

用斯塔克光谱技术研究酞菁锡薄膜中的激子跃迁和电荷转移*

陈凌冰 潘永乐 王 艳 赵有源 李富铭

(复旦大学物理学系, 三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

山下正文 田幸敏治

(日本东京理科大学理工学院)

摘 要 采用斯塔克(Stark)光谱(电场调制反射光谱)技术研究了酞菁锡(SnPc)多晶薄膜中的激子跃迁和电荷转移。观察到一系列分子间电荷转移所形成的双分子激子谱带, 显示了斯塔克光谱技术在探测淹没于弗伦克尔(Frenkel)激子带下面的微弱电荷转移跃迁方面具有独特的优点和很高的灵敏度。结合光电压作用谱的测量分析, 认为弗伦克尔激子激发和电荷转移激子的形成、传输及解离在 SnPc 及同类材料的电导和光电导初级过程中发挥了重要作用。

关键词 斯塔克光谱, 酞菁锡(SnPc), 激子跃迁, 电荷转移。

1 引 言

近年来的研究表明, 某些有机导体和光导体中的电荷转移过程发挥了重要作用。电荷转移过程还在非线性光学材料、低维导电材料、光折变材料和光存贮材料中具有重要影响。对于电荷转移过程的研究不仅有助于弄清问题的物理实质, 还可望找到有效手段, 预测材料的光电特性。斯塔克光谱在揭示电荷转移态方面具有独特的优点, 既能直截了当地触及电荷转移的初级物理过程, 又有很高的探测灵敏度。本文采用斯塔克光谱技术(具体地说是电场调制反射光谱)研究 α 型酞菁锡(SnPc)多晶薄膜中的激子跃迁和电荷转移。期望弄清平面大环分子的有序堆积是否能导致分子间的电荷转移以及它对 SnPc 薄膜的光电特性有何影响。实验测量到了这种分子间电荷转移形成的双分子激子谱带及其振动结构。分析认为, SnPc 薄膜中弗伦克尔激子的强烈光吸收和继而发生的分子间的电荷转移, 使电子在晶格构架内逐级跳动和随后解离的过程, 可能在载流子的生成和输运过程中发挥有效的作用。

2 斯塔克光谱原理和分析方法

斯塔克效应是原子分子或凝聚态体系在电场作用下发生能级移动和分裂的现象。由此导

* 国家自然科学基金和上海市博士后基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 9 月 30 日; 收到修改稿日期: 1996 年 1 月 25 日

致的光谱变化对不同性质的电子跃迁是不相同的, 这一点构成了斯塔克光谱标识的基础。当分子排列成有序的晶态结构时, 在带隙之内通常可以观察到激子态, 它的激发能是定域在分子实体上的, 周围分子对它的相互作用比较微弱, 因而电场诱导的位移定性地说就是相应分子能级的位移, 可以表示为

$$\Delta E = \mu F + \alpha F^2/2 \quad (1)$$

式中 μ 和 α 为相应能级的偶极矩和极化率, F 为外加的电场强度。与此相应, 光学跃迁对应的电场诱导频率变化(以波数表示)为

$$\Delta \nu = (\Delta \mu F + \Delta \alpha F^2/2)/hc \quad (2)$$

其中 $\Delta \mu$ 和 $\Delta \alpha$ 分别代表分子激发态与基态间偶极矩和极化率的变化量。

中心对称分子(例如 SnPc)的弗伦克尔激子是电中性的, 从基态到激发态的跃迁不伴随分子偶极矩的变化, 即 $\Delta \mu = 0$, 对此, 上面两式中就只剩下包含 $\Delta \alpha$ 的项。如果光子的激发将一个电子从一个分子推进到另一个分子上去, 而发生分子间电荷转移, 并且形成双分子的束缚态, 就能得到电荷转移激子。由于电荷转移激子具有很大的电偶极矩, $\Delta \mu \neq 0$, 电场诱导的能级位移和光谱位移就主要由与 $\Delta \mu$ 有关的项来决定。

