

# 酞菁铜薄膜的折射率及吸收特性

陈启婴 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** 通过真空镀膜法在单晶硅片上制备了酞菁铜(CuPc)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 CuPc 薄膜的椭圆偏振光谱并分析了其电子结构。

**关键词** 酞菁铜, 薄膜, 椭圆偏振光谱。

## 1 引 言

CuPc 的独特的光学及半导体特性促进了人们对其在有机超晶格<sup>[1, 2]</sup>、光存储<sup>[3]</sup>、非线性光学<sup>[4]</sup>、气体传感器<sup>[5]</sup>及其它光电领域<sup>[6]</sup>应用的研究。然而, 对 CuPc 的了解远未充分, 目前对其结构等基本性质仍不断有报道<sup>[1, 2, 6, 7]</sup>, 在光存储、非线性光学等的研究中需要了解该薄膜的光学性质(折射率、吸收系数等), 从而设计、制备有关的光学元件, 以便与读写激光和激发激光源的波长相匹配。

本文利用可变入射角、波长扫描和同步旋转起偏器、检偏器的全自动椭圆偏振光谱仪<sup>[8, 9]</sup>, 研究了真空制备、不受溶剂影响的纯 CuPc 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, 在真空下( $2.7 \times 10^{-3}$  Pa), 将 CuPc 沉积在单晶硅片上, 制备过程中基片保持室温(20 °C)。CuPc 的分子结构如图 1 所示, 其中 M 为金属取代原子, R 为取代基, 该染料按照文献<sup>[10]</sup>所述方法合成, 由中科院感光化学研究所提供。

室温下进行的椭圆偏振光谱测量是在一种新型全自动椭圆偏振光谱仪上完成<sup>[8, 9]</sup>。该椭圆偏振仪采用可变入射角及波长扫描, 同步旋转起偏器和检偏器。本文的椭圆偏振光谱在 550~800 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°。该椭圆偏振仪的测量原理及实验过程可见文献<sup>[8, 9]</sup>。

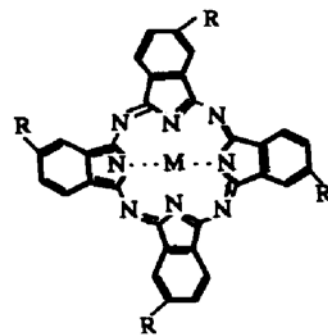


Fig. 1 Molecular structure of phthalocyanine compounds; M, substitute metallic ion; R, substitute derivative

### 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的偏振态变化。测量的物理量是复反射率  $\rho$ ，其定义为

$$\rho = R_p/R_s = \tan \psi \exp(i\Delta) \tag{1}$$

式中  $R_p$  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  $\Delta$  是复振幅反射系数比值的幅值和位相。 $\psi$  和  $\Delta$  即通常所称的椭偏角。更详细的椭偏光谱法描述可参阅文献[11]。CuPc 薄膜的厚度可以计算得到为  $1.57947 \mu\text{m}$ 。

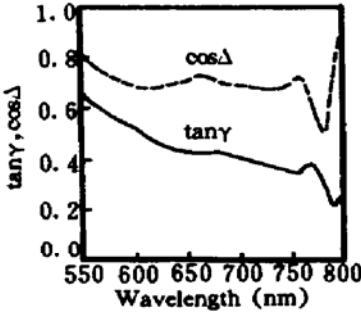


Fig. 2 Ellipsometric parameters  $\tan \psi$  and  $\cos \Delta$  of  $1.57947 \mu\text{m}$  thick CuPc thin film as functions of wavelength

在本文的测量中,由光电倍增管信号的振幅和位相可以将  $\rho$  用  $\tan \psi$  和  $\cos \Delta$  来表述。图 2 给出了椭偏参量  $\tan \psi$  和  $\cos \Delta$  随波长的变化。从椭偏参量,可以得到薄膜的复介电函数  $\epsilon(\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2)$ <sup>[11]</sup>,在可见光区域,CuPc 薄膜复介电函数的实部  $\epsilon_1$  和虚部  $\epsilon_2$  的光谱如图 3 所示。椭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 CuPc 薄膜复折射率  $N$  的实部  $n$  及虚部  $k$  的数值。

