

分子组装偶氮苯衍生物 Langmuir-Blodgett 膜热释电性能的研究*

杨 钧¹⁾ 江 雷²⁾ 王 融¹⁾ 汤大新¹⁾

董玺娟¹⁾ 王 卉¹⁾ 李铁津²⁾

(吉林大学原子与分子物理研究所¹⁾, 化学系²⁾, 吉林, 长春, 130023)

张宝文 曹 怡

(中国科学院北京感光化学研究所, 北京, 100012)

摘要: 利用 Langmuir-Blodgett 方法对偶氮苯衍生物进行了极性分子组装. 测得了静态和动态热释电活性和频率响应. 30 个单分子层 LB 膜的热释电系数在室温下达到 $7 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$. 利用 FTIR 线性二向色性光谱研究了分子轴和几个主要的极性极团的跃迁矩方向和分子在 LB 膜中的结构. 讨论了这种极化取向对热释电活性的影响.

关键词: 热释电, LB 膜, FTIR 光谱.

引言

近几年, 用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术制造的膜材料受到了极大的关注^[1], 许多研究成果已显示, LB 膜在微电子、非线性光学、光电传感及生物领域应用前景十分广泛^[2]. LB 膜具有热质低、介电损耗小、电矩可控、光谱响应宽、灵敏度高、响应时间短、不需致冷、噪声小、容易大面积成型等特点. Blinov 和 Smith^[3,4]等人报道了 X, Z 型 LB 膜的热电和压电性质, Roberts^[5]等人报道了 Y 型 LB 膜的热释电性能. 目前 99 个单分子层 LB 膜的热释电系数可达 $6.5 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ [4].

本文报道一种新的双嗜性长链偶氮苯衍生物 (AD) LB 膜的极性构造和它的热释电性能及频率响应. 用 FTIR 线性二向色性光谱数据计算了脂链和极性基团的平均分子偶极矩取向, 并讨论了取向极化对热释电性能的影响.

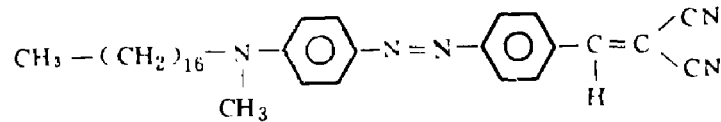
本文 1991 年 11 月 30 日收到, 修改稿 1992 年 3 月 16 日收到.

*国家自然科学基金资助项目.

1 实验

1.1 样品的制备

本工作所用的样品的分子结构式是:



其合成细节将另文发表. 样品以 10^{-3} mol/l 浓度溶解在氯仿中, 然后被铺展在标准拉膜机的纯水亚相上, 膜压保持在 25 mN/m. 以 Z 型方式在 CaF_2 和镀金膜的玻璃载片上分别沉积了 30 层和 100 层 LB 膜. 上电极镀好后, 在电极上蒸镀金黑膜作为吸收材料.

1.2 热释电测试方法与装置

本实验采用静态和动态两种方法进行热释电活性测试. 在静态技术中样品等速加热, 速度一般为 $1 \sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$. 热释电电流利用美国 Keithley 公司的 642 静电仪和兰宝石远离头 (Romoter) 进行测试.

在动态方法中, 使用一个可调节的黑体源, 一个可变频率的斩波器和一个 9503-SC 型锁相放大器. 实验基本上不受环境热扰动的影响, 斩波器的频率变化范围为 $2 \sim 100$ Hz.

1.3 FTIR 线性二向色性光谱测量

用美国 Nicolet 公司的 5DX FTIR 光谱仪测量吸收光谱. 用 PE 公司的 ZnSe 光栅型偏振器测试偏振光谱. 自制了一个允许样品和参比衬底可同时定位并任意改变入射角度的样品支撑架. 分子取向计算是在 1280 计算机和 AST386 计算机上进行的.

2 结果与讨论

2.1 分子的极性构造与热释电效应

热释电系数为 $P = dP_s/dT$ ($\mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$), 其中 P_s 为自发极化强度. 极化束缚电荷 $Q = PdT$. 通常 P 与温度 T 有关, 一般认为在 5°C 内其变化较小^[4], 则可得 $Q = P\Delta T$, 这里 T 的变化较小.

