

酞菁铟薄膜的折射率及吸收特性

唐晓东 陈启婴 顾冬红 千福熹

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 通过真空镀膜法在单晶硅片上制备了酞菁铟(InPc)薄膜,在波长扫描和入射角可变全自动椭圆偏振光谱仪上研究了 InPc 薄膜的椭圆偏振光谱,发现 InPc 薄膜在 600~800 nm 波长范围内有较大的吸收并分析了其电子结构。

关键词 酞菁铟,薄膜,椭圆偏振光谱

1 引言

作为一种具有优异热学、化学稳定性的重要光学材料,酞菁染料(Pcs)的研究近来引起了广泛的注意。它们独特的光学及半导体特性,显示出作为有机光导体^[1]、气体传感器^[2]、超晶格^[3]和新型光电器件^[4]的良好前景。由于在可见至近红外区域有较大的吸收,酞菁染料已用来作为非线性光学材料^[5]、光存储材料^[6]等。然而,对 Pcs 的了解远未充分,目前对其结构等基本性质仍不断有报道^[7]。

为了比较同类化合物薄膜或不同方法制备的同种化合物薄膜的光学光谱,用物理参量来描述其光学性质显得非常重要。无损、灵敏的椭圆偏振光谱法(简称椭圆法)的发展使得上述研究成为现实,它不仅能测量介电函数的色散关系,而且能测量薄膜的光学常数。为了探索在气体传感器上的应用,椭圆法已用来研究不同金属取代(Ni、Cu 和 Zn)的四磺酸酞菁卟啉胶薄膜的复介电函数^[8]。就作者所知,至今尚无有关 InPc 薄膜椭圆偏振光谱的报道。对于测量有吸收的介质,光学常数和膜厚会出现不唯一的现象,采用多入射角、多波长的椭圆偏振测量法可以避免这种情况。本文中,利用可变入射角、波长扫描和同步旋转起偏器、检偏器的全自动椭圆偏振光谱仪^[9],研究了真空制备 InPc 薄膜的复介电函数、复折射率和吸收光谱,并对吸收光谱的成因作了分析。

2 实验

椭圆偏振光谱测量所用的样品是通过 PVD 法,在真空(2.7×10^{-3} Pa)下,将 InPc 制备在单晶硅片上,制备过程中基片保持室温(20 °C)。酞菁的分子结构示于图 1,其中 M 为金属取代原子,R 为取代基,InPc 的金属取代原子为铟,无取代基。该染料按照文献[10]所述方法合成,由中国科学院感光化学研究所沈淑引副研究员提供。

室温下进行的椭圆偏光谱测量是在一种新型全自动椭圆偏光谱仪上完成的。该椭圆偏仪采用可变入射角及波长扫描,同步旋转起偏器和检偏器。本文的椭圆偏光谱在 500~800 nm 波长范围内包含 51 个等距测量波长,入射角分别为 65°,70°和 75°。该椭圆偏仪的测量原理及实验过程可见文献[11]。

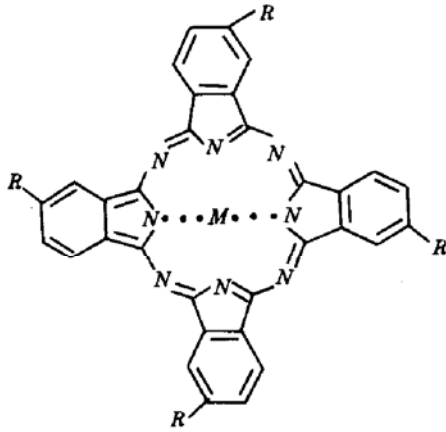


Fig. 1 Molecular structure of phthalocyanine compounds

M: substitute metallic ion; R: substitute derivative

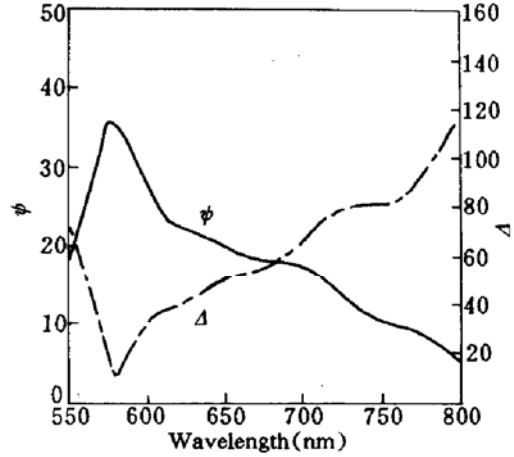


Fig. 2 Ellipsometric parameters ψ and Δ of a 490.25 nm thick InPc thin film as a function of wavelength