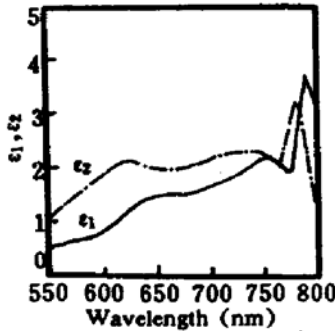


Fig. 3 Real part  $\epsilon_1$  and imaginary part  $\epsilon_2$  of dielectric function of a CuPc film in visible range

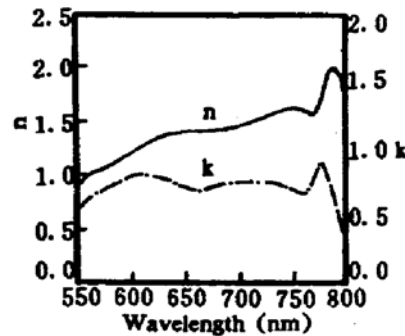


Fig. 4 Real part  $n$  and imaginary part  $k$  of complex refractive index of a CuPc film in visible range

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

$$N = \epsilon^{1/2} \tag{2}$$

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:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk \tag{3}$$

从  $\epsilon$  的数值可以按下述关系获得 CuPc 薄膜的吸收系数  $\alpha$ :

$$\alpha = 4\pi k/\lambda = 2\pi\epsilon_2/\lambda n \tag{4}$$

式中  $\lambda$  是波长。CuPc 薄膜的吸收系数  $\alpha$  随波长的变化示于图 5。

薄膜在波长  $632.8 \text{ nm}$  及不同入射角  $\theta$  ( $65^\circ$ 、 $70^\circ$  和  $75^\circ$ ) 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。

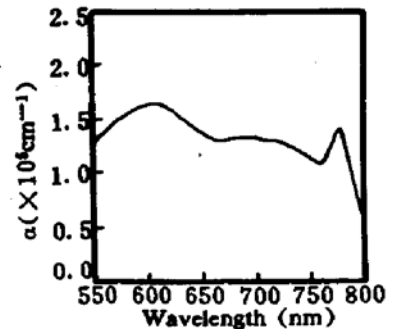


Fig. 5 Absorption spectra of a CuPc film in visible range

Table 1. Physical parameters of CuPc measured at  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  and incident angle of  $65^\circ$ ,  $70^\circ$  and  $75^\circ$

$\theta$ (deg)	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$n$	$k$	$\alpha$ ( $\times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )
65	1.306	2.074	1.371	0.7568	1.5029
70	1.325	2.084	1.378	0.7565	1.5023
75	1.332	2.100	1.382	0.7600	1.5092

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<sup>[12]</sup>。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  $a_{2u}$  或  $b_{2u}$  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  $600 \sim 800 \text{ nm}$ ,  $B$  带位于近紫外区域的  $300 \sim 400 \text{ nm}$ 。  $Q$  和  $B$  均是包含碳和氮原子的大环  $\pi$  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  $600 \sim 750 \text{ nm}$  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:  $\alpha$  和  $\beta$  型。  $\alpha$  型可以通过镀膜时基片保持较低温度而获得,  $\beta$  型可以通过镀膜时基片处于较高温度而获得或对  $\alpha$  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  $\beta$  型的环间相互作用大于  $\alpha$  型。室温制备 CuPc 薄膜主要是  $\alpha$  型, 而且图 4 显示了典型的  $\alpha$  型的  $Q$  带吸收: 最大峰在  $600 \text{ nm}$  左右。图 5 的吸收光谱显示了在  $550 \sim 750 \text{ nm}$  区域的宽广吸收带, 吸收系数  $\alpha$  具有相同的数量级(在  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  尺度), 在  $600 \text{ nm}$  处吸收系数的极大值为  $1.6365 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。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<sup>[13]</sup>。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。电荷转移带同样会出现在  $Q$  带的长波区域。图 5 中  $780 \text{ nm}$  处的吸收峰也许来源于电荷转移。