在通常的 Y 型 LB 膜中 (见图 1(b)), 相邻分子的偶极矩相消, 所以 $P_s = 0$, 没有自发极化. 而在 ABABY 型交替膜中由于 A 层和 B 层偶极矩不同, 因而不能相消, 只能矢量相加而得到非零 P_s 和垂直于膜面的极轴. X 和 Z 型 (见图 1(a)、(c)) LB 膜也显示非零 P_s , 它是靠每个分子自身偶极矩的矢量相加而成的. 我们知道极化强度等于 $\sum_i \vec{P}_i/V$, 其中 \vec{P}_i 是第 i 个偶极矩, V 是体积. \vec{P}_i 在法向方向分量大, 则 \vec{P}_s 大; 而 $\vec{P}_i = q\vec{l}_i$, $\sum_i \vec{l}_i$ 在法向上分量大, 则 \vec{P}_s 大; q 量大, \vec{P}_s 也大. 因此, 只要 $d\vec{P}_s/dT$ 随 \vec{P}_s 增大而增大 (在热释电二级过程中这是成立的), $\sum_i \vec{l}_i$ 和 q 的增大会导致 \vec{P}_s 增大而使热释电系数增大. AD 材料的 LB 膜单位体积内的极化电荷密度通常大于一般的硬脂酸氨基类 ABAB 交替膜的单位体电荷密度, 而且 \vec{P}_i 方向趋于一致 (见图 1(d)), \vec{l}_i 可靠拉膜条件来调整. 基于这些考虑, 我们以 Z 型方式构造了强极性单质 LB 膜. 对这种 LB 膜进行热释电测试后, 发现效果很好. 在静态方法中, 热释电系数由公式:

$$i = PAdT / dt \tag{1}$$

计算得到. i 是热释电电流, A 是上下电极共同覆盖的面积, dT / dt 是温度随时间的变化率, 这里取 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

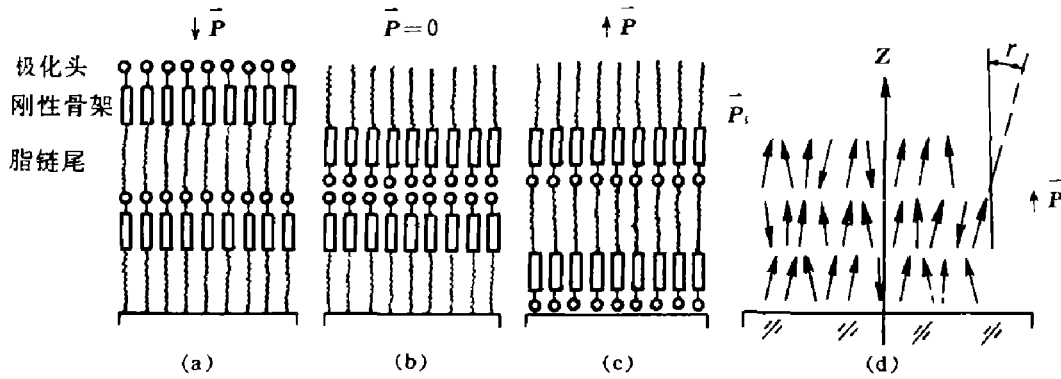


图 1 双嗜性 AD 复合分子 LB 膜的 X, Y, Z 型多层排列与极化方向示意图

(a) X 型, (b) Y 型, (c) Z 型, (d) 极化示意图

Fig. 1 LB films of amphiphilic molecules of an azobenzene compound arranged in multilayers of the X, Y and Z types

图 2 给出了利用静态方法测得的 30 层和 100 层 AD LB 膜的热释电系数随温度的变化关系. 由于 \bar{P}_i 是单位体积的偶极矩, 而且碳氢柔韧链是这体积的一部分, 但对 \bar{P}_i 没有实际贡献, 因此极性头和刚性骨架的 \bar{P}_i 大小和方向对提高热释电系数是相当重要的. 图 2 显示 30 层样品在 20°C 时 P 达到 $7.0 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$, 而 100 层样品在 20°C 时 P 达到 $19 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$.

