

文章编号: 0258-702X(2002)03-0239-04

新型可溶性亚酞菁旋涂薄膜的光学常数

王 阳, 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提要 通过旋涂法在单晶硅片上制备了一种新型可溶性亚酞菁(三新戊氧基溴硼亚酞菁)薄膜。利用全自动椭圆偏振光谱仪研究了该薄膜的椭圆偏振光谱, 测量了其复折射率、复介电函数和吸收系数, 并对其吸收谱的成因作了分析。

关键词 可溶性亚酞菁染料, 旋涂薄膜, 椭圆偏振光谱, 复折射率, 复介电函数, 吸收系数

中图分类号 O 484.4+1 文献标识码 A

Optical Constants of a New Soluble Subphthalocyanine Spin-coated Thin Film

WANG Yang, GAN Fu-xi

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

Abstract A new soluble subphthalocyanine (bromoboron trineopentoxy-subphthalocyanine) thin film was prepared by spin-coating on a single-crystal silicon substrate. The ellipsometric spectra of this film were investigated with an improved automatic ellipsometer. The complex refractive index, dielectric functions and absorption coefficient of this film in the 300 ~ 800 nm wavelength region were given. The spectra were explained and discussed as well.

Key words soluble subphthalocyanine compound, spin-coated thin film, ellipsometric spectrum, complex refractive index, dielectric functions, absorption coefficient

1 引 言

亚酞菁是近年来最受关注的酞菁类化合物之一, 它和酞菁一样具有较高的化学和热稳定性以及较大的共轭体系和丰富的 π 电子, 可望在信息光子学技术中获得重要应用^[1]。

亚酞菁比酞菁少一个异吡咯单位, 由三个互连而成, 为离域的 14π 电子共轭体系(酞菁是离域的 18π 电子体系), 其中心原子是硼, 轴向配位体一般为卤素或烷氧基衍生物。其特有的非中心对称锥形芳香杂环结构使它具有优于一般平面分子(如酞菁)和线形分子的非线性光学特性; 其最大吸收波长较现用光盘染料花菁和酞菁更短, 是短波长高密度光存储介质的有力竞争者。研究表明, 亚酞菁不仅具有大的二阶光学非线性, 其三阶非线性极化率 χ^3 更可达相应酞菁的四倍^[2]。此外, 亚酞菁薄膜还具有优

于某些酞菁薄膜的光存储性能, 可以在更低的记录能量下, 获得更高的反射率对比度^[3]。

光学参数是描述光与物质相互作用的重要物理量, 薄膜材料的光学常数(复折射率、吸收系数等)是薄膜设计和应用中所必须的重要参数。然而, 到目前为止对亚酞菁薄膜光学常数的报道非常少见。而且由于亚酞菁在一般有机溶剂中的溶解性很差, 难以通过旋涂技术直接获得高质量的纯染料薄膜, 目前文献中有关亚酞菁的报道一般局限于稀溶液、真空蒸镀膜以及高分子掺杂薄膜上。

本文在单晶硅片上, 以旋涂法制备了一种新型可溶性亚酞菁(三新戊氧基溴硼亚酞菁)薄膜, 并利用改进型全自动椭圆偏振光谱仪研究了其光学性质, 报道了亚酞菁旋涂薄膜的复折射率、复介电函数和吸收系数, 并对其吸收光谱的成因作了分析。这些结论对进一步理解其物化性质和开发薄膜器件

收稿日期 2000-12-22; 收到修改稿日期 2001-03-21

基金项目 国家自然科学基金重点项目(批准号 59832060)资助课题。

作者简介 王阳(1972—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事光电子材料与器件的研究。E-mail: yw-ywang@163.net

(如 DVD-R)具有重要意义。

2 实 验

2.1 薄膜材料制备

三新戊氧基溴硼亚酞菁(BTNP-SubPc)的分子结构如图1所示,由三个相同的新戊氧基取代异吡啉单位组成,轴向有一溴原子与中心原子硼相连。该染料是首次被合成^[4],由华东理工大学精细化工研究所提供。

