

半花菁有序超薄膜热释电效应的产生机理^{*}

严 媚 马世红 刘丽英 王文澄

(复旦大学物理系三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

陈张海 刘普霖

(中国科学院红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

(1998 年 4 月 6 日收到)

利用 Langmuir-Blodgett 技术制备的半花菁有机分子超薄膜中存在电滞回线和热释电效应. 通过电荷积分法测量其热释电系数在室温下约为 $12 \mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. 利用偏振红外吸收光谱研究了有机超薄膜中半花菁分子取向结构随温度变化的关系. 讨论了热释电性产生的微观机理.

PACC: 7770; 0765G; 6817

1 引 言

热释电体是一种极性固体, 即使在没有外加电场或其他因素作用下, 也有非零的持久宏观极化强度 P_s , 温度变化时 P_s 的值发生变化, 这一现象称为热释电效应. 热释电体自从 1920 年被发现以来, 一直受到关注, 目前已成为红外探测器的主要材料^[1,2], 而欲使热释电探测器更灵敏, 则要求采用薄膜材料(最佳厚度约为 100 nm). 热释电体中存在一类自发极化强度可随外电场反向而反向的铁电体, 我们一般用是否能够观察到电滞回线来判断. 如果证实此材料具有铁电性, 则进一步说明它具有热释电性. 近代技术上应用的热释电晶体都是经过人工极化的铁电体, 例如 TGS 等, 由它们制成的薄膜最薄只能达到 600 nm, 即使用旋涂法和真空蒸发法也不能再进一步改善, 因此只有从单分子层水平来发现新的方法.

Langmuir-Blodgett(LB)技术是目前人们能制备的最紧密、缺陷最小的超分子薄膜技术^[3,4], 它能以单分子层的准确度来控制多层膜的结构、分子种类和取向. 如果材料本身是一极性分子, 经过 LB 制膜技术可以得到 Z 型膜, 使膜中极性分子的偶极矩有相同取向, 制得的薄膜就有一定的宏观极性, 即具有自发极化强度 P_s , 因此极性分子的 LB 膜可具有热释电性. 我们致力于有机分子 LB 膜的热释电性能的研究是因为 LB 膜极薄, 介电损耗小, 且容易大面积成型, 有希望在集成光电子器件中减少热容量, 将其制备成高灵敏度的热释电红外探测器.

本文研究一种有极性的有机材料(半花菁分子)LB 膜的热释电性能, 并观察到其电滞

^{*} 国家自然科学基金(批准号:19704004)和国家攀登计划资助的课题.

回线,从而证明它具有铁电性.同时,我们还用红外偏振光谱研究它的分子取向,由此来讨论热释电性与膜中分子取向之间的关系.

2 测量原理

2.1 红线性二向色性法

由于 LB 膜中分子偶极矩有一定取向,入射线偏振光束不同,入射角相应有不同的吸收,因此,可改变线偏振光的入射角,根据样品吸收值的变化来判断膜内分子基团的倾角.用线性二向色性实验来测定 LB 膜中分子平均取向,一般采用 Vandevyver 提出的模型作为其理论基础^[5].

在 LB 膜体系中建立直角坐标, oz 轴垂直于基片平面, oy 轴是 LB 膜提拉方向.入射光位于 zx 平面并与 z 轴夹角为 i ,其电场矢量分量分别垂直(TM)和平行(TE)于入射平面,测定 LB 膜对入射线偏振光(S 光和 P 光)在 $i=0^\circ$ 和 $i\neq 0^\circ$ 两种情况下的红外吸收值 $A_\perp$ 和 $A_\parallel$,则可求出膜中分子某固定振动模式所对应跃迁偶极矩的取向角,即与基片法线方向夹角 φ .LB 膜的光学性质用复介电张量 ϵ 表示,设其在建立的坐标系下虚部分量为 ϵ''_{xx} , ϵ''_{yy} , ϵ''_{zz} , 定义 $\alpha = A_\perp(i=0^\circ)/A_\parallel(i=0^\circ)$, 则有

$$2(\epsilon''_{yy} - \epsilon''_{xx})/(\epsilon''_{yy} + \epsilon''_{xx}) = 2(\alpha - 1)/(\alpha + 1) = -2 < \cos 2\omega >,$$

