

偶氮染料掺杂高分子薄膜的光学常数*

王光斌* * 李 晶 侯立松 干福熹

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 在单晶硅片上,以旋涂(Spin-Coating)法制备了推-拉型偶氮染料掺杂高分子(PMMA)薄膜,其中二甲基氨基 $[N(CH_3)_2]$ 作为推电子基团,羧基(COOH)作为拉电子基团。利用椭圆偏振光谱和吸收光谱,研究了薄膜的复折射率、复介电函数和吸收系数,分析了影响薄膜电子光谱的因素。结果表明,该薄膜在 400~ 600 nm 波长范围内,存在强而宽的吸收,并发现染料分子的聚集状态对其吸收光谱有较大的影响。

关键词 偶氮染料,高分子薄膜,椭圆偏振光谱,吸收光谱

1 引 言

近年来,偶氮染料掺杂高分子薄膜材料的非线性光学性质及其在全息光存储、光信息存储和光计算等方面的应用已经引起了广泛关注^[1~6]。具有推-拉型结构的偶氮染料,由于推电子和拉电子基团的作用,使其偶氮键成为一种有效的电子通道,染料分子在电场作用下的电子(电荷)转移倾向明显、有较低的($\pi-\pi^*$)电子激发态能量。因而,这类材料的非线性光学和全息光存储、光信息存储成为偶氮苯类材料研究的重点^[7~9]。

光学参数是描写物质和电磁波相互作用的重要物理量,薄膜材料的光学常数(折射率、吸收系数等)是薄膜设计、制备和应用所必须的重要参数。然而,到目前为止对于偶氮染料类薄膜材料的光学常数研究报道较少。

本文在单晶硅片上,以旋涂(Spin-Coating)法制备了偶氮染料掺杂高分子薄膜。利用椭圆偏振光谱和吸收光谱,研究了薄膜的复折射率、复介电函数和吸收系数等物理参数,并分析了影响薄膜电子光谱的因素。

2 实 验

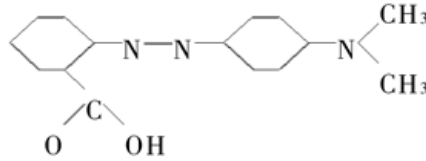
2.1 薄膜材料制备

选用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为掺杂材料,采用的偶氮染料是二甲基氨基偶氮苯邻羧酸,属于推-拉型结构的偶氮染料,其中羧基(COOH)作为拉电子基团,二甲基氨基 $[N(CH_3)_2]$ 作为推电子基团。分子结构如下

* 中国博士后科学基金和中国科学院上海光机所所长基金资助课题。

* * 现通信地址:上海大学理学院化学系,上海 201800。

收稿日期:1998-11-23;收到修改稿日期:1998-12-30



将偶氮染料和高分子化合物(PMMA)的混合物溶解于分析纯的三氯甲烷(CHCl_3)中,超声波振荡 1 h 至完全溶解,分别用孔径为 $0.55 \mu\text{m}$ 和 $0.22 \mu\text{m}$ 的过滤器过滤,滤液用作涂膜溶液,用匀胶机(GKF-121 型,天津产)成膜。基片为直径 30 mm,厚度 0.5 mm 的单晶硅片。所得薄膜在室温条件下置于暗处自然干燥(24 h)。

2.2 光谱测定

室温下,用美国 J. A. Woollam 公司生产的 M-44 型全自动椭圆偏振光谱仪对膜片进行了测量,测量波长范围是 400~600 nm。26 个测量波长,入射角为 75° 。本实验使用仪器的椭圆偏振参量振幅(ψ)和位相(Δ)的测量精确度分别为 $\pm 0.015^\circ$ 和 $\pm 0.08^\circ$ 。

室温下,利用正入射光束,在 Perkin-Elmer Lambda 9UV/VIS/NIR 光谱仪上测定了偶氮染料溶液的吸收光谱,以无水乙醇作为溶剂。

3 结果与讨论

椭圆偏振光法是利用入射线偏振光经过薄膜材料时,其 S 分量和 P 分量的相位发生不同变化,因而反射光一般为椭圆偏振光,通过检偏技术测量反射光光强和位相的变化,实现对薄膜材料光学参数的测量。

椭圆偏振光谱测量的优点是对薄膜材料无破坏性,且测量灵敏度高,尤其是可以同时计算获得复介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 及复折射率的实部 n 和虚部 k 的数值。详细的椭圆偏振光谱原理和方法可参阅文献[10, 11]。

