

四新戊氧基酞菁锌旋涂膜的 吸收光谱的温度特性*

尹津龙 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 在玻璃基片上制备了四新戊氧基酞菁锌(Tetra-neopentoxy phthalocyanine Zinc, TNPPcZn)的旋涂膜, 通过测定该薄膜在不同温度退火后的吸收光谱和 X 射线衍射谱图, 研究了酞菁分子聚集体在薄膜中的变化。随着温度的升高, 单体逐渐转变为聚集体; 当温度升高到400°C时, 聚集体重又向单体转变, 同时还伴随有体系内非晶→晶相→非晶的相变。

关键词 酞菁锌, 旋涂膜, 吸收光谱, 相变。

1 引 言

酞菁类化合物因其特殊的结构而具有优异的热稳定性和化学稳定性, 在催化、医学、有机半导体、光导体、彩色照相、激光、液晶、LB膜等许多方面都得到了广泛的研究和应用^[1]。由于在酞菁环平面的共轭 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁在可见及近红外区域有很强的吸收, 因而很早就开始研究该类化合物用于光信息存储的可能性^[2]。目前以酞菁染料为记录层的可录光盘(CD-Recordable, 只可记录一次)已实现商品化, 并逐渐得到普及。

酞菁衍生物至少有八种晶型结构: R 、 δ 、 X 、 π 、 α 、 β 、 ϵ 和 γ , 其中 α 型和 β 型最为常见。许多研究表明无论是酞菁粉末还是真空蒸镀膜在经过加热或溶剂处理后会发生相变, 最终都转变为稳定态的 β 晶型^[3]。一般来说这种变化不是可逆的, 即热稳定态的 β 晶型不会轻易向亚稳态的晶型转变, 只有在压力或机械研磨情况下才有可能由 β 型转变为亚稳态的其他晶型^[4]。因此, 利用酞菁的这种相变性质实现可擦光存储的可能性不大, 为了实现在有机薄膜上的可擦光存储, 必须寻求其它途径。上述研究一般局限于固体粉末或真空蒸镀膜, 这是由于酞菁的溶解性很差, 不溶于一般的有机溶剂, 在酞菁环上引入合适的取代基可极大改善其溶解性。罗涛将可溶性酞菁拉制成LB膜, 研究了LB膜的吸收光谱随温度的变化性质^[5], 并实现了20次的光存储的写-擦循环^[6]。但LB膜技术要求严格、复杂, 将其应用于制备光盘记录膜时难度很大。旋涂技术和真空镀膜技术相对来说则简单得多, 也容易得多。本文制备了酞菁锌化合物的旋涂膜, 研究了该薄膜可见吸收光谱的温度特性, 发现该薄膜随温度的升高存在着非晶→晶相→非晶的变化。

* 国家科委863高技术项目。

收稿日期: 1998-04-20; 收到修改稿日期: 1998-06-30

2 实 验

本实验所用的酞菁染料由中国科学院北京感光所提供,其结构如图1所示。所用的基片为38 mm×12 mm×1.2 mm 的载玻片,基片先经洗液浸泡,然后在无水乙醇中用超声波清洗,最后用蒸馏水冲净,烘干备用。

将可溶性酞菁染料配制成约20 g/L 的甲苯溶液,然后把此溶液滴加在基片上,控制合适的转速和时间,在 GKF-121匀胶机上完成旋涂膜的制备。

需退火的样品在管式炉中加热,升到需要的温度后恒温30 min,然后迅速降温,在整个升温 and 降温过程中全部有氮气氛围保护。测定退火样品的吸收光谱时,采用 Perkin-Elmer Lambda 9UV/Vis/NIR 光谱仪。X 射线衍射谱图在 Rigaku RAX-10 X 射线衍射仪上测定($\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 180 mA),扫描角度 $2\theta = 3^\circ \sim 20^\circ$ 。