其中 ω 为分子跃迁偶极矩在基片上的投影与 x 轴夹角,测得 $A_\perp(i=0^\circ)$ 和 $A_\parallel(i=0^\circ)$ 后, $< \cos 2\omega >$ 可由上式求得.但我们的目的是求取向角 φ ,再利用 $A_\parallel(i=0^\circ)$ 和 $A_\parallel(i\neq 0^\circ)$ 的比值

$$\frac{A_\parallel(i\neq 0)}{A_\parallel(i=0)} = \frac{n_1 n_3 (n_1 + n_3)}{n_1 \cos \gamma + n_3 \cos i} \times \left(\frac{n_1^2 \sin^2 i}{n_2^4} \times \frac{\epsilon''_{zz}}{\epsilon''_{xx}} + \frac{\cos i \cos \gamma}{n_1 n_3} \right)$$

来求解,其中 γ 为折射角.由此得到 $\epsilon''_{zz}/\epsilon''_{xx}$, 最后根据 $< \text{ctg}^2 \varphi > = (\epsilon''_{zz}/\epsilon''_{xx}) < \cos^2 \omega >$ 求得 φ 角.

2.2 电荷积分法

测量热释电系数可采用电荷积分法^[6],其原理如下:当温度变化时,样品电极面上将出现热释电电荷 $\Delta Q = A(dP_s/dT)\Delta T = A p \Delta T$,其中 p 为热释电系数, A 为电极面积, P_s 为自发极化强度,故温度由 T_1 变到 T_2 时,电极上总的电荷变化为 $\int \Delta Q = A \int p dT = A[\Delta p]_{T_1} - A[\Delta p]_{T_2}$,利用有反馈电容 C 的运算放大器将电流放大,根据其输出电压 U_{sc} 与输入电流 I_s 的积分成正比 $U_{sc} \cong -(\int I_s dt)/C = -(A[\Delta p]_{T_1} - A[\Delta p]_{T_2})/C$,测量 U_{sc} 的值,再由 U_{sc} 对 T 的曲线的斜率求出热释电系数 p .

3 实 验

两亲性半花菁(DAEP)染料由本实验室合成,DAEP 分子由一个长羟基链和发色团构

成.将 DAEP 的 10^{-3} mol/L 的氯仿溶液铺展到 KSV-5000 型制膜系统的两个槽的亚相表面,所用亚相为二次蒸馏去离子水,温度控制在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,待氯仿溶剂充分挥发后,即可测量表面压力-面积(π -A)等温线,压膜速率控制在 $0.0015\text{ nm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.将半花菁分别沉积在导电玻璃和 ZnSe 基片表面,在制膜过程中表面压力稳定在 30 mN/m ,将 DAEP 分子以 3 mm/min 的速率向上沉积,重复多次则可制成 Z 型多层膜.由于电滞回线和热释电系数测量的样品是以 ITO 导电玻璃为基片,在它上面制备出 Z 型 LB 膜后,用真空蒸镀法制备上电极(金属 A1,厚度约为 80 nm ,面积为 177 mm^2),而用于测偏振红外光谱的样品基片是 ZnSe.

热释电系数的测量方法是电荷积分法,它对样品的要求和测电滞回线时一样.我们用温控仪对样品从 18 到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 匀速加热,并测得其热释电系数 p 随温度的变化.

用 Bio-Rad FTS185 型 FTIR 光谱仪来测量红外吸收光谱,所用样品膜按测试要求铺展在 ZnSe 基片上.自制的温控装置将 LB 膜加热后即可测得半花菁分子特定基因对应红外吸收峰的峰高和峰宽随温度变化情况,再在光谱仪上加偏振片,测得不同温度下 LB 膜对入射角 i 为 0° 和 45° 时 S 光和 P 光的偏振红外吸收光谱,并以此计算出膜中脂肪链和发色团的取向角 γ 随温度变化情况.