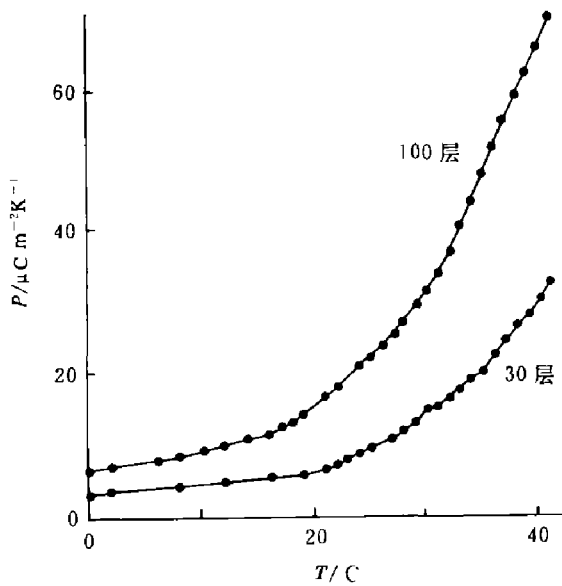


图 2 AD LB 膜的热释电系数与温度的关系 (静态)
Fig. 2 Pyroelectric coefficient P vs. absolute temperature for Z type LB films of azobenzene derivative with different monolayers

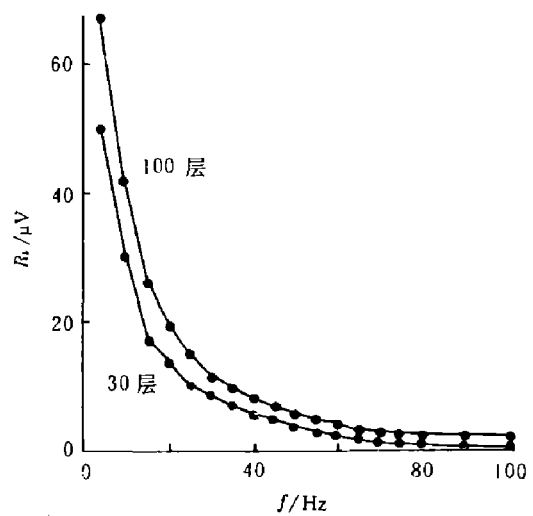


图 3 AD LB 膜的热释电电压的频率响应 (动态)
Fig. 3 Pyroelectric voltage responsivity vs. chopping frequency for azobenzene derivative LB films

在动态方法中我们得到了热释电电压对频率的变化关系(见图3). 动态响应关系^[9]:

$$|P| = \frac{2\sqrt{2} V_m \epsilon_0 \epsilon_r (\omega_0 K \rho C)^{1/2}}{W \eta_B N d}, \quad (2)$$

式(2)中, V_m 为热释电电压, ϵ_r 为相对介电常数, ω_0 为频率, K 为热导, ρ 为密度, C 为热容, η_B 为比辐射率, W 为单位面积入射辐射功率, N 为 LB 膜单分子层的层数, d 为每个单分子层的厚度.

利用 X 光衍射结果得到 d ($d = 3.3 \text{ nm}$), K , ρ , C 利用前人结果, $\eta_B = 0.8$, 我们计算了 100 层 LB 膜的 $P(V_m)$, 在 5 Hz 时, $P = 23 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$; 在 80 Hz 时, $P = 6.8 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$; 此时样品的温度为 28°C , 可以发现, 静态结果偏低. 按照 Blackburn 和 Wrights^[7] 的分析, 略加修正, 可以发现动态和静态的结果是相符合的. 我们得到这个材料的热释电系数在 30°C 时同 PVF_2 相比 ($P = 30 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$)^[5] 已相差不多. 而 ϵ_r 则比 PVF_2 要小. P/ϵ_r 是热释电材料的优选参数. 这意味着热释电响应已同 PVF_2 达到同一水平.

2.2 分子取向的确定

由于分子是以人工的极化方式固定在膜中的, 那么偶极矩的取向将直接影响极化率以至热释电效应. 我们利用线性二向色性红外光谱测试计算了分子的脂链和几个重要的跃迁矩的方向与膜法向的夹角. 图 4 给出了 30 层 LB 膜的线性红外二向色性光谱.