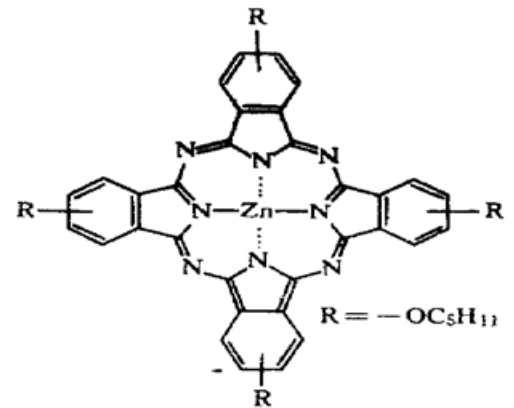


Fig. 1 Chemical structure of TNPPcZn

3 结果与讨论

3.1 四新戊氧基酞菁锌旋涂膜在不同温度退火后的吸收光谱

图2为四新戊氧基酞菁锌在甲苯溶液中(浓度为 10^{-5} mol/L)的吸收光谱。尽管曾经发现酞菁铅(PbPc)在甲苯溶液中仅以单体存在,但对于大部分酞菁分子来说,一般都要形成二聚体、三聚体,甚至更高的聚集体^[7]。图2中680 nm 的主峰是单体的吸收峰,620 nm 的肩峰是聚集体引起的吸收峰。两吸收峰的强弱分别代表了单体和聚集体在体系中含量的相对高低。

四新戊氧基酞菁锌旋涂膜在不同退火温度下的吸收曲线如图3所示。与溶液中的吸收曲线比较,不同之处在于固体薄膜中形成了更多的聚集体,630 nm 的吸收峰成为伴随680 nm 吸收峰不能完全分辨的边峰。在150℃退火后,680 nm 的单体峰下降,630 nm 的聚集体峰升高,吸收曲线转变为典型的聚集体吸收曲线。随着热处理温度的升高,吸收曲线保持了这种趋势。当退火温度升高到400℃时情况发生了逆转,单体峰重新成为主峰,450℃时这种趋势

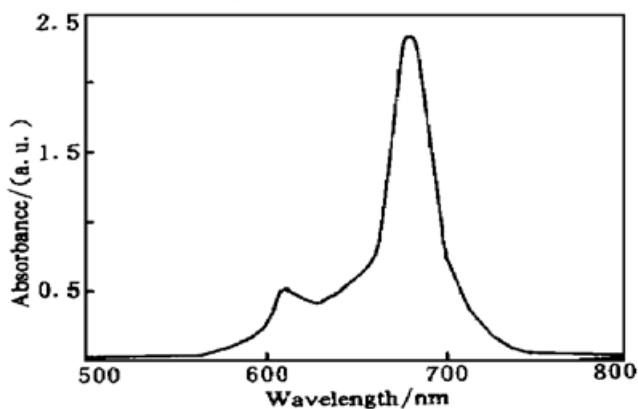


Fig. 2 Absorption spectra of TNPPcZn in toluene solution

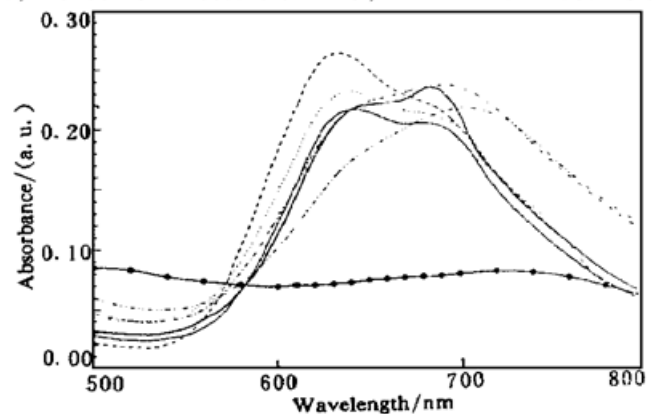


Fig. 3 Absorption spectra of TNPPcZn spin-coating film annealed at various temperature. (— ambient temperature; - - - 150℃; ··· 250℃; -·- 350℃; - - - 400℃; - - - 450℃; —●— 500℃)