电滞回线的测量是在美国 RT66A 型标准铁电测试仪上进行,这是目前能最准确地反映电滞回线效应的仪器.它的基本原理是记录每次在样品上施加电压后产生的热释电电流,故消除了一般采用的 Sawyer-Tower 测量电路中标准电容对样品电容的影响,即可排除由于样品热效应或电阻率过小而出现的“伪电滞回线”,因而保证了实验结果的准确性.

4 结果与讨论

4.1 热释电效应

对比热释电材料的性能参数是品质因数 $F_D = p/(\epsilon_r \tan \delta)^{1/2}$,其中 p 为热释电系数(它与自发极化强度 P_s 有关,即 $p = dP_s/dT$), $\tan \delta$ 为材料的介电损耗, ϵ_r 为介电系数.本实验通过电荷积分法测得 66 个单分子层半花菁 LB 膜(厚度为 165 nm) 在室温下的热释电系数 p 为 $12\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$,这个值和 PVF₂ 相当($p = 30\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$),而且半花菁 LB 膜的 ϵ_r 值比 PVF₂ 小,故 p/ϵ_r 能和其他热释电材料达到相同的数量级,具有应用前景.

图 1 给出 LB 膜热释电系数与温度的关系,可见半花菁 LB 膜的热释电系数 p 随温

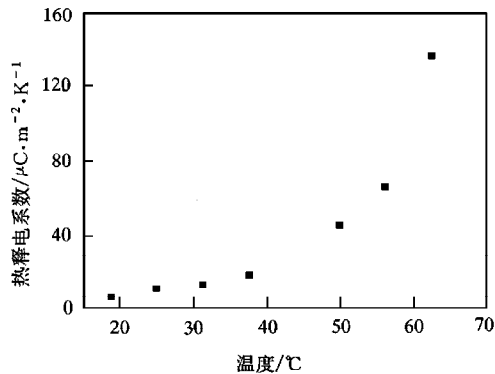


图 1 半花菁 LB 膜(66 层)的热释电系数与温度的关系

度升高呈上升趋势.由 Z 型 LB 膜的构成可知,极性分子规则的有序排列将使样品在宏观上显示出非零 P_s , 所以由 LB 技术制成的极性分子膜可具有较强的热释电性. 我们知道 LB 膜极化强度是靠每个分子自身偶极矩的矢量的热释电系数与温度的关系相加而成, $P_s = \sum_i \mathbf{P}_i / V = \sum_i q \mathbf{l}_i / V$, 如果控制成膜质量较高, 使分子电偶极矩方向与基片法线方向出现最大程度的重合, 同时采用强极性的分子半花菁作为制膜材料, 则对应 LB 膜的 P_s 值越大, 极化强度可能的改变值 ΔP 越大, 热释电系数越大, 所测得的 p 值较理想. 当温度升高时, 分子的热运动有利于扰乱材料中电偶极矩的有序取向, 使温度变化 ΔT 更易引起极化强度的改变, 因此热释电系数 p 随温度升高而增大.

4.2 红外线性二向色性法研究热释电效应的机理

图 2 给出波数分别为 2917、2852 和 1590 cm^{-1} 处所对应 CH_2 的反对称、对称模式和 $\text{C}=\text{C}$ 键的吸收值. 根据这些数据可计算出半花菁分子的脂肪链和发色团的倾角随温度

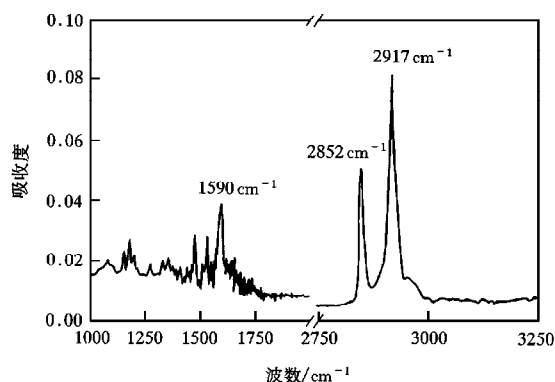


图 2 LB 膜中半花菁分子的 CH_2 反对称模式(2917 cm^{-1})和对称模式(2852 cm^{-1})以及 $\text{C}=\text{C}$ 键(1590 cm^{-1})的红外光谱图

