

文章编号: 0258-7025(2004)09-1091-04

偶氮金属镍薄膜的折射率和吸收特性研究

耿永友, 顾冬红, 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 偶氮金属镍($\text{Ni}(\text{azo})_2$)是一类具有很大潜力的可录光盘存储介质。为了准确地获取一种偶氮金属镍薄膜的光学常数,用旋涂法(Spin-coating)在单晶硅片上制备了 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 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 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 薄膜的椭圆偏振光谱。采用逼近算法获得了 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 薄膜在可见光范围内的复折射率、复介电函数、吸收系数和薄膜厚度。分析了 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 薄膜可见吸收光谱的形成机理。结果表明在波长 650 nm 处薄膜的折射率为 2.19,吸收常数为 0.023,具有良好的吸收和反射特性,显示出作为高密度数字多用光盘(DVD-R)记录介质的良好应用前景。

关键词 薄膜物理学;薄膜光学常数;椭圆偏振光谱;偶氮金属镍螯合物

中图分类号 O 484 文献标识码 A

Study on the Refractive Index and Absorption of Azo Nickel Chelate Thin Film

GENG Yong-you, GU Dong-hong, GAN Fu-xi

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

Abstract In order to determine optical constants of azo nickel chelate ($\text{Ni}(\text{azo})_2$) thin film, the ellipsometric spectra of $\text{Ni}(\text{azo})_2$ thin film, which prepared by spin-coating method on a single-crystal silicon, have been investigated on a scanning ellipsometer with the analyzer and polarizer rotating synchronously. The complex refractive index, complex dielectric function, absorption coefficient and thickness of the film were obtained through drawing up simulation. The absorption spectrum is discussed. These results indicate that the film has a good reflective and absorption characters at the wavelength of 650 nm and is promising for application as recording media for digital versatile disc (DVD-R).

Key words thin film physics; thin film optical constants; ellipsometric spectra; azo nickel chelate

1 引 言

偶氮染料是一类广泛应用的纺织用有机染料。近年来,偶氮染料作为非线性光学材料^[1]和光信息记录介质^[2,3]引起人们极大兴趣。由于偶氮染料的一系列优点^[4],它已经开始用作可录型数字多用光盘(DVD-R)的光存储介质^[5]。在光存储研究中,需要详细了解该薄膜的光学性质(折射率、吸收系数),以便与读写激光波长(650 nm)相匹配。

薄膜光学常数的测量方法有以波长为函数测量其反射率和透射率的光谱测量法

(Spectrophotometry)和在反射或透射时测量偏振态变化的椭圆偏振测量法。通过对这些光学量的测量可以求出薄膜的光学常数或厚度。由于不可能将薄膜的光学常数和膜厚表示成各光学量的显式,一般都采用计算机进行逐次逼近拟合。光谱测量法是一种传统的测量方法,其测量装置比较简单,但存在绝对反射率的测量困难和必须用其他方法测量膜厚的缺点^[6]。而椭圆偏振测量法具有准确和快速的特点,能够同时获得薄膜的光学常数和厚度。本文利用可变入射角、波长扫描和同步旋转起偏器、检偏器的全自动光谱仪^[7,8],测量偶氮金属镍薄膜的椭圆

收稿日期:2003-05-29;收到修改稿日期:2003-09-02

基金项目:国家 863 计划(No. 2001AA313010)和上海市光科技特别行动计划(No. 012261068)资助项目。

作者简介:耿永友(1968—),男,中国科学院上海光学精密机械研究所副研究员,硕士,主要从事高密度可录数字光盘存储材料和制备方法研究。E-mail:yyoug@sh163.net

光谱。采用逼近算法获得了偶氮金属镍($\text{Ni}(\text{azo})_2$)薄膜在可见光范围内的复折射率、复介电函数、吸收系数和厚度。并对其作为高密度可录多用数字光盘记录介质的应用前景进行了分析。

2 实 验

$\text{Ni}(\text{azo})_2$ 的分子结构如图 1, 二价金属镍离子与偶氮分子形成五元环状螯合物。将其溶解于溶解性能良好的的四氟丙醇(tetrafluoropropanol, TFP)中, 超声波震荡 2 h 使染料完全溶解后, 用孔径 $0.22 \mu\text{m}$ 的微型过滤器进行过滤, 得到旋涂溶液。用于椭圆偏光谱测试的样品使用双面抛光单晶硅片为衬底, 在室温条件下在 CHEMAT Spin-coater KW-4A 匀胶机上旋涂一层厚度均匀的染料膜。在薄膜中, 染料分子呈无定形各向同性分布, 薄膜的光学常数设定为处处相同。