本文利用三相模型(空气-薄膜-基片)方法,以标准的数值计算方法得到了薄膜的电学常数(复介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2)和光学常数(复折射率的实部 n 和虚部 k)的数值。

图 1 是薄膜的复介电函数 ϵ 的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 随波长的变化图。从图 1 可以看出,随着波长的变长,复介电函数的虚部 ϵ_2 增大,且在 485 nm 附近出现极大值 2.11。与之相似的是复介电函数的实部 ϵ_1 的变化趋势亦随波长的变长而增大,在 560 nm 附近达到极大值 4.17。

图 2 给出了薄膜的复折射率 N 的实部 n 和虚部 k 随波长的变化。 k 值随着波长的变长而增大,在 485 nm 附近出现极大值(0.587)。同样, n 值也随着波长的变长而增大,在 560 nm 附近达到极大值(2.07)。Holtslag 等的研究表明,较高的 n 值有利于光盘记录材料的记录性能^[12]。

薄膜的电学和光学性质,可以用复介电函数和复折射率来说明,并且二者存在以下联系

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = N^2 = (n + ik)^2$$

复折射率的实部与色散有关,而其虚部可以衡量电磁波在介质中的损耗。复折射率与复介电函数的实部与虚部之间满足如下方程

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \epsilon_2 = 2nk$$

偶氮化合物在紫外和可见光区域存在着强的吸收谱带,归属于分子内 $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,即苯环的 B 带和 K 带和偶氮基团的 K 带。其中在可见区的吸收峰归属于偶氮基团的电子跃迁(K 带)^[13]。目前偶氮类化合物的光学和电学性质研究,均以它们在可见区的光谱特性

为基础。

可以从复介电函数和复折射率换算出薄膜的吸收系数,以了解薄膜的光谱吸收特性

$$\alpha = 4\pi k \lambda^{-1} = 2\pi \epsilon_2 \lambda^{-1} n^{-1}$$

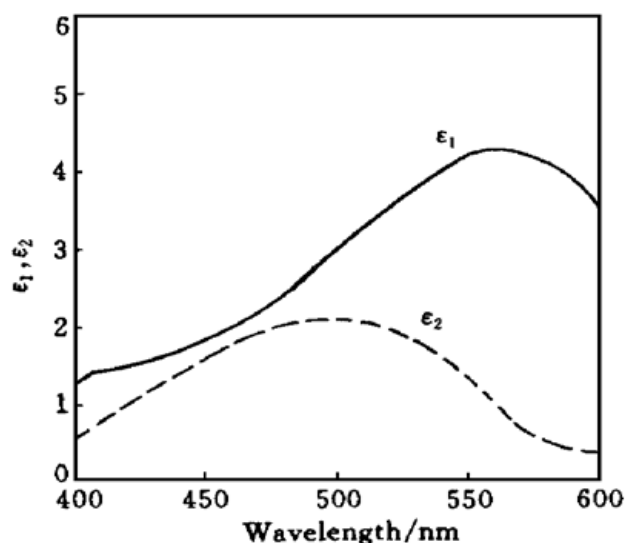


图 1 薄膜的复介电函数 ϵ 随波长变化图

Fig. 1 Real part ϵ_1 and imaginary part ϵ_2 of the complex dielectric function of the azo dye-doped PMMA film as a function of wavelength

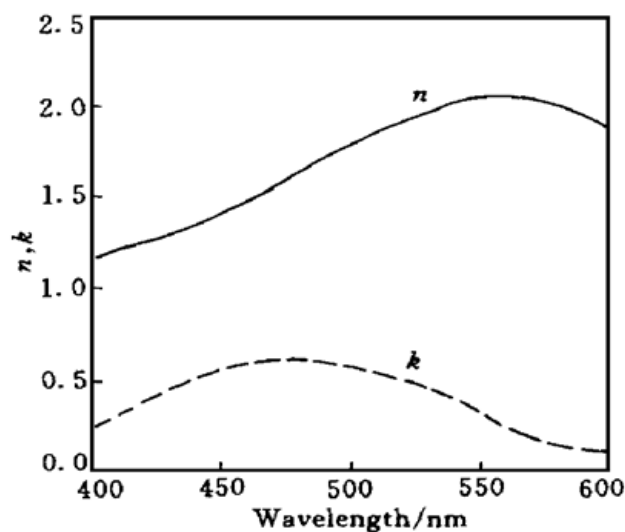


图 2 薄膜的复折射率 N 随波长变化图

Fig. 2 Real part n and imaginary part k of the complex refractive index of the azo dye-doped PMMA film as a function of wavelength

