB膜在液晶中的应用

LB膜在液晶器件制造中也具有重大应用价值,因为近年来在液晶显示技术中,采用铁电液晶来获得高信息量和快速响应速度的显示前

景特别看好. 这种方法不需要在液晶显示中应用工艺复杂、制造困难、成品率低的薄膜晶体管来寻址. 铁电液晶通过自身的非线性和滞回特性来实现大面积矩阵寻址. 但任何液晶分子都需要取向, 而铁电液晶分子取向是比较困难的, 采用LB膜取向层法可以解决这个问题, 能得到极好的表面取向. 如用具有一定取向的有序的聚酰亚胺LB膜来诱导取向, 从而可以获得表面双稳态铁电液晶显示, 具有对比度高、视角好、响应快等优点.

## 5.2 LB膜在有源器件中的应用

LB膜在有源器件中的应用是极其广泛的. 特别是在光电器件和传感器方面的应用更为突出, 这里列举几例.

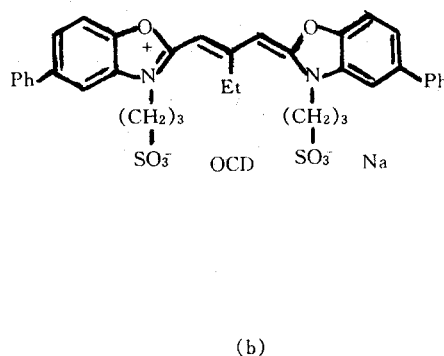
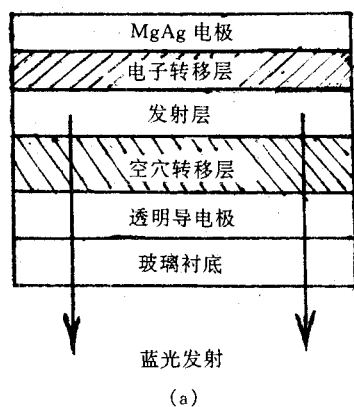


图6 (a)电光转换器件模型; (b)发射层LB膜材料

### 5.2.2 光电转换LB膜

在自然界中植物叶绿素的光合作用, 动物视觉的视紫红质的光敏作用, 都是发生在膜上面的高效光电能量转换过程. 仿照这些膜可以制成高效率的分子电池和分子开关. 自然界的叶绿素光合作用是用光能把电荷(电子与空穴)分离在脂类双层膜的两面, 正负电荷被一定间隔阻止其直接复合, 电荷分离态是长寿命的. 一个分子电池有一个电子给体(D), 一个电子受体(A)和处于两者之间的一个光敏染料体(S). 利用LB膜技术将三层依次排列, 或者把具有

### 5.2.1 电光转换LB膜

在有机材料领域内的一个普遍感兴趣的课题是电致发光的研究, 1980年Roberts等人报道将一个电场加在一种有机材料葱的衍生物上, 发现有蓝光发射. 由于用极薄的LB膜, 电压可以很低, 仅加6V. 但是由于材料的化学递解, 致使发射光寿命很短, 仅2—3min. 近年来, Era等人研制了一种由两层电能转移层之间夹一层有源的LB膜发射层的三层异构体. 由于改善了注入到发射层的电荷机构, 保证了发射层内电子与空穴复合而产生的光发射的持续进行, 如图6所示. 这种电致发光可以用于平板彩色显示<sup>[11]</sup>.

这三个功能的分子团用CH键相接形成LB膜, 就构成一个分子电池. 据报道, 美国化学家已合成这种新分子将67%的光能转换为电能, 并产生1.5V电压的分子电池. 瑞士欧米茄表已拟将这种LB膜分子电池制在表面上, 吸收在普通环境下漫散射光即可为表提供动力.

### 5.2.3 光致变色LB膜

太阳眼镜是大家熟悉的, 它是一种光致变色眼镜, 有一类LB膜是光致变色薄膜. 这种薄膜可以记录光信号, 是一种光存储材料, 如螺吡喃就具有光色互变性能. 如果用不同的光色互



变材料制成多层交替 LB 膜,用不同的光源去激发,将可记录存储多种信号,成为高密度并行多信号光记录存储器.现在不仅研究光致变色 LB 膜,实际中还有一类热致变色 LB 膜和一类电致变色 LB 膜,它们都有重要的应用前景.

