

有序组装超薄膜热释电性能的优化研究^{*}

马世红¹⁾ 严媚¹⁾ 李淑红²⁾ 陆兴泽²⁾ 王根水³⁾ 诸君浩³⁾ 王文澄²⁾

¹⁾(先进光子学材料与器件国家重点实验室, 复旦大学物理学系, 上海 200433)

²⁾(先进光子学材料与器件国家重点实验室, 复旦大学光科学与工程系, 上海 200433)

³⁾(红外物理国家重点实验室, 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

(2002 年 4 月 27 日收到; 2002 年 5 月 28 日收到修改稿)

报道两亲性染料半花菁(DAEP)与隔层材料氮冠醚(NC)交替 LB 膜的热释电效应以及掺杂金属离子(Ba^{2+})对 LB 膜热释电性能的影响. 发现所测样品的热释电系数 p 高达 $58\mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$; 在频率为 1kHz—100kHz 的范围内, 其 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 的数值分别为 2.34—1.96 和 0.08—0.04. 并讨论了不同成膜方式和掺杂金属离子 Ba^{2+} 对 LB 膜热释电性能影响的物理机理.

关键词: LB 膜(有序组装超薄膜), 热释电效应, 介电性能

PACC: 6818, 7770, 7790

1. 引 言

某些极性材料, 在受到光照射时温度会升高, 而在材料特定的方向上由于自发极化强度随温度变化而导致表面电荷的改变, 这种现象称为热释电效应. 当红外光入射到以热释电材料为介质的“平行板电容器”上时, 电容器表面吸附的自由电荷就会发生变化, 此时外接电路会有电流通过, 热释电红外探测器正是利用该原理进行红外光探测的. 在电流检测方式中, 人们常用热释电系数 p 作为对比不同材料的一个重要参数, 但在实际应用中, 常常测量的是电压信号, 此时所对应的因子 $p/(\epsilon_r \cdot \tan \delta)^{1/2}$ 是更有效的性能参数(常被称为品质因数)^[1]. 由于薄膜器件能提高探测器的灵敏度, 近年来人们一直在寻找制作薄膜热释电探测器的新材料, LB 膜是一种有序组装的有机分子超薄膜, 因其超薄性和可实现分子水平上的有序分子组装而受到了极大的关注^[2]. 与其他热释电材料(如 TGS, PVDF, 热电陶瓷)相比, 有机分子 LB 膜的热释电系数 p 虽不是最大,

但由于它们的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 数值均很小, 因而对于热释电探测器品质因数 $p/(\epsilon_r \cdot \tan \delta)^{1/2}$ 而言, LB 膜能和现有的常用热释电材料达到同一个量级^[3,4]. 此外, LB 膜最大的优势之一还在于可达到高灵敏度探测器所要求的最佳薄膜厚度(100nm 左右), 这也正是其他热释电材料很难做到的. 如果能设法提高有机分子 LB 膜的热释电系数 p , 则会对其制成性能优越的热释电探测器更加有益. 为获得 p 值较高的 LB 膜, 我们尝试从以下三方面入手: 1) 选择极性较强的有机分子材料, 2) 选择不同的成膜方式, 3) 在亚相中掺入金属离子^[5], 而使金属离子络合到有机分子中去等方法来实现上述目的.

本文报道了一种掺杂金属离子 Ba^{2+} , 并由具有双脂肪链的盘状分子隔层材料氮冠醚(NC)与具有发色团的染料半花菁(DAEP)制成的 Y 型交替膜, 其热释电系数 p 在室温下可达到 $58\mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$, 讨论了制膜条件对 LB 膜热释电性能的影响, 同时测量了样品的介电常数和介电损耗随频率变化的关系.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19704004, 10274014)、上海市教育发展基金和上海市教育委员会“曙光计划”项目、教育部留学回国人员基金、中科院红外物理国家重点实验室资助的课题.

