

# 酞菁钴薄膜的折射率及吸收特性

陈启婴 顾冬红 于福熹

(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钴(CoPc)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 CoPc 薄膜的椭圆偏振光谱并分析了其电子结构。

**关键词** 酞菁钴, 薄膜, 椭圆偏振光谱。

## 1 引 言

酞菁染料(P<sub>o</sub>)具有优异的热学、化学稳定性, 近来引起了广泛注意。它们独特的光学及半导体特性, 显示出作为有机光导体<sup>[1]</sup>、气体传感器<sup>[2]</sup>、超晶格<sup>[3]</sup>和新型光电器件<sup>[4, 5]</sup>的良好前景。由于在可见至近红外区域有较大的吸收, 酞菁染料已用来作为非线性光学材料<sup>[6]</sup>、光存储材料<sup>[7]</sup>等。然而, 对 P<sub>o</sub> 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>[8~10]</sup>。

无损、灵敏的椭圆偏振光谱法(简称椭圆法)不仅能测量介电函数的色散关系, 而且能测量薄膜的光学常数。椭圆法已用来研究不同金属取代(Ni、Cu 和 Zn)的四磺酞菁卟啉胶薄膜的复介电函数<sup>[11~13]</sup>。就作者所知, 至今尚无有关 CoPc 薄膜椭圆偏振光谱的报导。通常椭圆偏振光谱的测量是在入射光波长为 632.8 nm、入射角为 70°的条件下进行的, 但实际上在单波长、单入射角下测量, 尤其对于有吸收的介质, 光学常数和膜厚常会出现不唯一的缺点, 克服的方法就是采用多入射角、多波长的椭圆偏振测量法。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>[14, 15]</sup>, 研究了真空制备 CoPc 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、在真空中 ( $2.7 \times 10^{-3}$  Pa) 将 CoPc 制备在单晶硅片上, 制备过程中基片保持室温 (20 °C)。酞菁的分子结构示于图 1, 其中 M 为金属取代原子, R 为取代基, CoPc 的金属取代原子为钴, 无取代基。CoPc 染料按照文献<sup>[17]</sup>所述方法合成。

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。该椭圆偏振仪采用可变入射角及波长扫

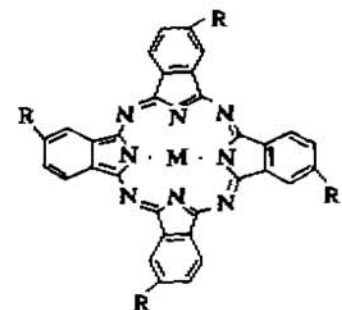


Fig. 1 Molecular structure of phthalocyanine compounds; M, substitute metallic ion; R, substitute derivative

描、同步旋转起偏器和检偏器。本文的椭圆偏振光谱在 500~800 nm 波长范围内包含 51 个等距测量波长,入射角可变,在后面的叙述中,若非特别说明,测量均是在入射角为 70°情形下完成的。该椭圆偏振仪的测量原理及实验过程可见文献[15, 16]。

### 3 结果和讨论

椭圆偏振仪通过测量复反射率来测量斜入射于样品的偏振光反射后的偏振态变化。复反射率定义为:

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

式中  $R_p$  和  $R_s$  分别为平行( $p$ )和垂直( $s$ )于入射平面的偏振分量的复振幅反射系数,  $\tan \psi$  和  $\Delta$  是复振幅反射系数比值的幅值和位相。 $\psi$  和  $\Delta$  即通常所称的椭圆角。更详细的椭圆偏振光谱法描述可参阅文献[17]。CoPc 薄膜的厚度可以计算得到为 631.85 nm。

本文的测量中,可由光电倍增管信号的振幅和位相将  $\rho$  用  $\tan \psi$  和  $\cos \Delta$  来表述。图 2 给出了椭圆参量  $\tan \psi$  和  $\cos \Delta$  随波长的变化。

在可见光区域, CoPc 薄膜复介电函数  $\epsilon(\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2)$  的实部  $\epsilon_1$  和虚部  $\epsilon_2$  的光谱见图 3。