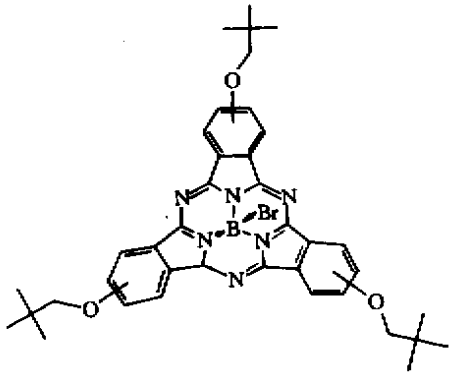


图1 三新戊氧基溴硼亚酞菁(BTNP-SubPc)的分子结构

Fig.1 Molecular structure of bromoboron trineopentoxy-subphthalocyanine(BTNP-SubPc)

将亚酞菁染料溶解于分析纯的无水乙醇中,超声波振荡至完全溶解,先后用孔径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 和 $0.22\ \mu\text{m}$ 的过滤器(Millex-SR,GS,Millipore)过滤,滤液用作涂膜溶液。将此溶液滴加在干净的单晶硅片(直径 $30\ \text{mm}$,厚度 $0.2\ \text{mm}$)上,控制合适的转速和时间,在GKF-121型匀胶机上旋涂成膜。制膜在室温(20°C)下进行,环境相对湿度 40% 。

2.2 光谱测量

室温下进行的椭圆偏振光谱测量在一种改进型全自动椭圆偏振光谱仪(RAP-I型,复旦大学)^[5]上完成,其实验装置见图2。采用同步旋转检偏器和起偏器(速率之比为 $2:1$)的测量方式一次自动完成AC信号测量。低功率He-Ne激光器用于样品的准直,准直度优于 0.01° 。椭圆参数 ψ 和 Δ 的测量精度分别为 0.01° 和 0.02° ;光学常数精度($550\ \text{nm}$,Al)优于 0.5% ,膜厚准确度(SiO_2/Si , $40\ \text{nm}$)小于 $1\ \text{nm}$ 。实验中测量波段为 $300\sim 800\ \text{nm}$,入射角分别为 60° , 65° 和 70° 。薄膜的光学参数(厚度和光学常数等)由测得的椭圆参数利用美国SCI公司设计的Film Wizard[®]软件拟合计算得到。

室温下,利用正入射光束,在Perkin-Elmer Lamda 9 UV/VIS/NIR光谱仪上测量了三新戊氧基亚酞菁染料溶液的吸收光谱,以无水乙醇作为溶剂。

3 结果和讨论

3.1 亚酞菁薄膜的光学常数

椭圆偏振通过检测斜入射于样品的偏振光经反射后偏振态的变化来实现对薄膜材料光学参数的测量。椭圆偏振测量的优点是对材料无破坏性、测量灵敏度高以及可以同时获得复折射率和复介电函数的数值等^[5]。

薄膜的光学性质一般用复介电函数 $\epsilon(\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2)$ 和复折射率 $N(N = n - ik)$ 来表征。 n 和 k 即通常所说的折射率和消光系数。 ϵ 和 N 满足以下方程^[6]

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

复介电函数和复折射率的实部和虚部可以通过下述方程相联系^[6]

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

它们的实部(ϵ_1 和 n)通常与色散有关,而虚部(ϵ_2 和 k)可以用来衡量电磁波在介质中的损耗。图3和图4分别给出了BTNP-SubPc旋涂薄膜在 $300\sim 800\ \text{nm}$ 波段复折射率和复介电函数的实部和虚部;经计算得到膜厚为 $44.8\ \text{nm}$ 。