变化关系. 我们近似认为 $\text{C}=\text{C}$ 键取向为发色团取向, 脂肪链取向由 CH_2 反对称和对称模式的跃迁偶极矩方向决定. 以 ϕ_a , ϕ_s 分别代表 CH_2 反对称伸缩振动 U_a 和对称伸缩振动 U_s 的振动偶极矩与 z 轴的夹角, ϕ_{CH_2} 代表长脂肪碳链与 z 轴的夹角, 因为分子的链轴相对于基片法线(z 轴)是单轴取向的, 而亚甲基(CH_2)反对称和对称伸缩振动的偶极矩与链轴夹角为 90° , 且相互垂直, 所以存在以下正交关系: $\cos^2 \phi_a + \cos^2 \phi_s + \cos^2 \phi_{\text{CH}_2} = 1$. 利用测量原理中所述的测量方法, 可分别计算 ϕ_a , ϕ_s , 这样就得到了脂肪链的取向角 ϕ_{CH_2} .

图 3(a)和(b)分别给出 CH_2 的对称和反对称模式在红外光谱中对应吸收峰的位置和吸收峰的半峰高宽随温度变化的曲线. 室温下它们对应的吸收波段在 2852 和 2917 cm^{-1} 处, 温度低于 50 $^\circ\text{C}$ 时, 吸收峰的位置只是随温度升高而略微变化, 但在 50—70 $^\circ\text{C}$ 之间陡然增加, 在 72 $^\circ\text{C}$ 时达到 2853 和 2924 cm^{-1} , 然后又缓慢趋向平稳, 说明温度升高时吸收峰存在向高频移动的过程, 同样, 半峰高宽随温度变化也有增大的趋势. 因为吸收峰的频率越高, 半峰高宽越大, 则对应的偶极矩跃迁能量越高, 故可认为升温使得分子热运动更剧烈, 导致各基团的构向无序性增强, 温度较高时分子内部基团排列很容易发生变化^[7].

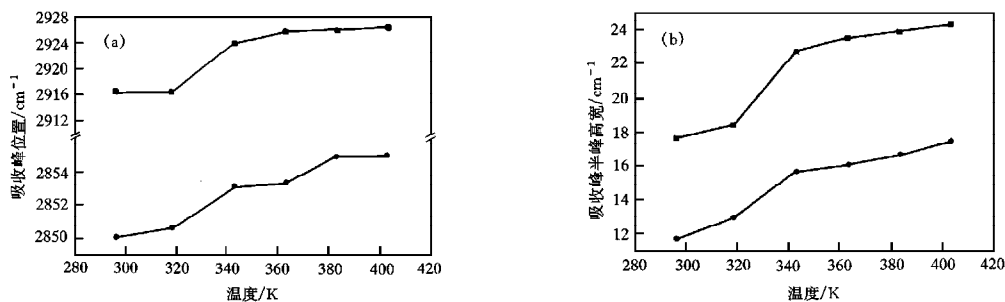


图3 LB膜中半花菁分子的CH₂反对称(■)和对称(●)模式在红外光谱中对应吸收峰的位置(a)和吸收峰的半峰高宽(b)随温度的关系

图4给出由红线性二向色性法测得的脂肪链倾角和发色团倾角随温度变化的曲线. 由图4可见, 在温度升高的过程中, 利用红线性二向色性法得到的发色团角度几乎没有变化, 而脂肪链倾角发生明显变化, 因此我们认为对半花菁分子而言, 发色团的倾角对材料的热电性无明显影响, 而脂肪链的倾角变化改变了膜中半花菁分子的体积, 在分子偶极矩总量保持不变的情况下, 体积的变化使得自发极化强度发生改变, 从而在一定程度上导致热释电系数 p 的变化.