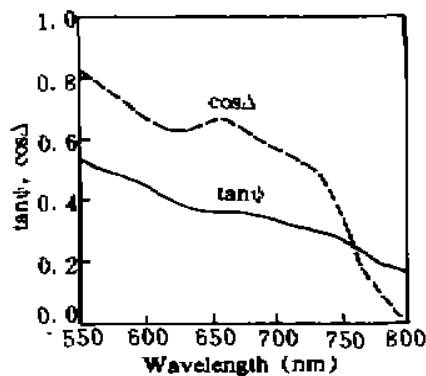


Fig. 2 Ellipsometric parameters  $\tan \psi$  and  $\cos \Delta$  of 631.85 nm thick CoPc thin film as functions of wavelength

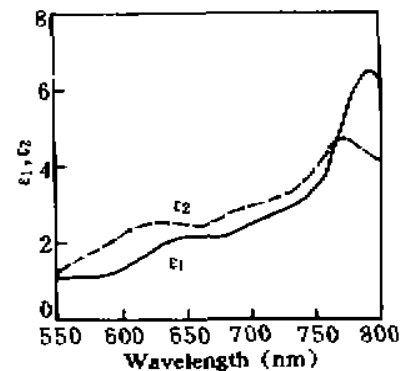


Fig. 3 Real part  $\epsilon_1$  and imaginary part  $\epsilon_2$  of dielectric function of a CoPc film in visible range

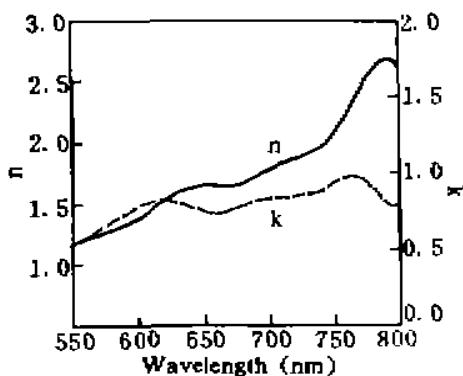


Fig. 4 Real part  $n$  and imaginary part  $k$  of complex refractive index of a CoPc film in visible range

椭圆偏振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 CoPc 薄膜复折射率  $N$  的实部  $n$  及虚部  $k$  的数值。

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

$$N = \sqrt{\epsilon}. \quad (2)$$

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:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk, \quad (3)$$

CoPc 薄膜在波长 632.8 nm 及不同入射角  $\theta$  (65°、70°和 75°)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。

Table 1.

$\theta$ (deg)	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$n$	$k$	$\alpha (\times 10^5 \text{ cm}^{-1})$
65	1.928	2.567	1.603	0.800	1.5900
70	1.935	2.577	1.606	0.8024	1.5934
75	1.940	2.567	1.606	0.7992	1.5871

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

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

其中  $\lambda$  为波长。CoPc 薄膜的吸收系数  $\alpha$  随波长的变化示于图 5。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。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>[18]</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  $a_{2u}$  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。

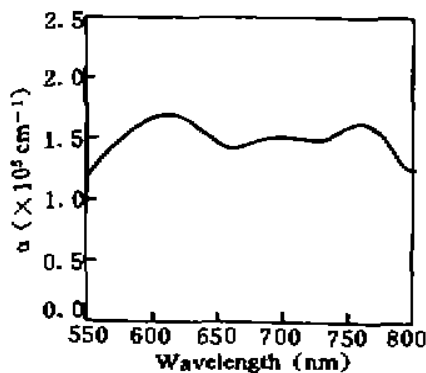


Fig. 5 Absorption spectra of a CoPc film in visible range

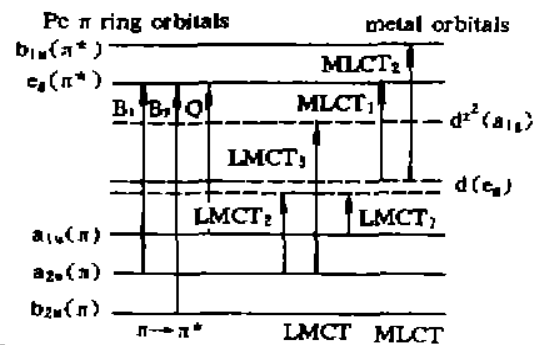


Fig. 6 Schematic representation of the energy levels in a typical phthalocyanine showing the origin of the various LMCT, MLCT, Q and B bands