3 结果和讨论

椭圆偏振仪测量斜入射于样品的偏振光反射后的偏振态变化。测量的物理量是复反射率 ρ , 定义为

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\psi e^{i\Delta} \quad (1)$$

其中, R_p 和 R_s 分别为偏振取向平行(p)和垂直(s)于入射平面的斜入射光的复振幅反射系数, $\tan\psi$ 和 Δ 是复振幅反射系数比值的幅值和位相。 ψ 和 Δ 即通常所称的椭圆偏角, 更详细的椭圆偏光谱法描述可参阅文献[10], 利用三相模型(空气-薄膜-基片), 从标准的数值计算方法可以得到薄膜的厚度, InPc 薄膜的厚度可以计算得到为 490.25 nm。

本文的测量中, 由光电倍增管信号的振幅和位相可以将 ρ 用 $\tan\psi$ 和 $\cos\Delta$ 来表述。然而, 通常唯象的表述采用 ψ 和 Δ , 本文也将采用这种表述方法。图 2 给出了椭圆偏参量 ψ 和 Δ 随波长的变化。

在可见光区域, InPc 薄膜复介电函数 $\epsilon(\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2)$ 的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 的光谱见图 3。

椭圆偏光谱测量的一个优点是能同时获得复介电函数的实部和虚部, 也能获得复折射率 $N(N = n + ik)$ 随波长的变化。图 4 显示了在可见光区域 InPc 薄膜复折射率 N 的实部 n 及虚部 k 的数值。

薄膜的光学性质常以复折射率 N 及复介电函数 ϵ 表征。 N 和 ϵ 的关系满足以下方程

$$N = \epsilon^{1/2} \quad (2)$$

复折射率的实部通常与色散有关, 而虚部可以用来衡量电磁波在介质中的损耗。介电函数和折射率的实部与虚部可以通过下述方程相联系

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (4)$$

InPc 薄膜在波长 632.8 nm 及不同入射角 θ (65°, 70° 和 75°) 下测得的一些物理量值列于表 1, 以供参考。可以看出, 这些不同入射角下的测量值非常一致。

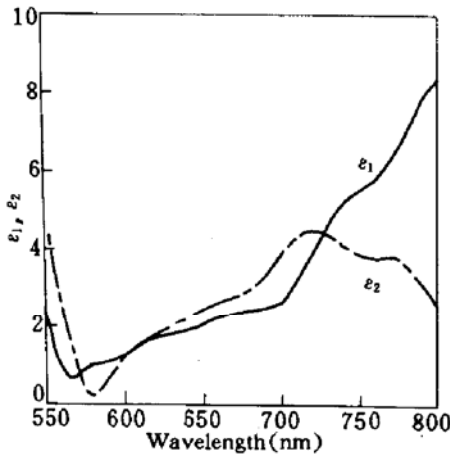


Fig. 3 Real part ϵ_1 and imaginary part ϵ_2 of the dielectric function of an InPc film in the visible range

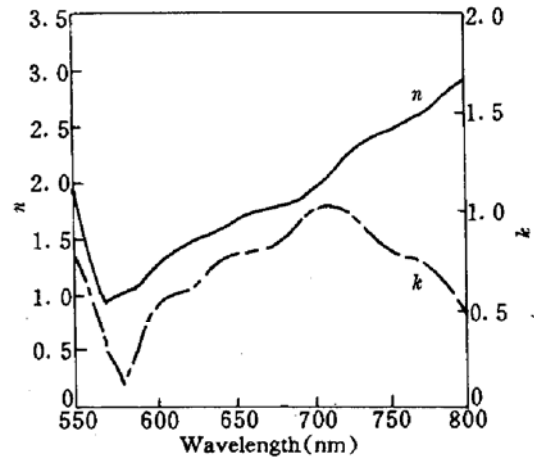


Fig. 4 Real part n and imaginary part k of the complex refractive index of an InPc film in the visible range

Table 1 Values of some physical parameters of InPc films at the wavelength of 632.8 nm measured at different incidence angles θ (65°, 70° and 75°)