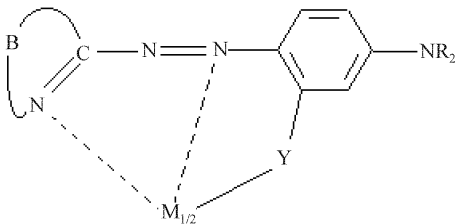


图 1 偶氮金属镍分子结构
Fig. 1 Molecule structure of azo nickel chelate

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^[7,8], 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可见光波长范围内($400 \sim 800 \text{ nm}$), 包含约 50 个测量波长。入射角分别为 60° , 65° 和 70° 。该椭圆偏仪测量原理及实验过程可见文献^[7]和^[8]。

3 结果及讨论

椭圆偏振仪测量斜入射于样品的偏振光反射后偏振态变化。测量得到的物理量是薄膜复反射率比值 ρ , 其定义为^[9]

$$\rho = R_p/R_s = \tan\psi \exp(i\Delta) \quad (1)$$

式中 R_p 和 R_s 分别为偏振取向平行和垂直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^[9]。

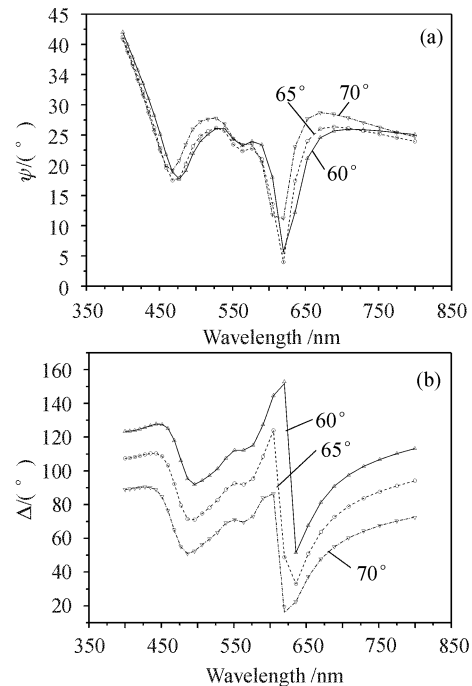


图 2 偶氮镍薄膜椭圆偏方位角 ψ (a) 和椭圆偏相位角 Δ (b) 测量值和拟合曲线在不同入射角时随波长的变化关系
Fig. 2 Elliptical azimuth ψ (a) and phase angle Δ (b) measured (scatter) and simulated (line) as function of wavelength at three incident angles

本文的测量中, 可由椭圆偏仪光电倍增管信号的振幅和位相将 ρ 用 ψ 和 Δ 来表述。图 2(a), (b) 给出了不同入射角时椭圆偏角随波长的变化。

对于给定环境-薄膜-基片系统, 若环境和基片的参数为已知, 可变入射角及波长扫描测得的反射系数比值 ρ (或者等价地测得 ψ 和 Δ) 能够提供足够多的方程数量来确定系统中仅有的三个光学参数, 即薄膜的复折射率和厚度^[9]。从薄膜光学原理可以得到^[9]

$$\tan\psi e^{j\Delta} = \rho = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-j2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-j2\beta}} \times \frac{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-j2\beta}}{r_{01s} + r_{12s} e^{-j2\beta}} \quad (2)$$

式中, r_{01p} , r_{01s} 和 r_{12p} , r_{12s} 分别为环境媒质-薄膜、薄膜-基片的界面费涅耳反射系数, β 为薄膜的相位厚度。对于给定的椭圆偏光波长值 (λ) 及其在环境媒质中的入射角 (Φ_0), 测得的椭圆偏测量角 ψ 和 Δ 与三元系统的光学性质, 即环境媒质 (N_0), 薄膜 (N_1) 和基片 (N_2) 的复折射率, 以及薄膜厚度 (d_1) 的关系。若环境和基片的复折射率为已知, ψ 和 Δ 与薄膜的复折射率和厚度关系可用符号写为^[9]

$$\psi = \psi(N_1, d_1) \quad \Delta = \Delta(N_1, d_1) \quad (3)$$

在每一波长处,测量三个入射角 $60^\circ, 65^\circ$ 和 70° 时的 ψ 和 Δ 值可以获得三个独立的方程求解三个未知量薄膜的复折射率 ($N_1 = n_1 + ik_1$) 和厚度 (d_1)。由于 ψ 和 Δ 是 N_1, k_1 的复杂函数,直接求解是困难的,可采用计算机进行逐次逼近拟合。假设 ψ_{exp} 和 Δ_{exp} 分别为实测的椭偏角, $\psi_{\text{cal}}, \Delta_{\text{cal}}$ 为计算值,如果

$$\psi_{\text{exp}} - \psi_{\text{cal}} = 0 \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{exp}} - \Delta_{\text{cal}} = 0 \quad (5)$$