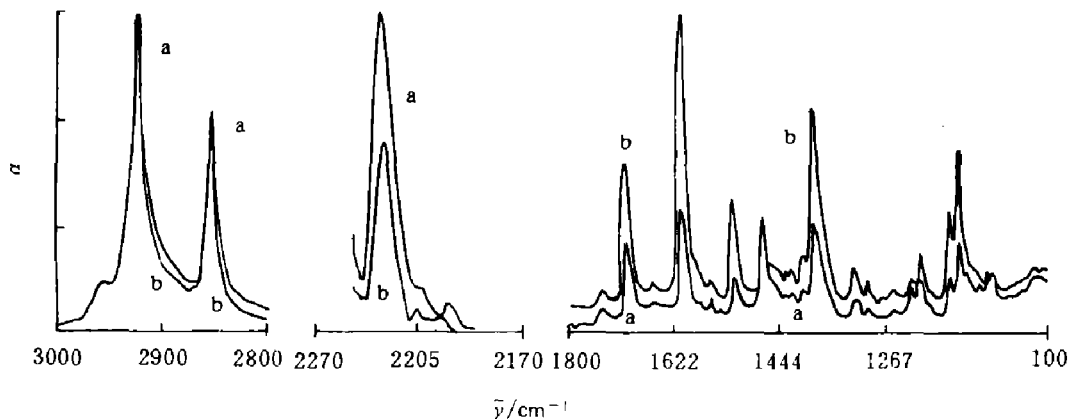


图 4 30 层 CaF_2 基底上 AD 膜的线性二向色性红外光谱
(a) $\vec{E} \parallel \vec{L}$ 0° 入射, ($\vec{E}'(0^\circ)$); (b) $\vec{E} \parallel \vec{L}$ 60° 入射, ($\vec{E}'(60^\circ)$)

Fig. 4 FTIR linear dichroic spectra of azobenzene derivative LB films

图 4 中 $\vec{E}'(0^\circ)$ 的光谱是入射红外辐射的电场方向平行与 AD 膜的提拉方向 \vec{L} , 并且波矢 \vec{k} 垂直于膜平面入射, 即 $\vec{k} \perp \vec{N}$, (\vec{N} 为膜法向矢量), 而 $\vec{E}'(60^\circ)$ 是同样的入射电场方向, 但入射波矢与膜平面成 60° 角时测得的光谱, 即 \vec{k} 与 \vec{N} 成 60° 角. 从光谱中可以看到非常明显的二向色性行为. CH_2 反对称和对称伸缩以及 CH_2 的反对称变角振动都显示 $I'(0^\circ) > I'(60^\circ)$, 而几乎所有与极性集团有关的吸收模式都显示 $I'(0^\circ) < I'(60^\circ)$. 利用这些光谱数据, 我们可以计算出各跃迁矩与法向的夹角. 具体的理论和推导见文献 [8]. 计算公式为:

$$\beta(i) = \frac{I'(i \neq 0)}{I'(i = 0)} = \frac{n_s(1 + n_s)}{\cos r + n_s \cos i} \left[\frac{2}{\langle \tan^2 \varphi \rangle} \frac{\sin^2 i}{n_f^2} + \frac{\cos i \cos r}{n_s} \right] \quad (3)$$

式 (3) 中 n_s 、 n_f 、 r 、 i 和 φ 分别是衬底折射率、膜折射率 (本文近似为 1.5)、折射角、入射角和分子轴与法线的夹角. 利用菲涅尔公式把 r 角换算成 i 角. 表 1 给出了几个重要的跃迁矩取向计算结果.

表 1 几个典型的跃迁矩分子取向

Table 1 Orientation angle of the azobenzene derivative compounds (ABDC) LB film

$f(\text{cm}^{-1})$	带模式	跃迁矩取向角($^\circ$)	脂链取向角($^\circ$)
2918	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	64.6	35.5
2850	$\nu_s(\text{CH}_2)$	67.0	35.5
2222	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	36.0	
1601	ν (偶氮苯)	30.5	
1518	ν (偶氮苯)	30.2	
1468	$\delta(\text{CH}_2)$	54.6	35.4
1222	$\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$	72.1	
1142	ν (苯-N)	28.6	

在计算脂链取向时, 我们分别用 CH_2 的对称与反对称吸收带及余弦定理计算了主链取向, 对在 1468 cm^{-1} 的 CH_2 剪式振动吸收带可以直接利用式 (3) 计算获得分子轴与法向角 $\theta = 90^\circ - \varphi$. 两者的平均值为主链的取向. 极性头的取向显示极化取向是较好的. 正是这种极化构造导致了好的热释电效应.