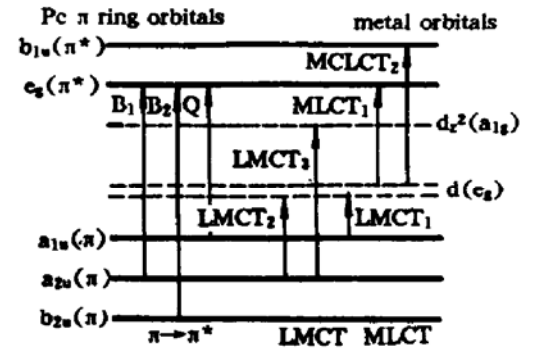


Fig. 6 Schematic representation of the energy levels in a typical phthalocyanine showing the origin of the various LMCT, MLCT, Q and B bands

**结 论** 在单晶硅片上制备了 CuPc 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 CuPc 薄膜的光学性质, 获得了在  $550$  至  $800 \text{ nm}$  波长范围薄膜的复介电函数和光学常数。结果发现 CuPc 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。展宽程度与相邻酞菁环的耦合程度密切相关,电荷转移带使 CuPc 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、苏毅博士在椭圆偏光测试中给予的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta *et al.*, Direct observation of an organic superlattice structure. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71(13): 2098~2101
- [2] J. Takada, H. Awaji, M. Koshioka *et al.*, Organic-inorganic multilayers: a new concept of optoelectronic material. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61(18): 2184~2186
- [3] 陈启婴, 顾冬红, 干福熹等, 酞菁铜薄膜的光记录特性. *光学学报*, 1994, 14(10): 1049~1053
- [4] 杨 森, 李淳飞, 王 惠等, 酞菁铜染料的反饱和和吸收动力学. *光学学报*, 1993, 13(11): 1045~1048
- [5] S. Dogo, J. P. Germain, C. Maleysson *et al.*, Gas-sensing properties of metallo-phthalocyanine thin films as a function of their crystalline structure. *Sensors and Actuators*, 1992, B8: 257~259
- [6] 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
- [7] I. I. Smolyaninov, R. Coratger, F. Ajustron *et al.*, Observation of pleated structures in a layer of copper phthalocyanine molecules on gold (111) film surfaces. *Phys. Lett.*, 1993, A181(3): 251~258
- [8] Liang-Yao Chen, Xing-Wei Feng, Yi Su *et al.*, Improved rotating analyser-polarizer type of scanning ellipsometer. *Thin Solid Films*, 1993, 234(1/2): 385~389
- [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] C. C. Leznoff, S. M. Marcuccio, S. Greenberg *et al.*, *Canadian J. Chem.*, 1985, 63(3): 623~627
- [11] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, 1977
- [12] M. Gouterman, in: *The Porphyrins. Vol. III, Part A., Physical Chemistry*, eds. D. Dolphin (Academic Press, New York, 1978), pp. 1~165
- [13] C. C. Leznoff, A. B. P. Levers (editors), *Phthalocyanines, Properties and Applications* (VCH, New York, 1989), 165

## Refractive Index and Absorption of Copper Phthalocyanine Thin Film

Chen Qiying      Gu Donghong      Gan Fuxi

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

(Received 12 August 1994; revised 27 December 1994)

**Abstract** A copper phthalocyanine (CuPc) thin film was prepared by vacuum deposition on a single-crystal silicon. The ellipsometric spectra of CuPc thin film have been investigated on a scanning ellipsometer with the analyser and polarizer rotating synchronously. The spectrum is explained with its energy levels.

**Key words** copper phthalocyanine, thin film, ellipsometric spectrum.