那么,求得 N_1, d_1 值就是实际的 N_1, d_1 值。在求解过程中,首先根据对薄膜的一般了解,选定一个初始值 n_{10}, k_{10}, d_{10} , 计算出 ψ_0 和 Δ_0 , 则有

$$\Delta\psi = \psi_{\text{exp}} - \psi_0 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial n_1}\right)\Delta n_{10} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial k_1}\right)\Delta k_{10} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial d_1}\right)\Delta d_{10} \quad (6)$$

$$\Delta\Delta = \Delta_{\text{exp}} - \Delta_0 = \left(\frac{\partial\Delta}{\partial n_1}\right)\Delta n_{10} + \left(\frac{\partial\Delta}{\partial k_1}\right)\Delta k_{10} + \left(\frac{\partial\Delta}{\partial d_1}\right)\Delta d_{10} \quad (7)$$

解线性方程组,求出 $\Delta n_{10}, \Delta k_{10}, \Delta d_{10}$, 以 $n_{11} = n_{10} + P\Delta n_{10}, k_{11} = k_{10} + Q\Delta k_{10}$ 和 $d_{11} = d_{10} + R\Delta d_{10}$ 作为一次解,继续搜索直至满足(4)和(5)式。 P, Q, R 为搜索因子。

用 SCI(Scientific Computer International)公司提供的计算程序 Film Wizard 对方程组进行逼近法拟合求解。图 2(a), (b) 中的曲线为不同入射角时,在可见光范围内拟合得到的椭偏角值,可以看出 ψ 和 Δ 拟合值和测量值吻合得很好。 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 薄膜的厚度可以拟合得到为 66.7 nm。图 3 是拟合得到的薄膜复折射率 $N(N = n + ik)$ 随波长变化。复介电函数 $\epsilon(\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2)$ 和折射率的实部与虚部可以通过下述方程相联系^[10]

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk \quad (8)$$

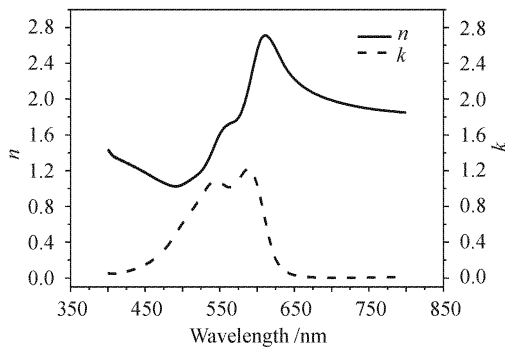


图 3 可见光范围内偶氮镍薄膜复折射率实部和虚部
Fig. 3 Real part n and imaginary part k of complex refractive index of a $\text{Ni}(\text{azo})_2$ thin film in visible range

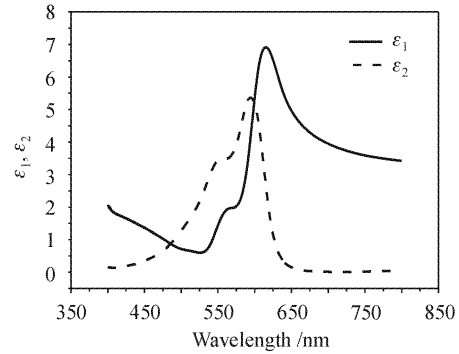


图 4 可见光范围内偶氮镍薄膜复介电函数实部和虚部
Fig. 4 Real part ϵ_1 and imaginary part ϵ_2 of dielectric function of $\text{Ni}(\text{azo})_2$ thin film in visible range

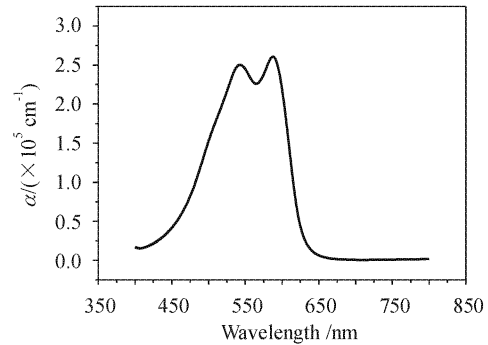


图 5 偶氮镍薄膜可见吸收光谱
Fig. 5 Absorption spectra of $\text{Ni}(\text{azo})_2$ thin film in visible range

这样从 n 和 k 值就可以得到复介电函数 ϵ 的实部 ϵ_1 与虚部 ϵ_2 随波长的变化,如图 4 所示。从 k 的数值可以按下述关系获得 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 薄膜的吸收系数 α ^[10]