θ (deg)	ϵ_1	ϵ_2	n	k	$\alpha (\times 10^5 \text{ cm}^{-1})$
65	1.811	2.004	1.502	0.6672	1.3250
70	1.825	2.008	1.506	0.6665	1.3235
75	1.828	2.024	1.509	0.6705	1.3316

从 ϵ 的数值可以按下述关系获得 InPc 薄膜的吸收系数:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{2\pi\epsilon_2}{\lambda n} \quad (5)$$

其中, λ 是波长。InPc 薄膜的吸收系数 α 随波长的变化示于图 5。

酞菁化合物在可见光及紫外区域显示出一系列的电子跃迁。虽然对酞菁分子轨道已有一些详细的理论计算, 本文的描述将按照 Gouterman 等人提出的方法^[12]。Gouterman 的四轨道模型基于顶部两个占据的分子轨道 (a_{2u} , a_{1u}) 和简并的、最低空轨道 (e_g), 建立了能够较好描述可见及紫外光谱的能态分布。图 6 给出了酞菁化合物能级结构的示意图。对于酞菁, 最初两个容许的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 带 (Q 和 B 带) 来源于从 a_{1u} 和 a_{2u} 至相同 e_g 轨道的跃迁。按能量增加的顺序, 酞菁化合物吸收光谱中的吸收带依次标记为 Q 、 B 、 N 、 L 和 C 带。酞菁化合物 Q 带位于可见光区域的 600 ~ 800 nm, B 带位于近紫外区域的 300 ~ 400 nm。 Q 和 B 均是包含碳和氮原子的大环 π 系统的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

迄今酞菁化合物的许多重要应用都是基于它们在 600~750 nm 区域独特的光谱性质。本文将局限于讨论其 Q 带。对于固态酞菁薄膜, 已知其固态通常有两种晶型: α 型和 β 型。 α 型可以通过制膜时基片保持较低温度而获得, β 型可以通过制膜时基片处于较高温度而获得或对 α 型薄膜进行热处理。这两种形态的晶格中包含了倾斜排列的酞菁分子叠堆, 其中 β 型的环间相互作用大于 α 型。室温条件下制备的 InPc 薄膜主要是 α 型。图 5 显示了典型的 α 型的 Q 带吸收: 最大

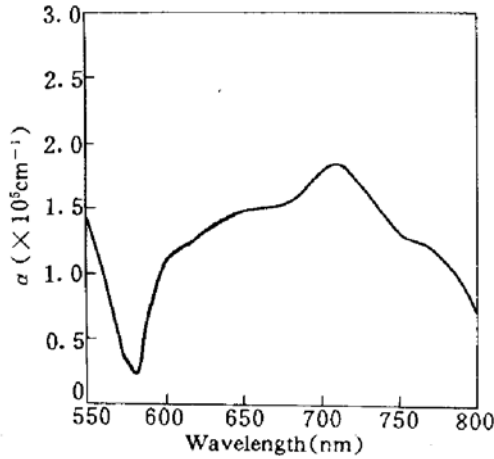


Fig. 5 Absorption spectrum of an InPc film in visible range

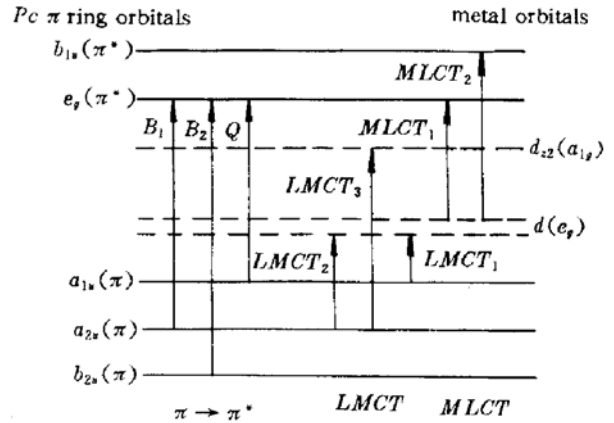


Fig. 6 Schematic representation of the energy levels in a typical phthalocyanine, showing the origin of the various LMCT, MLCT, Q and B bands