#### 5.2.4 非线性光学 LB 膜

由于光纤通信的迅速发展,光计算机的研究探索,对非线性光学效应研究十分重视.因为高效的非线性光学 LB 薄膜有可能做成各种特殊器件,如频率转换、参量放大、开关和调制器等,在这些器件中的工作过程全部采用光学方法而无需经过电-光转换.这就有可能使高速大信息量的数据处理在膜中一次并行完成,给光学计算机打下基础.目前的非线性光学薄膜主要是由无机材料制备,如铈酸锂等,但有机非线性光学材料品种多,反应快,易于形成非对称体系.有机体系的非线性光学性能取决于分子本身的非线性极化度以及结晶排列的非对称性.分子在适当排列后,偶极矩可相互叠加,在宏观上建立起超极化,而显示出极高的非线性光学系数.半花菁、硝茎芪等都具有异常大的二次谐波系数,半花菁的二次谐波系数是铈酸锂的 1000 倍. LB 膜是达到这种要求的理想方法, X, Z 型及或交替层结构的 LB 膜具有高度的非对称性.当分子受激光强场作用时,电子偶极矩激发进入非线性振荡,导致非基波频率的光发射,如在红外(1.06 $\mu\text{m}$ )激光器 Nd:YAG 照射时将会产生 0.532 $\mu\text{m}$  的绿光输出,成为一个倍频器.

#### 5.2.5 红外敏感 LB 膜

一个对温度变化敏感的热释电传感器,是靠感应入射红外线而工作的.器件的响应速度同膜厚成反比,在 25Hz 的调制频率下,膜厚若大于 0.5 $\mu\text{m}$ ,就根本反映不出热信号的变化.所以高分辨的红外光谱仪、高速扫描红外摄像传感器要求引入超薄 LB 膜.在 LB 膜结构中,温度依赖于单分子层内基团之间离子相互作用或极化化学基团的重新排列.这种效应可以用一个金属-LB 膜绝缘层-金属结构的电容器,

和一个灵敏的电流测量系统,测量在热和冷时电容器电流变化来检测电流,电流和温度关系为

$$I = \rho A(dT/dt),$$

式中  $\rho$  是热电系数,  $A$  是电极面积,  $dT/dt$  是温度变化率.如 22-烷酸和 22-烷基胺交替膜的热电系数大约是  $1.9\mu\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ .而有机钕化合物家族的热电系数达  $2.7\mu\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ,最近已获得热电系数高达  $10\mu\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  的有机化合物.

#### 5.2.6 气敏 LB 膜

利用 LB 膜吸附气体导电率和质量等性能的变化可以用来检测气体.超薄 LB 膜气敏传感器,可以在常温下工作,不需要加热脱附.这要比传统气敏传感器优越.有机材料酞菁及卟啉的导电性随中心金属离子和掺杂的不同变化范围很大,可在绝缘体、半导体甚至导体的范围内调节.这种掺杂引起电导变化,而许多气体作为电子受主或电子施主可引起酞菁、卟啉电导率变化,从而可以检测气体.研究最多的是酞菁铜 LB 膜,暴露在  $\text{NO}_2$  气氛中,导电率发生变化,灵敏度可达 4ppm.其他气敏 LB 膜检测  $\text{NH}_3$  达 0.5ppm 灵敏度,  $\text{SO}_2$  达 20ppm 灵敏度.沉积在石英晶振片上的磷脂类 LB 膜,可测酒精最小浓度达 20ppm,灵敏度是 10Hz/ppm,而利用表面声波器件的气敏传感器灵敏度得到显著改善,一般达到 75Hz/ppm 的水平.