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (9)$$

式中 λ 为真空波长。 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 薄膜的吸收系数随波长的变化如图 5 所示。在 550 nm 附近出现较强的吸收带,分别包括位于 588 nm 的强吸收峰和位于 542 nm 的吸收峰,在 588 nm, 542 nm 处的吸收系数分别为 $2.61 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}, 2.50 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。其吸收带来源于大环 π 系统的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,双峰可能由于 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 两种同分异构体存在。 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 旋涂薄膜的吸收光谱与溶液态相比,谱带有一定程度的展宽和红移。薄膜光谱的展宽起源于固态时相邻分子振动模式间的耦合,激发态分子变形性增大。主要吸收峰的红移(约 18 nm)则归因于溶剂效应的消失及分子间相互作用的增强,使得分子激发态势能降低。另外 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 分子中除了存在大环 π 系统的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,还可能存在配位原子和金属离子间的电荷转移跃迁。由于该偶氮金属染料分子固态时

多呈无定形分布,不易获得有规则排列的结晶态。配位体空间结构还不能知晓,所以对其分子轨道还未能有详细的理论计算。

材料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。作为光记录介质的染料薄膜通常要求在读写波长处有适当的 n 值与较低的 k 值^[6]。从图 3 中可以看到, $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 薄膜在波长 650 nm 处, n 值为 2.19, k 值为 0.023, 是用作高密度数字多用光盘(DVD-R)记录介质比较理想的材料^[11,12]。当然该薄膜要成功用作 DVD-R 存储介质还需要进一步研究其热学性质^[5,13]。

4 结 论

在单晶硅片上制备了偶氮金属镍($\text{Ni}(\text{azo})_2$)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 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 薄膜的光学性质。获得了可见光波长范围内薄膜的光学常数。结果发现 $\text{Ni}(\text{azo})_2$ 薄膜在 500~600 nm 波段内有较强的双峰吸收特性。显示出作为高密度数字多用光盘(DVD-R)记录介质的巨大潜力。

致谢 感谢中国科学院化学所王双青副研究员提供的偶氮金属镍染料,感谢王阳副研究员在实验数据处理方面的帮助。

参 考 文 献

- 1 Kenji Kitaoka, Jinhai Si, Tsuneo Mitsuyu *et al.*. Photoinduced highly efficient second-harmonic generation in azo-dye-doped thick films [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(Part 2, 4B): 363~365
- 2 Yuichi Sabi, Masanobu Yamamoto, Hidetoshi Watanabe *et al.*. Photoaddressable polymers for rewritable optical disc systems

- [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(Part 1, 3B):1613~1618
- 3 Jin-Hong Kim, Ki-Myung Hong, Hai-Sub Na *et al.*. Polymer thin film containing azo dye for rewritable media [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(Part 1, 3B):1585~1587
- 4 Gan Fuxi. Some considerations of organic materials for high density optical disc data storage [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, **45**(6):572~576
- 5 Y. Suzuki, M. Horie, Y. Okamoto *et al.*. Thermal and optical properties of metal azo dyes for digital video disc-recordable discs [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(Part 1, 4B):2084~2088
- 6 Qiying Chen, Donghong Gu, Juping Shu *et al.*. Optical and recording properties of copper phthalocyanine films [J]. *Materials Science and Engineering*, 1994, **B25**:171~174
- 7 Liang-Yao Chen, Xing-Wei Feng, Yi Su *et al.*. Improved rotating analyzer-polarizer type of scanning ellipsometer [J]. *Thin Solid Films*, 1993, **234**:385~389
- 8 Liang-Yao Chen, Xing-Wei 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
- 9 R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, Translated by Liang Mingji *et al.*. *Ellipsometry and Polarized Light* [M]. Beijing: Science Press, 1986. 190~217
- R. M. A. 阿查姆, N. M. 巴夏拉 著, 梁民基 等译. 椭圆偏振测量术和偏振光[M]. 北京: 科学出版社, 1986. 190~217
- 10 M. Carbeni, Translated by teaching and research group of laser of Beijing University. *Optic Physics* [M]. Beijing: Science Press, 1976. 265~331
- 伽本尼 著, 北京大学激光教研室 译. 光学物理[M]. 北京: 科学出版社, 1976. 265~331
- 11 Geng Yongyou, Gu Donghong, Gan Fuxi. Optical performance of new cyanine thin film for digital versatile disc recordable [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(4):341~344
- 耿永友, 顾冬红, 干福熹. 菁染料旋涂薄膜的短波长光存储性能研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(4):341~344
- 12 Chen Qiying, Gu Donghong, He Zhaoling *et al.*. Optical recording properties of copper phthalocyanine film [J]. *Acta Optica Sinica*, 1994, **14**(10):1049~1053
- 陈启纛, 顾冬红, 何朝玲 等. 酞菁钴薄膜的光存储性质[J]. *光学学报*, 1994, **14**(10):1049~1053
- 13 Yuki Suzuki, Yuuku Okamoto, Yutaka Kurose *et al.*. High-speed recording performance of metal azo dye containing digital video disc-recordable discs [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(Part 1, 3B):1669~1674