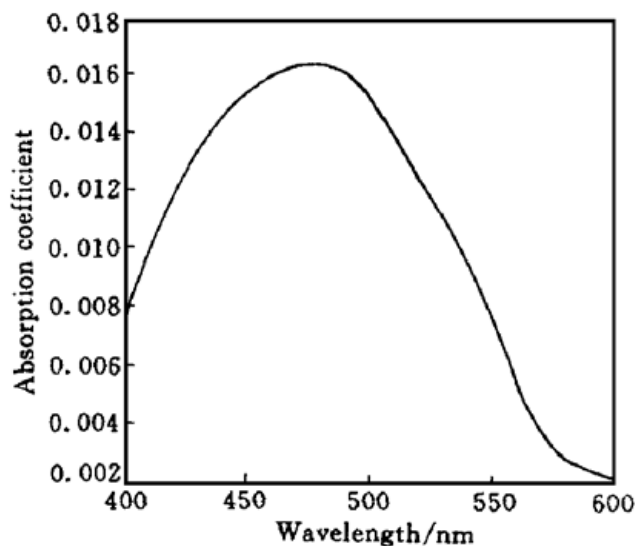


图 3 薄膜的吸收系数随波长的变化

Fig. 3 Absorption spectrum of the azo dye-doped PMMA film in the visible range

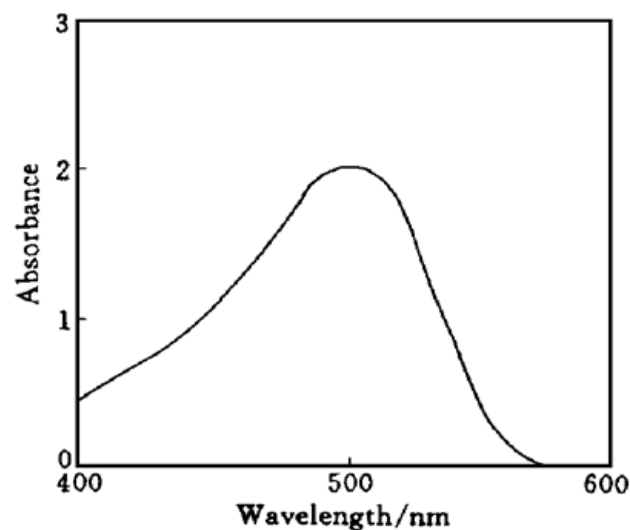


图 4 偶氮染料溶液的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectrum of the azo dye solution

图 3 给出了薄膜的吸收系数随波长的变化,很明显,该薄膜在 400~ 550 nm 波长范围内有强的吸收,并且在较宽的波长区域内,即在 410~ 540 nm 范围内,薄膜的吸收系数值处于相同的数量级,说明薄膜在较宽的范围内有强的光谱响应,这有利于提高材料的光记录性能。该偶氮染料薄膜在可见区具有强的光谱吸收,可作为与 Ar^+ 激光器(514.5 nm)相匹配的光盘记录材料。

图 4 给出了本实验所用偶氮染料在无水乙醇中的吸收光谱(浓度为 1.0×10^{-4} mol/L), 其最大吸收峰位于 500 nm, 摩尔吸光系数值为 1.99×10^4 L · mol⁻¹ · cm⁻¹, 说明该染料在 400~550 nm 区域有强的光谱吸收。

将薄膜与溶液的吸收带相比较, 可以发现两者在位置和峰形上存在差异, 其差异程度取决于分子的聚集状态, 即与分子内取代基的空间效应、电子效应、分子间范德华作用力、分子的取向、分子偶极距的大小、分子内基团间相互作用等因素有关。同一种染料在不同的介质中显示出不同的吸收光谱, 说明该染料分子的电子状态对环境比较敏感。

偶氮染料是一类具有一定共轭程度的化合物, 它们的基本结构特征(骨架)决定了它们的主要吸收峰的范围(最大吸收峰在可见区内)。一般地, 共轭程度越大, 分子的基态与第一激发态之间的能级差就越小, 其吸收峰发生红移^[13]。

偶氮染料的第二结构特征(苯环上的取代基)对吸收峰的位置具有一定影响。取代基的电子效应(诱导效应和共轭效应)影响分子中电子云密度分布, 使分子的基态与激发态之间的能级差发生变化, 其吸收峰发生移动。