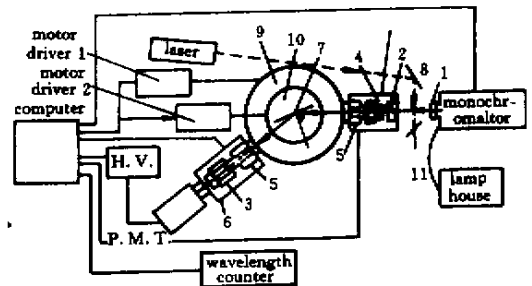


图2 RAP-I型椭圆偏振光谱仪的装置图

1:准直透镜;2:固定起偏器;3:A:旋转检偏和起偏器;5:步进马达;6:遮光盒;7:样品;8:反射镜;9,10:旋转台;11:光纤

Fig.2 Experimental set-up of RAP-I type of ellipsometer

1: light-collimating lens; 2: fixed polarizer; 3 A: rotating analyser and polarizer; 5: stepping motors; 6: light-shielding boxes; 7: sample; 8: mirrors; 9, 10: rotating table; 11: optical fiber

由图3和图4可见,随着波长增加,介电函数和折射率的虚部 ϵ_2 和 k 先是逐渐减小到最小值,然后逐渐增大,在 $580\ \text{nm}$ 附近出现极大值,分别为 1.4 和 0.38 ;实部 ϵ_1 和 n 具有相似的变化趋势,分别在

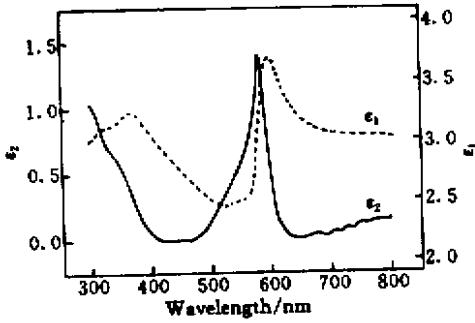


图 3 BTNP-SubPc 旋涂薄膜的复介电函数

Fig.3 Real part ϵ_1 and imaginary part ϵ_2 of the dielectric function of BTNP-SubPc spin-coated thin film

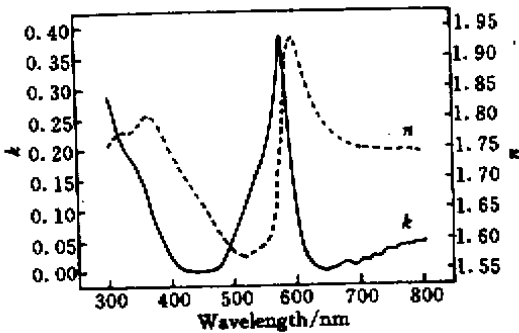


图 4 BTNP-SubPc 旋涂薄膜的复折射率

Fig.4 Refractive index n and extinction coefficient k of BTNP-SubPc spin-coated thin film

595 nm 附近达到极大值 3.7 和 1.93。BTNP-SubPc 旋涂薄膜在 630 ~ 650 nm 波段(DVD 的工作波长范围)的消光系数 k 很小(< 0.01)而折射率 n 较大(约 1.8),非常适于用作 DVD-R 的存储介质。研究表明,具有较大 n 值和较小 k 值的记录介质有利于获得较高的初始反射率和调制度^[3]。

薄膜的吸收系数 α 可以通过下式从光学常数或介电函数得到^[6]

$$\alpha = 4\pi k / \lambda = 2\pi \epsilon_2 / \lambda n \quad (3)$$

BTNP-SubPc 旋涂薄膜的吸收系数随波长的变化示于图 5 图 6 给出了 BTNP-SubPc 无水乙醇溶液的吸收光谱。

BTNP-SubPc 旋涂薄膜的吸收系数 α 在 300 ~ 800nm 区域具有相同的数量级(在 10^4 cm^{-1} 尺度),和以前我们所研究的 MPc 相比^[7],要明显小一些。这种薄膜的吸收带下降边(580 ~ 640 nm)非常陡峭,适于用作 DVD-R 的记录介质。