关于电场诱导的吸收谱变化, 按照 Liptay 的理论^[1, 2], 对于 SnPc 一类各向同性的分子系综, 线性斯塔克效应平均为零。当施加电场与光波波矢方向一致时, 场致吸收率变化只存在二阶斯塔克效应为

$$\Delta A = F^2 [(\Delta \alpha / 2hc) (\partial A / \partial \nu) + (\Delta \mu^2 / 10h^2c^2) (\partial^2 A / \partial \nu^2)] \quad (3)$$

其中 F 为分子所在局域的电场强度。若以频率 ω 对施加的电场进行调制, 同时在其二次谐波上测量二阶斯塔克光谱(电调制的吸收谱、透射谱或反射谱), 所得到的二阶效应光谱(有效值)为

$$\Delta A_{\text{eff}}(2\omega) = F_{\text{eff}}^2(\omega) [(\Delta \alpha / 2hc) (\partial A / \partial \nu) + (\Delta \mu^2 / 10h^2c^2) (\partial^2 A / \partial \nu^2)] / \sqrt{2} \quad (4)$$

可见对于没有偶极矩变化的弗伦克尔激子跃迁, 上式方括号内的第二项为零, 其电调制谱表现为吸收系数的一阶导数线形。对于电荷转移跃迁, 有较大的偶极矩变化, 方括号内的第二项是主要的, 电调制光谱则一般应表现为吸收谱的二阶导数形式。

3 样品的制备、表征和测试方法

用于斯塔克光谱测试的样品具有 ITO/SnPc/Al 夹心池结构, 如图 1 所示。商售的 SnPc 粉末经过提纯和确定纯度后用于真空镀膜。镀膜在室温下进行, 真空度优于 1.33×10^{-4} Pa。基板采用镀有 ITO(氧化铟锡)导电薄膜的光学玻璃。SnPc 粉末加热到 350°C 后恒温蒸发, 温度由控温仪控制, 蒸发速率 5 nm/min, 成膜厚度 150 nm, 膜厚由石英晶体振荡器实时监测和控制。SnPc 薄膜蒸镀完毕后, 上面再蒸镀一层 Al 膜, 厚度不控。从 ITO 和 Al 膜层上分别引出电极以供施加调制电场。为了对 SnPc 薄膜进行表征, 在相同镀膜条件下, 蒸镀了 SnPc 单层膜, 并进行了吸收光谱和 X 射线衍射谱测试^[3]。结果表明, 在上述条件下得到的 SnPc 薄膜为 α 型单斜晶系结构的多晶薄膜。由衍射峰出现的位置计算得知, 代表元胞尺度的 SnPc 分子层间距分别为 1.249、0.720 和 0.355 nm。其中最小的层间距为 0.355 nm, 对应于分子沿 b 轴方向排列时两个最近邻分子中心 Sn 离子的距离。图 2 显示了 SnPc 分子的结构和(001)面上分子排列的情况。后者的每一带圈的小线段代表 SnPc 平面大环分子的侧面像。

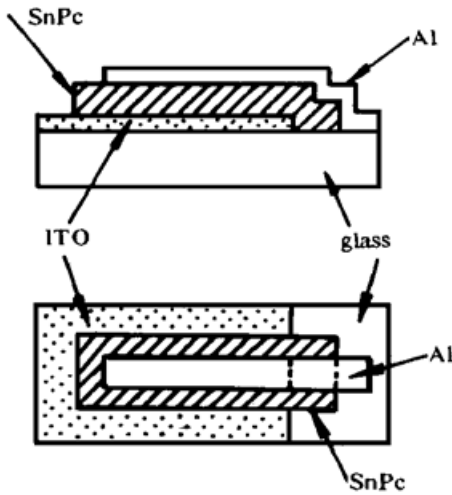


Fig. 1 Schematic diagram of ITO/SnPc/Al sandwiched structure

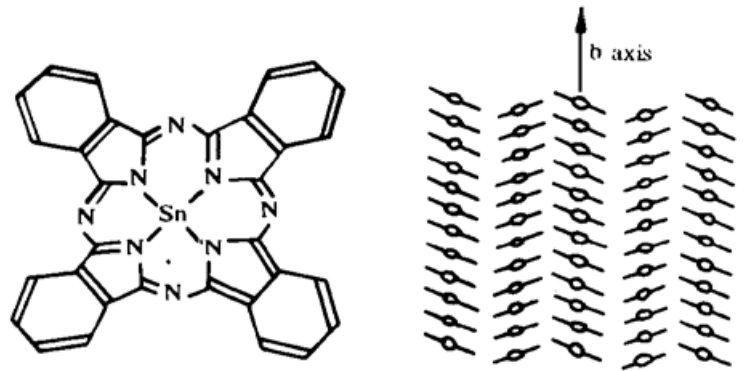


Fig. 2 Molecular structure of SnPc and crystalline lattice stacking in (001) plane