#### 5.2.7 仿生 LB 膜传感器

仿生分子薄膜同基底元件相结合,构成各种生物传感器.如:(1)嗅觉传感器:脂质双分子膜是生物嗅觉材料的基础,可在石英晶振片上制备多层 PA(磷脂酸)、PC(磷脂乙胆碱)等 LB 膜,来研制识别多种气味的“人工鼻”.(2)视觉传感器:细菌视紫红质是一种由生物体中提取出来的光敏染料,具有动物视觉染料视紫红质相似的功能,即具有光色互变和质子泵作用,响应速度快( $<10^{-9}\text{s}$ ),光牢度好,可反复使用.已有人用它做成 LB 膜的光敏元件,构成成像体系,模拟视觉功能,是视觉传感器.(3)味觉传感

器:味觉是同时捕捉多种物质的复合感觉,现在人们正在用合成仿生脂质 LB 膜来研制多种不同种类的阵列电极,感受不同味道,进行综合图像处理,实现完善的“人工舌”。(4)免疫传感器:自然界中从分子量为几百的生物小分子到分子量达几百万的病毒大分子都能产生相应的抗体,而以抗原与抗体间的特异性结合为基础,把含有抗体或抗原的固定 LB 薄膜,同元件结合起来就形成新型的免疫传感器,可进行定量检测,灵敏度可达  $10^{-9}$  mol/L. 这种传感器可快速、简便、灵敏地测定免疫功能,对人类健康和生命科学的研究发展具有重大意义。(5)特种传感器:近年来一系列特殊功能传感器相继出现,如检测毒品可卡因、兴奋剂、诊断癌症等传感器。已报道 LB 敏感薄膜同 SAW 器件相结合,可检测毒品可卡因的浓度,精度达 1ppm,灵敏度达  $10^{-9}$  g, 响应时间 2s. 总之,多种有机高分子敏感膜以及用酶、微生物、抗体配体、受体、核糖、核酸、核苷酸(RNA)和脱氧核酸(DNA)等生物分子识别材料构成的 LB 敏感膜同各种基体元件相结合,将会产生多种新型分子传感器。

## 结束语

LB 膜的研究从早期 Pockels, Langmuir 和 Blodgett 的实验到今天已有 100 年的历史,这项研究获得了巨大的进步. 用于制备单分子膜的有机化合物材料数量是非常巨大的,每年用这些材料组装的 LB 膜的数量也在迅速增长并

在各种领域中展现其应用的前景;虽然 LB 膜的热稳定性、机械强度及寿命等性能有待改善,但是 LB 膜器件的商品化仅是时间的问题. 近 10 年是 LB 膜研究的大好时机,它吸引了更多研究人员投入这一领域,而进入这一领域的人更感觉到 LB 膜研究迅速发展的激烈浪潮. 展望未来,可以看到用这种简单而有效的技术,分子被组装成各种功能的单分子层;人造分子阵列具有预先设计的物理和化学特性;跨世纪的分子电子器件及生物芯片将研制成功并将投入实际应用. LB 膜研究的未来更加美好.

## 参 考 文 献

- [1] B. Franklin, *Philos. Trans. R. Soc.*, **64**(1774), 445.
- [2] Lord Rayleigh, *Proc. R. Soc.*, **47**(1890), 364.
- [3] A. Pockels, *Nature*, **46**(1892), 418.
- [4] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**(1917), 1848.
- [5] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**(1935), 1007.
- [6] H. Kuhn, *Thin Solid Films*, **99**(1983), 1.
- [7] G. L. Gaines, Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid - Gas Interfaces*, Wiley - Interscience, New York, London, Sydney, (1966).
- [8] P. Christie, C. A. Jones, M. C. Petty et al., *J. Phys. D.*, **19**(1986), L167.
- [9] S. Ohki and C. B. Ohki, *J. Theor. Biol.*, **62**(1976), 389.
- [10] G. G. Roberts, M. McGinnity, W. A. Barlow et al., *Thin Solid Films*, **68**(1980), 223.
- [11] M. Era, C. Adachi, T. Tsutsui et al., *Thin Solid Films*, **210/211**(1992), 468.
- [12] D. F. Cui, V. A. Howarth and M. C. Petty, *Thin Solid Films*, **192**(1990), 391.