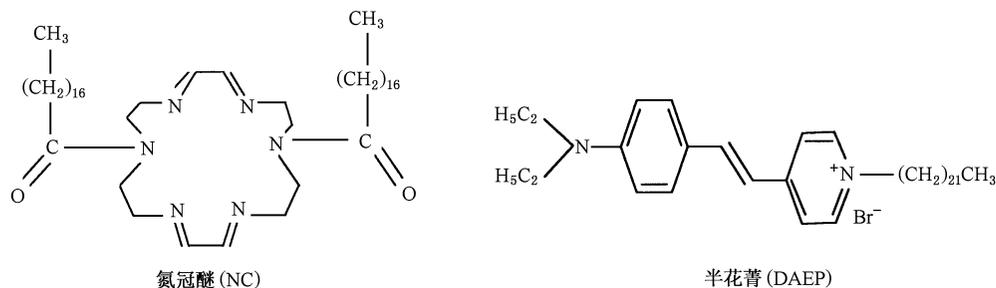


图 1 实验中所用半花菁染料和氮冠醚的分子结构

2. 实 验

2.1. 样品的制备

两亲性材料半花菁 (DAEP) 和双脂肪链的隔层材料氮冠醚 (NC) 的分子结构如图 1 所示. DAEP 染料由本实验室合成, NC 由中国科学院兰州化学物理研究所合成和提供.

将 DAEP 和 NC 的 10^{-3} mol/L 的氯仿溶液, 分别铺展到 KSV5000 型制膜系统两槽的亚相表面, 所用亚相为二次蒸馏去离子水, 温度控制在 20°C , pH 值为 5.6. 待氯仿溶剂充分挥发后, 以导电玻璃 ITO 为基片 (作为下电极), 分别制得三块样品 A, B, C, 它们为: NC 的 Z 型膜; NC 与 DAEP 的 Y 型交替膜; DAEP 的 Z 型膜. 在纯水中加入少量 (浓度为 10^{-4} mol/L) 分析纯的 BaCl_2 , 则可制得样品 D: 掺杂 Ba^{2+} 的 NC 与 DAEP 的 Y 型交替膜. 最后, 用真空镀膜机在四块样品上镀厚度 80nm 的 Al 膜 (作为上电极), 则可将 LB 膜制成平行板电容器结构, 以便于测量样品的热释电系数以及它们的介电常数和介电损耗.

2.2. 热释电系数的测量

我们采用电荷积分法^[6]来测量样品的热释电系数, 测量装置如图 2 所示.

测量原理为: 当温度变化时, LB 膜内部的自发极化强度发生改变, 于是样品两表面出现自由电荷, 被并联的标准电容器收集, 而电容器的电压值由静电计测得并输入到 X-Y 记录仪的 Y 轴. 另外, 热电偶可将样品的温度变化信号输入到记录仪的 X 轴, 这样就得到了样品的电压 U 与温度 T 的关系, 利用热释电系数的计算公式 $p = \Delta Q / (S \Delta T) =$

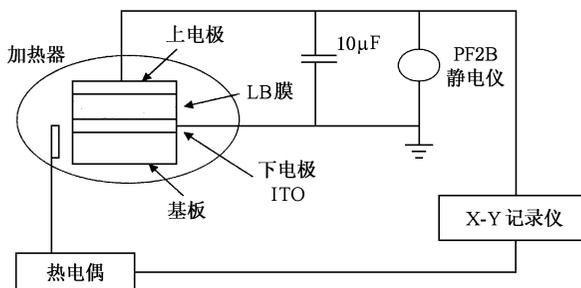


图 2 热释电系数实验测量装置示意图

$C(\Delta U / \Delta T) / S$ 求得 p 值及其随 T 变化曲线.

2.3. 介电常数和介电损耗的测量

采用电桥法测量了样品 D 的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan \delta$ 测量仪器为 HP 公司的 4192A 型低频阻抗仪, 测量的频率范围在 1kHz—100kHz 之间.