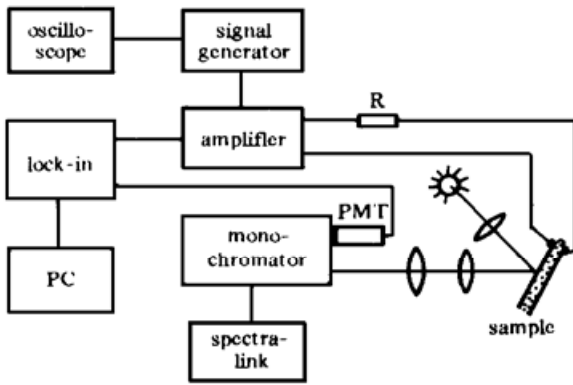


Fig. 3 Experimental setup for electroreflection spectroscopy study of SnPc film

由于 Al 膜较厚, 不透光, 实验采用测量电场调制反射光谱的方法进行斯塔克光谱测量。测试装置如图 3 所示。在 ITO/SnPc/Al 夹心池样品上施加纵向正弦波调制电压(由信号发生器产生, 经放大后提供)。用于测量反射光谱的光源为卤钨灯。测量光束从透明电极 ITO 一侧入射到夹心池上, 透过 SnPc 薄膜, 经过 Al 电极反射后再次透过 SnPc 膜射出, 经透镜系统聚焦到可编程单色仪的入射缝上。光谱输出信号由光电倍增管接收, 经锁相放大器放大, 馈入计算机进行数据采集和处理。锁相放大器的输入信号来自光电倍增管并设置接收放大调制频率的二次谐波成分。

4 实验结果和讨论

测量斯塔克光谱时, 在 ITO/SnPc/Al 夹心池的两个电极之间施加调制电压, 电场强度达到 $5 \times 10^5 \text{ V/cm}$, 调制频率设置为 1 kHz。由于 SnPc 分子结构的中心对称性和晶粒排列的随机性, 有意义的是二阶斯塔克效应的电场调制反射光谱, 其中电场诱导的反射光谱强度变化与波长的关系记为 $\Delta R(\lambda)$ 。为了消除干涉效应, 也为了克服仪器的光谱响应及光源强度的光谱分布不均匀造成的影响, 测量了常规反射谱 $R(\lambda)$, 并以此作为参照, 对电场调制反射光谱的 $\Delta R(\lambda)$ 进行了归一化处理, 由此获得的 $\Delta R/R$ 光谱如图 4 中的实线所示。对其中信号较弱的谱带还附了纵坐标放大 5 倍的谱图。为了便于比较分析, 图 4 中还以虚线标出了 SnPc 的常规吸收谱。吸收谱是对相同条件下蒸镀的 SnPc 单层膜用岛津紫外-可见分光光度计测量的结果。

从图 4 看出, SnPc 的吸收谱很简单, 上面可以见到两个强的吸收带, 分别称为 Q 带和 Soret 带。它们是基态到最低的两个单重激发态之间的跃迁所形成的。Q 带还因 Bethe 分裂形成两个子带, 峰位分别位于 710 nm 和 890 nm, 后者在图中没有画出。斯塔克光谱的结构则比较复杂, 也提供了更为丰富的光谱信息。在二阶斯塔克光谱上与 Q 带和 Soret 带对应的电

场调制反射光谱,显示了典型的“吸收线的一阶导数”线形,这表明在斯塔克光谱表达式(4)中对这两个带作贡献的只有右边括号内的第一项。说明 SnPc 的基态到相应的单重激发态的跃迁都没有可观测的偶极矩变化,即 $\Delta\mu = 0$ 。考虑到 SnPc 为中心对称平面分子,这些态的固有偶极矩均应为零。仔细观察这两个谱带的电场调制反射光谱,发现它们的谱形特征虽然相同,但极性却完全相反。说明其中一个谱带的电场效应是红移,另一个则是蓝移。这意味着两个跃迁对应的分子极化率变化的符号恰恰相反。