将推、拉电子基团引入到偶氮分子的苯环上, 使偶氮分子的电子结构发生较大变化。拉电子基团(羧基- COOH)引入到苯环分子中, 产生诱导效应和共轭效应, 使苯环电子云密度向羧基移动, 且环上各碳原子电子云密度分布不均, 分子产生极性。

另外, 推电子基团(甲胺基- N(CH₃)₂)引入到苯环中, 产生 *p*- π 共轭作用, 即甲胺基中的氮原子含有未成键的电子, 它具有推电子性质, 使电子移向苯环, 同样使苯环分子中各碳原子电子云密度分布不均, 分子产生偶极。

因此, 无论是拉电子基团或推电子基团, 当它与共轭体系相连, 都导致大 π 键电子云流动性增大, 使偶氮键成为一种有效的电子通道, 分子中 π - π^* 跃迁的能级差减小, 电子容易受光的激发。通过在偶氮染料分子中引入不同种类的取代基, 调节化合物分子结构, 将有利于提高该类材料的光学性能。

致谢 作者感谢中国科学院上海技术物理研究所的何力研究员和巫艳助理研究员在椭圆偏光测量中给予的帮助。

参 考 文 献

- 1 T. V. Jomov, B. Vanwonderghem, A. S. Dvornikov *et al.*. Degenerated four-wave mixing in azo-dye-doped polymer films. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1991, **8**(7): 1477~ 1482
- 2 A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis. Novel organic ROM materials for optical 3D memory devices. *Opt. Comm.*, 1997, **136**(1, 2): 1~ 6
- 3 H. Aoki, K. Ishikawa, H. Takezoe *et al.*. Photoinduced destruction of polar structure in dye-pendant polymers studied by second-harmonic generation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**(1A): 168~ 174
- 4 H. Bach, K. Anderle, T. Fuhrmann *et al.*. Biphoton-induced refractive index change in 4-amino-4-nitroazobenzene/polycarbonate. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(10): 4135~ 4140
- 5 V. P. Pham, G. Manivannan, R. A. Lessard *et al.*. New azo-dye-doped polymer systems as dynamic holographic recording media. *Appl. Phys.*, 1995, **A60**(3): 239~ 242
- 6 J. J. A. Couture. Polarization holographic characterization of organic azo dyes/PVA films for real time applications. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(20): 2858~ 2866
- 7 Wang Guangbin, Hou Lisong, Gan Fuxi. Preparation and optical characterization of push-pull azo dye-doped poly(methylmethacrylate) thin film as optical recording media. *Proc. SPIE*, 1998, **3562**: 51~ 55
- 8 A. G. Chen, D. J. Brady. Real-time holography in azo-dye-doped liquid crystals. *Opt. Lett.*, 1992, **17**

(6): 441~ 443

- 9 S. B. Kippelen, N. Peyghambarian, S. R. Lyon *et al.*. Dual-grating formation through photorefractivity and photoisomerization in azo-dye-doped polymers. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(1): 68~ 70
- 10 G. E. Jellison, Jr.. The calculation of thin film parameters from spectroscopic ellipsometry data. *Thin Solid Films*, 1996, **290**(1): 40~ 45
- 11 R. M. A. Azzam, N. M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light*. New York: North-Holland, 1977. 101~ 110
- 12 A. H. M. Holtslag, E. F. Mccord, G. H. W. Buning. Recording mechanism of overcoated metallized dye layers on polycarbonate substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(2B): 484~ 493
- 13 Luo Qingyao, Deng Yanzhuo, Cai Ruxiu *et al.*. *Spectrophotometric Analysis*. Beijing: Science Press, 1992. 23~ 35

Determination of the Optical Parameters of an Azo Dye-doped Polymer Thin Film

Wang Guangbin Li Jing Hou Lisong Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract An azo dye-doped polymer thin film was made by a spin-coating method on single-crystal silicon substrates. The complex dielectric function and optical parameters of the film have been measured with a rotating-analysis spectroellipsometer and an absorption spectrometer. The results show that the film has a strong and broad absorption in the wavelength region of 400~ 600 nm, and the aggregation state of the dye molecules has a greater influence on the absorption spectrum.

Key words azo dye, polymer film, spectroellipsometry, absorption spectra

【编者的话】

本刊加入《中国学术期刊(光盘版)》和《中国期刊网》的声明

为适应我国信息化建设需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和《中国期刊网》。作者著作权使用费与本刊稿酬一次性付给。如作者不同意将文章编入该数据库,请在来稿时声明,本刊将作适当处理。