3. 结果与讨论

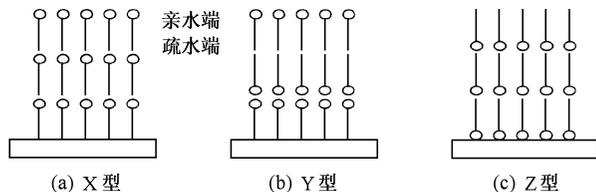


图 3 LB 膜三种成膜方式

3.1. 掺杂 Ba^{2+} 对 LB 膜热释电性能的影响

LB 膜有三种成膜方式: X 型、Y 型和 Z 型 (结构如图 3 所示). 对极性分子构成的 X 型和 Z 型 LB 膜而言, 虽然分子的偶极矩在同一方向上能够比较规则地排列, 而使其在宏观上显示出较强的非零极化

强度, 但是研究结果表明这种结构的 LB 膜稳定性较差^[7]. 相比之下, Y 型沉积方式制成的交替膜结构比较稳定, 但是, 因其具有中心对称结构而使得相邻膜层分子的极化方向相反, 故由相同材料构成的 Y 型 LB 膜的宏观极化强度常常为零. 如果用极性较弱的隔层材料和较强极性的活性材料交替制膜, 所得样品的宏观偶极矩矢量和则不为零, 就能得到稳定的并且其宏观极化强度不为零的 Y 型 LB 膜. 对于 LB 膜而言, 欲使其具有热释电效应, 首先要求膜宏观显示一定的极性, 当温度升高时, 热运动使得分子的偶极矩发生扰动, 改变了材料轴向宏观极化强度的大小, 导致表面吸附电荷的变化, 就产生了热释电效应. 由此我们推断, 对于相同材料的 LB 膜而言, Z 型膜与 Y 型膜(但, 交替 Y 型膜除外)相比较, 前者具有较大的宏观极化强度, 这样就存在着其热释电系数大的可能性; 但, 由于 Z 型膜不稳定, 而缺乏实用前景.

为了解决这个问题, 可以制备掺杂金属离子的 Y 型交替膜, 即希望利用金属离子的参与来提高交替 LB 膜的热释电性能, 制成具有应用前景, 又有较高热释电系数的 LB 膜.

图 4 给出了 A, B, C, D 四块样品的热释电系数 p 与温度变化的关系. 对比这四块样品的 p 值, 我们发现 p 值的大小顺序为: $p_A < p_B < p_C < p_D$, 室温时样品对应的热释电系数 p 分别为: $p_A = 4$, $p_B = 6$, $p_C = 15$, $p_D = 58$ (单位为 $\mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$), 即掺杂金属离子 Ba^{2+} 的 NC 与 DAEP 的交替膜具有最大的热释电系数 p .

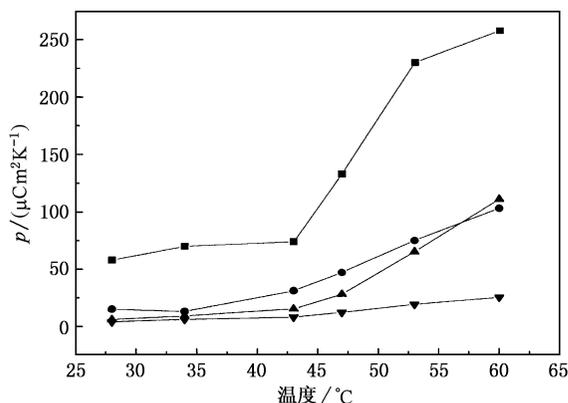


图 4 热释电系数与温度变化的关系

比较样品 A 和 C, 发现 $p_A < p_C$, 这是由于 NC 分子为惰性分子, 其极性几乎不存在, 而 DAEP 是

极性较强的活性分子, 后者的偶极矩比前者要大很多, 所以 NC 的 Z 型膜(即样品 A)比 DAEP 的 Z 型膜(即样品 C)的热释电系数 p 的值小; 那么, 由上述事实可以推知: 在 LB 膜中, 有机材料的极性越强, 所制得的 LB 膜的热释电系数越大. 同时, 由样品 B 和 C 的 $p_B < p_C$ 结果可知, 交替膜(样品 B)虽较 Z 型膜(样品 C)稳定, 但因其膜中相邻分子偶极矩的方向相反, 而使得其宏观偶极矩的矢量和的数值减少, 进而减少了 LB 膜的 p 值. 另外, 对于样品 D 而言, 由于在亚相中掺入的少量的 Ba^{2+} 可以进入到 NC 分子中大环的中心; 当温度变化时, NC 分子中的钡离子的热运动剧烈, 使得 LB 膜中的分子内部偶极矩发生较大的变化, 从而增强了交替膜(样品 D)的热释电效应. 因此可见, 在 LB 膜样品中, 掺杂金属离子 Ba^{2+} 可以有效地改善 LB 交替膜的热释电性能, 即提高了 LB 膜样品的热释电系数 p 值.