在 Q 带与 Soret 带之间的广阔谱区内,吸收谱几乎看不到结构,而电场调制反射光谱却显示了丰富的结构,说明它具有更高的灵敏度和分辨率。这些结构可以归结为 4 个谱带,标记为 C_0 , C_1 , C_2 和 C_3 。考虑到它们在常规光谱中没有出现,而在电场调制反射光谱中明显地显现出来,甚至达到与 Q 带激子的电场调制反射光谱强度相当的程度,作者认为 $C_0 \sim C_3$ 的出现与偶极矩变化有关,属于电荷转移跃迁谱带。因为电场调制光谱对于产生电结构变化的电荷转移跃迁特别敏感,这一点已在多种分子固溶体、晶体和薄膜体系中得到证实^[4, 5]。实验对 SnPc 多晶膜电荷转移带的测试再次提供了新的例证。关于 SnPc 体系的斯塔克光谱,还未见报道,然而本文实验得到的结果,与已掌握的其他金属酞菁薄膜材料的电荷转移带结构十分相似^[6, 7],进一步印证了上述判断。考虑到 α 型 SnPc 的晶态结构,估计电荷转移最可能发生在 b 轴方向上的紧邻分子之间,由此形成的正负离子对可以组成一个新的束缚体系,称为双分子电荷转移激子。根据文献[7]对 CuPc 体系的分析, $C_0 \sim C_3$ 的谱带归属于这种电荷转移激子的电子态振动结构。

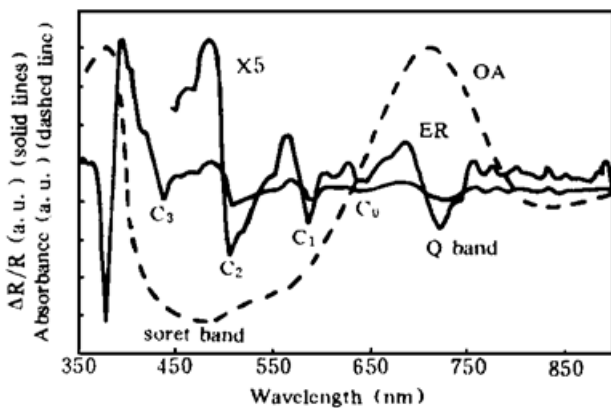


Fig. 4 Absorption spectrum and electroreflection spectra of SnPc film measured at second harmonic of the modulation frequency

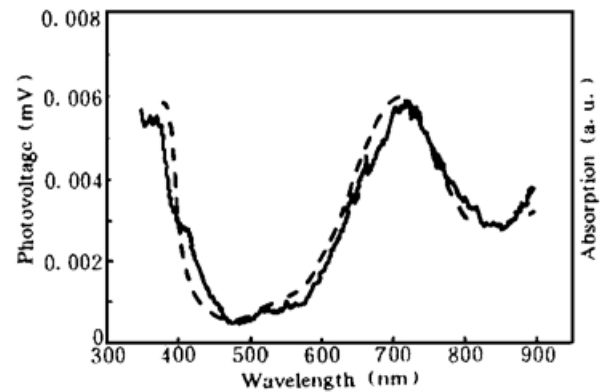


Fig. 5 Photovoltaic action spectrum of an ITO/SnPc/Al cell together with the absorption spectrum of SnPc film