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, 已知其通常有两种晶型:  $\alpha$  和  $\beta$  型。 $\alpha$  型可以通过制膜时基片保持较低温度而获得,  $\beta$  型可以通过制膜时基片处于较高温度或对  $\alpha$  型薄膜进行热处理而获得。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。已经知道, 室温条件下制备在玻璃基片上膜厚从  $0.1 \mu\text{m}$  至  $1 \mu\text{m}$  的 CoPc 薄膜主要是  $\alpha$  型<sup>[6]</sup>。图 5 显示了典型的  $\alpha$  型的  $Q$  带吸收: 最大峰在  $615 \text{ nm}$  左右, 该处吸收系数的极大值为  $1.7013 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 在较宽的吸收区域中吸收系数具有相同的数量级 (在  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  量级)。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邻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。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 (简写为 MLCT) 或配位体至金属的电荷转移带 (简写为 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 760 nm 处的吸收峰也许来源于电荷转移。

**结 论** 在单晶硅片上制备了酞菁钴(CoPc)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 CoPc 薄膜的光学性质, 获得了在 550 至 800 nm 波长范围内薄膜的复介电函数和光学常数。结果发现 CoPc 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 CoPc 薄膜的光谱特点复杂化。

感谢复旦大学物理系陈良尧教授、苏毅博士在椭圆偏振光谱测试中给予的帮助, 感谢中国科学院感光化学研究所许慧君、沈淑引研究员提供的酞菁钴染料。

### 参 考 文 献

- [1] F. R. Fan, L. R. Faulkner, Photovoltaic effects of metalfree and zinc phthalocyanines I. dark electrical properties of rectifying cells. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**(7): 3334~3340
- [2] P. S. Vukusic, J. R. Sambles, Cobalt phthalocyanine as a basis for the optical sensing of nitrogen dioxide using surface plasmon resonance. *Thin Solid Films*, 1992, **221**(1, 2): 311~317
- [3] Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta *et al.*, Direct observation of an organic superlattice structure. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**(13): 2098~2101
- [4] 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
- [5] 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
- [6] James S. Shirk, Richard G. S. Pong, F. J. Bartoli *et al.*, Optical limiter using a lead phthalocyanine. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(14): 1880~1882
- [7] 顾冬红, 陈启婴, 舒菊坪等, 一种酞菁薄膜的光存储特性. *中国激光*, 1994, **21**(1): 66~68
- [8] S. I. Shihub, R. D. Gould, Structure and phase-change phenomena in evaporated thin films of cobalt phthalocyanine. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 1993, **139**: 139~129
- [9] Joseph W. Perry, Kamjou Mansour, Seth R. Marder *et al.*, Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(9): 625~627
- [10] T. H. Wei, D. J. Hagan, M. J. Sence *et al.*, Direct measurements of nonlinear absorption and refraction in solutions of phthalocyanines. *Appl. Phys. (B)*, 1992, **54**(1): 46~56
- [11] J. Martensson, H. Arwin, Optical characterization of thin films of some phthalocyanines by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 1990, **188**(1): 181~192
- [12] J. Martensson, H. Arwin, I. Lundstrom, Thin films of phthalocyanines studied with spectroscopic ellipsometry; an optical gas sensor? *Sensors and Actuators*, 1990, **B1**(1): 134~137
- [13] J. Martensson, H. Arwin, Applications of derivative line-shape fitting to ellipsometric spectra of thin films of metal-substituted phthalocyanines. *Thin Solid Films*, 1991, **205**(2): 252~257
- [14] 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
- [15] 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
- [16] C. C. Leznoff, S. M. Marcuccio, S. Greenberg *et al.*, *Canadian J. Chem.*, 1985, **63**: 623
- [17] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland, Amsterdam, 1977

- [18] M. Gouterman, in: *The Porphyrins*, Vol. III, Part A., Physical Chemistry, eds. D. Dolphin, Academic Press, New York, 1978: 1~165

## Refractive Index and Absorption of Cobalt Phthalocyanine Thin Film

Chen Qiying      Gu Donghong      Gan Fuxi

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

(Received 9 March 1995; revised 21 April 1995)

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

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