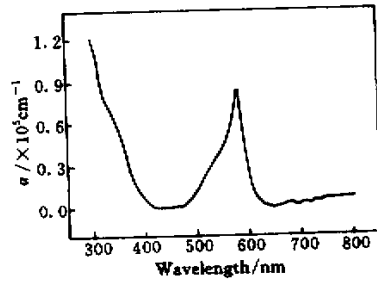


图 5 BTNP-SubPc 旋涂薄膜的吸收系数

Fig.5 Absorption coefficient of BTNP-SubPc spin-coated thin film as a function of wavelength

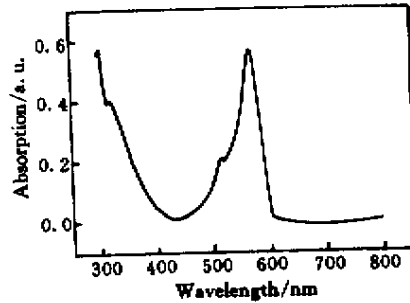


图 6 BTNP-SubPc 染料乙醇溶液的吸收光谱

Fig.6 Absorption spectrum of BTNP-SubPc dye in absolute ethanol

3.2 讨论

SubPc 的 UV-VIS 光谱研究表明,其吸收谱包含在紫外区和可见光区的两个强吸收带,和金属酞菁(MPc)很相似,只不过有蓝移,这与其共轭环数减小有关。一般情况下,分子的共轭程度越小,其基态与第一激发态之间的能级差就越大,吸收峰发生蓝移。BTNP-SubPc 的吸收谱(图 5)显示了它在 450 ~ 600 nm 区域的宽广吸收带。BTNP-SubPc 固态薄膜的吸收光谱和溶液中的相比,吸收峰略有红移(约 10 nm),但展宽效应不明显。这些光谱效应起源于相临共轭大环强烈的激子耦合,耦合(聚集)程度取决于多种因素,如环间距,重叠位置,环取向角,取代基, Van der Waals 力及跃迁带的消光系数等^[8]。根据分子激子理论中的 Davydov 规则,聚集体从基态到激发态允许的电偶极矩跃迁数等于聚集体所含的分子数,可以认为聚集程度越大,允许跃迁越多,吸收谱带越宽。BTNP-SubPc 薄膜的光谱展宽程度不如具有相同大环取代基(新戊氧基)的 MPc 薄膜^[9]的大,轴向配位体的空间位阻在一定程度上阻止了分子间聚集现象的发生。薄膜吸收峰的红移是溶剂效应消失、分子间相互作用(比如聚集)增强导致的

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量降低的结果。与真空蒸发的三硝基取代溴亚酞菁(BTN-SubPc)薄膜^[3]相比,BTNP-SubPc 旋涂薄膜的吸收谱红移要更小一些,除了制备方法不同带来的差异外,大环取代基空间效应(位阻效应)和电子效应(诱导效应和共轭效应)的差异所导致的分子聚集状态和能级状态的不同变化影响了吸收峰的位置。将 BTNP-SubPc 薄膜和 BTN-SubPc 薄膜的吸收带相比较,可以发现两者在位置和峰形上存在较大差异。这种光谱效应表明,亚酞菁染料的大环取代基对其吸收特性具有强烈的影响;与此同时,吸收光谱对中心原子上的轴向配位原子并不十分敏感,仅仅改变轴向配位体只会对其吸收峰位置产生很小的影响^[10]。