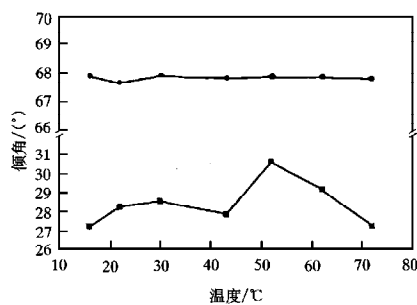


图4 LB膜中半花菁分子的长脂肪链(■)和发色团(●)取向角与温度的关系

综合上述两点讨论, 可以完整地分析出 LB

膜的热释电系数 p 随温度升高而增大的微观过程: 加热后, 膜内半花菁分子的构向无序性增强, 这就为分子中基团的变化创造了客观条件. 此时, 脂肪链的倾角首先发生改变, 虽然发色团取向变化不明显, 但还是影响了分子总体积的大小. 由公式 $P_s = \sum_i P_i / V$ 知, 体积变化直接导致自发极化强度 P_s 变化, 最终使得热释电系数 p 增大.

实验中还观察到半花菁 LB 膜的电滞回线. 为阻止样品被击穿, 我们逐渐增加 LB 膜样品上的最大偏置电压, 分别测得偏置电压 $U_{\max} = 0.1, 0.5, 1, 1.5$ 和 3 V 时对应的电滞回线. 结果发现: 当电压为 3 V 时, $P_s = 0.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 这个值虽然不大, 但它至少说明了半花菁 LB 膜有铁电性, 从而更加证明了其热释电性的存在. 有关半花菁 LB 膜铁电性还在进一步研究中, 其结果将另行报道.

5 结 论

以导电玻璃和 ZnSe 为基片, 将极性分子半花菁制备成 Z 型多层 LB 膜, 利用测出的电滞回线证明半花菁 LB 膜有铁电性, 从而说明它具有热释电性. 通过电荷积分法的测量, 推出室温下 66 个单分子层半花菁 LB 膜的热释电系数 p 为 $12 \mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. 根据偏

振 FTIR 透射光谱研究了几个主要基团的吸收峰位置和半峰高宽及跃迁偶极矩方向, 说明了温度越高, 膜内分子构向无序性程度越高, 使得脂肪链倾角更易变化, 引起体积改变, 最终导致 p 随温度升高而增大. _

衷心感谢中国科学院上海有机化学研究所聂崇实教授、上海硅酸盐研究所林盛卫教授、丁爱丽教授为本工作提供的测试条件. _

- [1] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Ortord University Press, London, 1977).
- [2] Fang Jun-xing, Ying Zhi-wen, *Physics of Dielectrics* (Science Press, Beijing, 1989)(in Chinese).
- [3] Shang Shi-xuan, *Experiment Techniques in Morden Physics (II)* (Advanced Education Press, Beijing, 1993)(in Chinese).
- [4] L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S. P. Palto *et al.*, *Thin Solid Films*, **284-285**(1996), 469.
- [5] M. Vandevyver, A. Burraud, R. Teixier, *J. Collid Interface Sci.*, **85**(1982), 571.
- [6] Li Yuan, Qin Zhi-kai, Zhou Zhi-gang, *Measurements of Piezoelectric and Ferroelectric Materials* (Science Press, Beijing, 1984)(in Chinese).
- [7] T. Kamata, J. Umemura, T. Takenaka *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 4092.

THE MECHANISM OF PYROELECTRIC EFFECT IN ULTRATHIN MOLECULAR ORGANIZED FILMS OF HEMICYANINE DYES*

YAN MEI MA SHI-HONG LIU LI-YING WANG WEN-CHENG

(State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

CHEN ZHANG-HAI LIU PU-LIN

(State Key Laboratory for Infrared Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083)
(Received 6 April 1998)

ABSTRACT

The ultrathin molecular organized films of hemicyanine dyes were prepared by langmuir-Blodgett technique. The films show ferroelectric hysteresis loop and pyroelectric effect. The pyroelectric coefficient measured by the method of integrated charges is $12\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ at 300 K, and the relationship between the orientaton of DAEP in the films and temperature was studied by polarized FTIR spectroscopy. The microscopic mechanism of pyroelectricity in the films was discussed.

PACC: 7770; 0765G; 6817

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19704004) and by the National Climbing Program of China.