峰在 710 nm 左右,该处吸收系数的极大值为 $1.8402 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,在较宽的区域中吸收系数具有相同的数量级(在 10^5 cm^{-1} 尺度)。固态酞菁化合物宽广的 Q 带与溶液中尖锐的 Q 带相差很大,这些光谱效应起源于相临酞菁环强烈的激子耦合,光谱展宽程度与相临酞菁环的耦合程度密切相关。耦合所引起的光谱性质决定于几个因素,诸如:环间距、重叠位置、环取向角、取代基大小及跃迁带的消光系数等。Q 和 B 带跃迁也许还会受到其它带的影响,通常标记为金属至配位体的电荷转移带(简称为 MLCT)或配位体至金属的电荷转移带(简称为 LMCT)及其相互混合。这些电荷转移带的能量取决于酞菁分子中心金属的自旋及氧化状态。图 6 也示意给出了酞菁分子中可能存在的金属至配位体和配位体至金属的电荷转移过程。一旦电荷转移和配位体中心跃迁重叠,光谱更加复杂。

4 结 论

在单晶硅片上制备了酞菁铜(InPc)薄膜,并且在波长扫描和入射角可变全自动椭圆偏振光谱仪上研究了 InPc 薄膜的光学性质,获得了在 550~800 nm 波长范围薄膜的复介电函数和光学常数。结果发现 InPc 薄膜的 Q 带具有较大的吸收,并且与溶液中情形相比,由于激子耦合而呈现较宽的吸收带,展宽程度与相临酞菁环的耦合程度密切相关,电荷转移带使 InPc 薄膜的光谱特点复杂化。

致谢 作者感谢中国科学院感光化学研究所沈淑引副研究员提供了本研究所用的酞菁染料,同时感谢复旦大学物理系陈良尧教授、苏毅博士在椭圆偏振光谱测试中给予的帮助。

参 考 文 献

- 1 F. R. Fan, L. R. Faulkner. Photovoltaic effects of metalfree and zinc phthalocyanines I. dark electrical properties of rectifying cells. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**:3334~3340
- 2 P. S. Vukusic, J. R. Sambles. Cobalt phthalocyanine as a basis for the optical sensing of nitrogen dioxide using surface plasmon resonance, *Thin Solid Films*, 1992, **221**(1/2):311~317
- 3 Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta *et al.*. Direct observation of an organic superlattice structure. *Phys. Rev.*

- Lett.*, 1993, 71(13):2098~2101
- 4 K. Yamamoto, S. Egusa, M. Sugiuchi *et al.*. Photogeneration mechanism of charged carriers in copper phthalocyanine thin films. *Solid-State Commun.*, 1993, 85(1):5~10
 - 5 James S. Shirk, Richard G. S. Pong, F. J. Bartoli *et al.*. Optical limiter using a lead phthalocyanine. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63(14):1880~1882
 - 6 顾冬红, 陈启婴, 舒菊坪 等. 一种酞菁薄膜的光存储特性. 中国激光, 1994, A21(1):66~68
 - 7 Joseph W. Perry, Kamjou Mansour, Seth R. Marder *et al.*. Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines. *Opt. Lett.*, 1994, 19(9):625~627
 - 8 J. Martensson, H. Arwin. Optical characterization of thin films of some phthalocyanines by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 1991, 205(2):252~257
 - 9 Liang-Yao Chen, Xing-Wei Feng, Yi Su *et al.*. Design of scanning ellipsometer by synchronous rotation of the polarizer and analyzer. *Appl. Opt.*, 1994, 33(7):1299~1305
 - 10 R. M. A. Azzam, N. M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland, Amsterdam. 1977
 - 11 C. C. Leznoff, S. M. Marcuccio, S. Greenberg *et al.*. Binuclear clamshell metallophthalocyanines. *Canadian J. Chem.*, 1985, 63:623
 - 12 M. Gouterman. in *The Porphyrins*. Vol. III, Part A., Physical Chemistry, eds. D. Dolphin, Academic Press, New York, 1978. 1~165

Refractive Index and Absorption of an Indium Phthalocyanine Thin Film

Tang Xiaodong Chen Qiying Gu Donghong Gan Fuxi

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800*)

Abstract A thin film of indium phthalocyanine (InPc) was obtained by vacuum deposition on single-crystal silicon. The ellipsometric spectra of the InPc thin film have been investigated on a scanning ellipsometer with the analyser and polarizer rotating synchronously. It is revealed that there is a comparatively large absorption in the wavelength range of 600~800 nm. The spectrum is explained with its energy levels structure.

Key words indium phthalocyanine, thin film, ellipsometric spectrum