分子间电荷转移态的实验验证,有助于澄清有机材料电导和光电导性的机制。实验测量了 SnPc 多晶薄膜的光伏作用谱,其结果如图 5 实线所示,图中的虚线表示材料的吸收光谱。可以看出,光生电压与激发光波长的关系曲线和材料的吸收光谱非常接近(呈正相关)。这一结果倾向于揭示 SnPc 光导电性的激子机制。但通常认为激子的解离过程需要通过多步热化和高能激子的自电离,这样的过程较难发生。电荷转移态存在的结论,意味着上述渠道并不是必要的。Sebastian 等人对酞菁分子多晶膜的斯塔克光谱测量和分析表明^[8],单纯的电荷转移机制就足以解释材料的光电导性,虽然并不排斥前一种渠道的存在和作用。并且指出弗伦克尔激子可以解离为电荷转移激子。作者认为,在 SnPc 多晶薄膜中也是两种渠道并存(激子热化解离和电荷转移解离)。直接从基态始发的电荷转移比较微弱,光电导性更多的是通过激子态激发之后解离成电荷转移激子,电荷转移激子沿晶格逐级跳跃(hopping),直至最后解离

生成自由载流子来实现。

小 结 建立了斯塔克光谱(电场调制反射光谱)的测试装置。测量结果表明除了弗伦克尔激子谱带外, SnPc 多晶薄膜材料中存在一系列分子间电荷转移所形成的双分子激子谱带(电荷转移带)。同时证明, 作为功能材料研究的有力工具, 斯塔克光谱技术在探测常规光谱难以检测的微弱电荷转移带方面具有独特优点和很高的灵敏度。电荷转移激子的生成、传输和解离, 作为载流子生成的重要机制之一, 为揭示 SnPc 薄膜及有关材料中电导和光电导的初级过程提供了更为清晰合理的物理图象。

参 考 文 献

- [1] W. Liptay, in *Excited States, Vol. 1, Advances in electronic excitation and relaxation*, ed. E. C. Lin, New York, Academic Press, 1974: 129~ 142
- [2] L. M. Blinov, S. P. Palto, G. Ruani *et al.*, Location of charge transfer states in a-sexithienyl determined by the electroabsorption technique. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **232**(4): 401~ 406
- [3] 陈凌冰, 山下正文, 田幸敏治等, SnPc 多晶薄膜的结构、光谱和线性二向色研究. *物理学报*, 1996, **45**(1): 146~ 149
- [4] L. M. Blinov, S. P. Palto, A. A. Udalyev *et al.*, Intra-and inter-molecular charge transfer: Stark-spectroscopy, photo-induced polarization and pyroeffect in organic films. *Molecular Engineering*, 1991, **1**(1): 23~ 34
- [5] Y. Tokura, A. Kurita, T. Koda, Electroreflectance study of linear electro-optic effect in the organic solid 2-methyl-4-nitroaniline. *Phys. Rev. (B)*, 1985, **31**(4): 2588~ 2590
- [6] Y. Tokuar, T. Koda, Y. Iyechika *et al.*, Electro-reflectance spectra of charge-transfer excitations in copper phthalocyanine single crystals. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **102**(2, 3): 174~ 178
- [7] H. Yoshida, Y. Tokura, T. Koda, Charge-transfer excitation bands in electro-absorption spectra of metal(Co, Ni, Cu, Zn)-phthalocyanine films. *Chem. Phys.*, 1986, **109**(2, 3): 375~ 382
- [8] L. Sebastian, G. Weiser, Charge-transfer transitions in crystalline anthracene and their role in photoconductivity. *Chem. Phys.*, 1983, **75**(1): 103~ 114

Exciton Transitions and Charge Transfer Excitations in Polycrystalline Tin-Phthalocyanine Film Studied by Stark Spectroscopy

Chen Lingbing Pan Yongle Wang Yan Zhao Youyuan Li Fuming
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

F. Yamashita T. Tako

(Faculty of Science and Engineering, Science University of Tokyo, Japan)

(Received 30 September 1995; revised 25 January 1996)

Abstract Stark spectroscopy (electroreflection spectroscopy) technique was applied to investigate the exciton transitions and charge transfer excitations in a Tin-phthalocyanine (SnPc) polycrystalline film. A series of intermolecular charge transfer (CT) spectral bands was observed, which demonstrated the unique advantage and high sensibility of Stark spectroscopy in revealing weak CT transitions buried under strong Frenkel exciton bands. Photovoltaic action spectrum was measured for an ITO/SnPc/Al sandwiched device. The role that CT excitons played in photoconductivity was discussed.

Key words Stark spectroscopy, Tin-phthalocyanine (SnPc), exciton transition, charge transfer.