3.2. 介电性能

在热释电探测器的实际设计中, ϵ_r 和 $\tan \delta$ 是两个很重要的参数, 它们的取值越低, 对制备高灵敏度的热释电探测器越有益(因为探测器的响应率和 ϵ_r 或 $\tan \delta$ 成反比). 由于这两个参数是频率的函数, 故必须在一定的频率范围内测量^[8]. 从理论上说, 相对介电常数 ϵ_r 是反映电介质在外电场作用下的微观极化过程的物理量, 频率较低时, 电子, 离子, 偶极矩均参与电极化, 随着频率的增加, 偶极矩转向, 离子位移逐渐落后于电场的变化, 因此 ϵ_r 随频率增加而减小. 介电损耗 $\tan \delta$ 表示电介质在外场作用下, 由发热而导致的能量损耗, 当极性分子随外场的转动受到阻碍时, 就会产生热损耗. 一般说来, 介质损耗越大, 材料的性能就越差, 所以介质损耗是衡量材料性能, 选择材料和制作器件的重要依据之一.

图 5 给出了样品 D 的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 随频率变化的关系. 在频率范围 1kHz—100kHz 内, 样品 D 的 ϵ_r 的值为 2.34—1.96, $\tan \delta$ 的值为 0.08—0.04. 可见, 对于半花菁与氮冠醚的交替 LB 膜而言, 在频率 1kHz—50kHz 范围内, 随着外加电场的频率升高, 样品的介电损耗和介电常数减小; 而频率超过上述范围, 则样品的介电损耗和介电常数几乎保持不变.

在室温下掺杂钡离子的半花菁交替膜, 其热释电系数 $p \approx 58 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$, 这个参数比商品化的 PVDF 高分子热释电探测器的热释电系数还要高 (PVDF 的热释电系数 $p \approx 30 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$), 另外, 本工

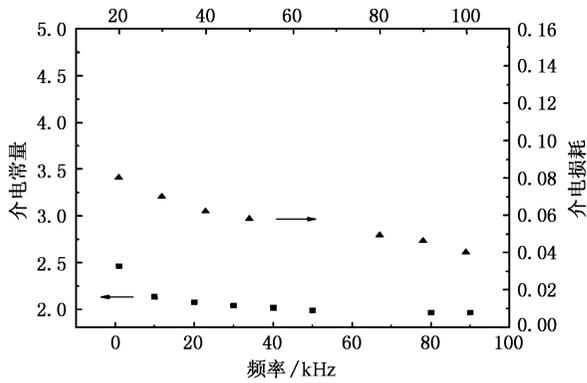


图5 样品D的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 随频率变化的关系

作的样品的相对介电常数 ϵ_r 比PVDF的相对介电常数($\epsilon_r=10$)小,二者的比值约为1/4,由于热释电的响应 $R_v \propto p/\epsilon_r$,所以 R_v 值相应提高了4倍左右.现有热释电薄膜材料PVDF的品质因数 $p/(\epsilon_r \cdot \tan \delta)^{1/2}$ 为64^[9],而本文报道的掺杂 Ba^{2+} 的DAEP与NC交替膜(样品D)的品质因数 $p/(\epsilon_r \cdot \tan \delta)^{1/2}$ 的数值高达150.表1总结性地给出了样品的热释电系数、介电性能参数和品质因数以及参比样品——有机聚合物PVDF的相关参数.可以发现:掺杂 Ba^{2+} 的DAEP与NC交替膜样品的品质因数数值是商用化参比物PVDF品质因数数值的2倍多.由此可见,

利用LB技术可以制备出满足高性能热释电探测器要求的LB膜,这为其应用到实际中去提供了坚实的物理基础.而有关掺杂其他二价金属离子对半花菁/氮冠醚交替LB膜热释电性能的影响还在进一步的研究中,其结果将另文报道.