SubPc 的吸收谱中显示出一系列的电子跃迁。其在可见光区和紫外区的两个主要吸收带(Q 带和 B 带)分别来源于大环 π 系统的最初两个允许的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,其在 Q 带上升边的肩峰可能和振动跃迁有关。Diaz-Garcia 等建立了一个包括基态和三个激发态(与谱中的 Q, B 带和肩峰对应)的唯像四能级模型,可较好拟合非线性数据^[2]。然而由于 SubPc 分子的具体电子结构至今仍不清楚,很难精确描述其吸收带。和 MPc 中金属至配位体或配位体至金属的电荷转移(MLCT 或 LMCT)^[8]类似,SubPc 的中心原子也可能和其配位体间发生电荷转移。转移带的能量取决于中心原子的自旋及氧化状态。一旦电荷转移和配位体中心跃迁重叠,会对 Q 和 B 带跃迁产生影响,使光谱更加复杂。

4 结 论

通过旋涂法在单晶硅片上制备了一种新型可溶性亚酞菁(三新戊氧基溴亚酞菁, BTNP-SubPc)薄膜,在改进型全自动椭圆偏振光谱仪上研究了该薄膜的光学性质,获得了亚酞菁旋涂薄膜的复折射率、复介电函数和吸收系数。结果表明,通过引入新戊氧基,大大改善了亚酞菁染料在有机溶剂中的溶解性,使得利用工艺简单的旋涂技术制备高质量薄膜

成为可能,为亚酞菁薄膜器件的实用化奠定了基础。BTNP-SubPc 旋涂薄膜具有陡峭的 Q 带下降边,在 630 ~ 650 nm 波段有合适的光学常数(n 值较大和 k 值较小),非常适于用作 DVD-R 的存储介质。BTNP-SubPc 薄膜的吸收谱中显示出一系列的电子跃迁,染料分子的结构特征对其吸收光谱有较大的影响,通过调节化合物分子结构(如引入不同种类的取代基)可改善该类材料的光学性能。

致谢 感谢华东理工大学田禾教授和涂海洋博士提供了本研究所用的亚酞菁染料。

参 考 文 献

- 1 Wang Yang, Gu Donghong, Gan Fuxi. Subphthalocyanine: a new photonics material for information technology [J]. *Physics* (物理), 2000, **29**(8) : 491 ~ 494 (in Chinese)
- 2 M. A. Diaz-Garcia, F. Agullo-Lopez, A. Sastre *et al.*. Third harmonic generation spectroscopy of boron subphthalocyanine [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(41) : 14988 ~ 14991
- 3 Yang Wang, Donghong Gu, Fuxi Gan. Spectral and optical properties of a new subphthalocyanine dye as a potential optical recording material [C]. *SPIE*, 2000, **4085** : 154 ~ 157
- 4 Tu Haiyang, Tian He. Synthesis and spectral properties of subphthalocyanines [J]. *Chinese J. Appl. Chem.* (应用化学), 2000, **17**(2) : 174 ~ 176 (in Chinese)
- 5 Liangyao Chen, Xingwei Feng, Yi Su *et al.*. Design of scanning ellipsometer by synchronous rotation of the polarizer and analyzer [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(7) : 1299 ~ 1305
- 6 Huang Kun, Han Ruqi. Solid State Physics [M]. Beijing : High Education Press, 1994. 437 ~ 462 (in Chinese)
- 7 Chen Qiyang. Phthalocyanine Thin Films and Optical Storage Devices, Shanghai : Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 1996. 60 ~ 75 (in Chinese)
- 8 C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (editors). Phthalocyanines : Properties and Applications [M]. Cambridge : VCH, 1989. 139 ~ 257
- 9 Yin Jinlong, Gu Donghong, Tang Fulong *et al.*. Comparison of two types of phthalocyanine thin films [C]. *SPIE*, 1998, **3562** : 174 ~ 178
- 10 M. K. Engel, J. Yao, H. Maki *et al.*. Synthesis, structural characterization and optical properties of several boron subphthalocyanines and a boron β -isoidigo complex [C]. *Report Kawamura Inst. Chem. Res.*, 1997. 53 ~ 65