根据这些取向结果, 我们可以得到分子在衬底上排列的基本构型 (见图 5). 由图 5 可以看出极性和刚性部分的取向是较好的. 示意的电偶极矩方向和法线仅成 37° 角左右.

我们知道, 对一般的有机材料, 热释电机理一般是二级过程, 这意味着热致压电和热膨胀是热释电的主要起因. 图 5 所示的是将分子以固定的极化方式固化在膜中, 其 \vec{P}_s 的方向可以在一定范围内人工调整, 因此可以选择 \vec{P}_s 最适当的方向. 另外这种分子具有较强的极性集团, 前期的工作已证实一定条件下, 有相当的聚集效应产生, 对倾斜 40° 左右的相互紧密排列的分子, 有可能在分子之间产生附加偶极矩, 使热释电性能增强. 这是一个非常有意义的问题, 我们将在下一步的工作中仔细讨论.

参考文献

- 1 Gerhard Wegner. *Adv. Matter.*, 1991, 3(1): 8
- 2 Harald F et al. *Adv. Matter.*, 1991, 3(1): 10

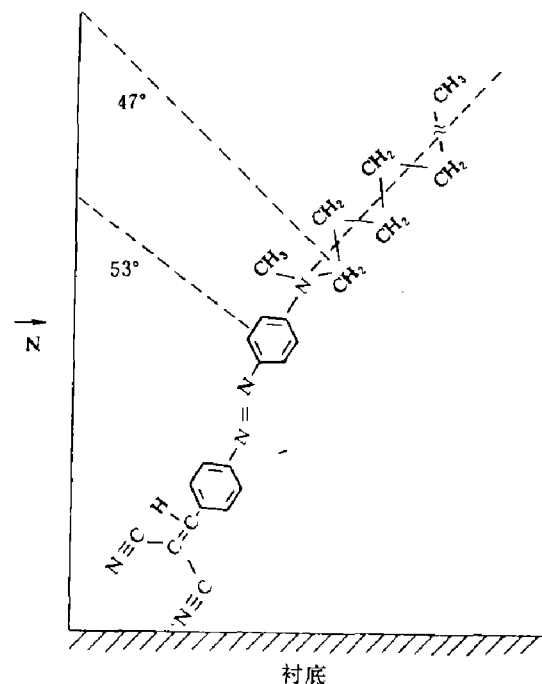


图 5 LB 膜中 AD 分子的结构示意图
Fig. 5 Hypothetical molecular structure of azobenzene derivative in LB films

- 3 Blinov L M et al. *Thin Solid Films*, 1984, **120**: 161
- 4 Smith G W. *Thin Solid Films*, 1987, **151**: 9
- 5 Roberts G G et al. *Thin Solid Films*, 1989, **180**: 211
- 6 Liu Z F et al. *Nature*, 1990, **347**, 658
- 7 Blackburn H et al. *Infrared Phys.*, 1970, **10**: 191
- 8 Richard J et al. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**: 2428
- 9 Christie P et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1986, **19**: L167

PYROELECTRIC STUDY OF MOLECULAR ORGANIZED AZOBENZENE DERIVATIVE LANGMUIR-BLODGETT FILMS*

Yang Jun¹⁾, Jiang Lei²⁾, Wang Rong¹⁾, Tang Daxin¹⁾,
Dong Xijuan¹⁾, Wang Hui¹⁾, Li Tiejin²⁾

¹⁾*Institute of Atomic and Molecular Physics*, ²⁾*Department of Chemistry, Jilin University,*
Changchun, Jilin 130023, China)

Zhang Baowen, Cao Yi

(Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Azobenzene derivative was organized as Z-type polar films at molecular level by using Langmuir-Blodgett method. The static and dynamic pyroelectric activities and frequency response were measured. The pyroelectric coefficient of 30-monolayer LB film at room temperature is about $7 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$. The orientation of fatty chain and transitions moment of several main polar groups and the molecular structure were studied by using FTIR linear dichroic spectra data. The effect of orientation on pyroelectric activity is discussed.

Key words: pyroelectric, Langmuir-Blodgett films, FTIR spectra.

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China.