表1 样品的热释电系数、介电性能参数和品质因数

样品	ϵ_r	$\tan \delta$	$p/(\mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1})$	$p/(\epsilon_r \cdot \tan \delta)^{1/2}/(\mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1})$
NC	—	—	4	—
NC/DAEP	2.16	0.060	6	17
DAEP	2.15	0.060	12	33
NC/DAEP Ba^{2+}	2.17	0.065	58	150
PVDF	12	0.015	27	64

4. 结 论

本文报道了掺杂 Ba^{2+} 的半花菁与氮冠醚Y型交替LB膜的热释电性能,用电荷积分法测得其热释电系数为 $58\mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$,由所测量该样品的相对介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan \delta$ 随频率的变化,可以推知:掺杂 Ba^{2+} 的半花菁/氮冠醚Y型交替LB膜的品质因数高达150,该数值是现有热释电材料PVDF的2倍多,此结果表明这种材料具有一定的应用前景.

[1] Roberts G G and Holcroft B, 1989 *Thin Solid Films* **180** 211
 [2] Ma S H, Yan M, Lu X Z, Wang W C, Chen Z H, Liu P L, Qu C F, Lin S W and Ding A L 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2065
 [3] Yan M, Ma S H, Liu L Y, Wang W C, Zhen Z H and Liu P L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1917 (in Chinese) [严 媚、马世红、刘丽英、王文澄、陈张海、刘普霖 1998 物理学报 **47** 1917]
 [4] Christie P, Roberts G G and Petty M C, 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 1101
 [5] Capan R, Batty S V, Richardson T, Lacey D, Holter S J and Abd. Majid W H, 1996 *Thin Solid Films* **284**—**285** 915

[6] Li Y, Qin Z K and Zhou Z G 1984 *Measurement of Piezoelectric and Ferroelectric Materials* (Beijing: Science Press) p.307 (in Chinese) [李 远、秦自楷、周志刚 1984 压电铁电材料的测量(北京:科学出版社)第307页]
 [7] Colbrook R and Roberts G G 1991 *Ferroelectrics* **118** 199
 [8] Fang J X, Ying Z W 1989 *Physics of Dielectrics* (Beijing: Science Press) p183 (in Chinese) [方俊鑫、殷之文 1984 电介质物理(北京:科学出版社)第183页]
 [9] Petty M, Tsibouklis J, Davis F, Hodge P, Petty M C and Feast W J 1992 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25** 1032

Optimization of pyroelectric properties in ultrathin organized molecular films^{*}

Ma Shi-Hong¹⁾ Yan Mei¹⁾ Li Shu-Hong²⁾ Lu Xing-Ze²⁾ Wang Gen-Shui³⁾ Zhu Jun-Hao³⁾ Wang Wen-Cheng²⁾

¹⁾ (State Key Laboratory for Advanced Photonic Materials and Devices, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

²⁾ (State Key Laboratory for Advanced Photonic Materials and Devices, Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

³⁾ (National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

(Received 27 April 2002; revised manuscript received 28 May 2002)

Abstract

Pyroelectric properties in alternating DAEP/NC Langmuir-Blodgett (LB) films and effects of incorporating the barium cations on pyroelectric behaviours have been investigated. The pyroelectric coefficient measured is found to be $58 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ at 300K. The dielectric properties have been measured and used to determine the figures of merit in thermal devices. Relative permittivity ϵ_r and dielectric loss values $\tan \delta$ of pyroelectric films (in the range of 1kHz—100kHz) are 2.34—1.96 and 0.08—0.04, respectively. The effects of different deposition and incorporated metal ions on pyroelectric properties are also discussed in this paper. It is indicated that the alternating IB films is promising in the field of pyroelectricity and pyroelectric infrared detector.

Keywords: LB films (ordered ultrathin organized molecular films), pyroelectric effects, dielectric characterization

PACC: 6818, 7770, 7790

*Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 19704004, 10274014) and by the Education Development Foundation by Shanghai City and the Education Commission of Shanghai City, by the Oversea Student Foundation of the Ministry of Education of China as well as the Opening Topic Supported by National Laboratory for Infrared Physics of Chinese Academy of Science.