更加明显。在500℃热处理后因温度太高，酞菁分子几乎全部升华，吸收曲线近乎为一条直线，此时从图上可以看出其值并没有完全降到零，而是在0.08左右，这是由于极少量有机物杂质在500℃的高温下发生炭化，从而在基片上留下了微量杂质，正是这些微量杂质引起了不大的吸收。

3.2 四新戊氧基酞菁锌旋涂膜在不同温度退火后的 X 射线衍射谱图

如上所述，经过加热处理，酞菁的聚集体状态发生了变化，这种变化可能会导致化合物的晶型结构发生相应的变化。作者利用 X 射线衍射进行了进一步的研究。图4为在不同温度退火后四新戊氧基酞菁锌旋涂膜的 X 射线衍射谱图。刚刚旋涂成膜后没有衍射峰。对应于图3中150℃的变化，在图4中150℃的曲线上出现了 $d \approx 1.8 \text{ nm}$ 的衍射峰。随着处理温度的升高，该峰更加尖锐、强烈，说明晶体生长得更加完善，结晶性增强。当温度升高到400℃，衍射峰消失，薄膜有序性变差，重又回到非晶的状态。温度继续升高到450℃后，没有发现更进一步的显著变化。

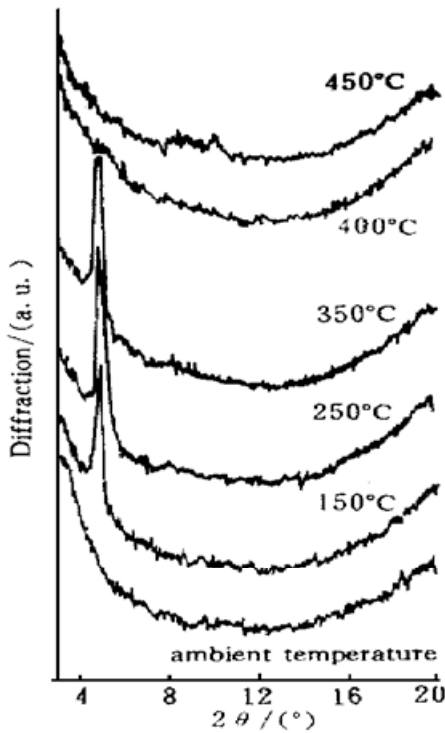


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of TNPPcZn spin-coating film annealed at various temperature

3.3 讨 论

在酞菁环平面上，由18个原子组成的共轭 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁引起了紫外区的 B 带吸收和可见区的 Q 带吸收。四新戊氧基酞菁锌的 Q 带吸收在680 nm 左右，然而除了这个吸收峰之外，由于酞菁本身强烈的聚集性质，在620 nm 出现了聚集体的吸收峰(图1)。酞菁的聚集体实际上是一种二聚体(dimer)、三聚体(trimer)……等低聚物的平衡分布^[7]，其中二聚体占大多数。图5是 Kasha 提出的二聚体相对于单体的分裂和能量移动的模式^[8]。当分子之间形成平行的面-面二聚体时，聚集体的吸收峰相对于单体发生蓝移；当分子头尾相接时，发生红移；而当分子之间呈一定角度时，聚集体的吸收峰会发生分裂。这里四新戊氧基酞菁锌分子之间形成了面对面的聚集体，光谱蓝移到了620 nm。

将四新戊氧基酞菁锌旋涂成膜后，溶剂原本起到的分散作用消失，染料分子之间的距离靠得更近，不仅形成聚集体的可能性大大增加，而且聚集程度也有所增加，所以在图3中看到，即使未加热处理时，聚集体的吸收已增加很多，成为与主峰相差不多的肩峰。同时还观察到薄膜的吸收峰比在溶液中时的要宽，根据分子激子理论中的达维多夫(Davydov)规则^[8]，聚集体中从基态到激发态允许的电偶极矩跃迁数等于聚集体单元所含的分子数，可以认为聚集程度加大，允许跃迁增多，所以形成了宽谱带。

薄膜样品在150℃退火处理后，很明显发生了由非晶向晶相的转变，对于这个过程，可从图3中150℃的吸收曲线变为以聚集体的吸收峰为

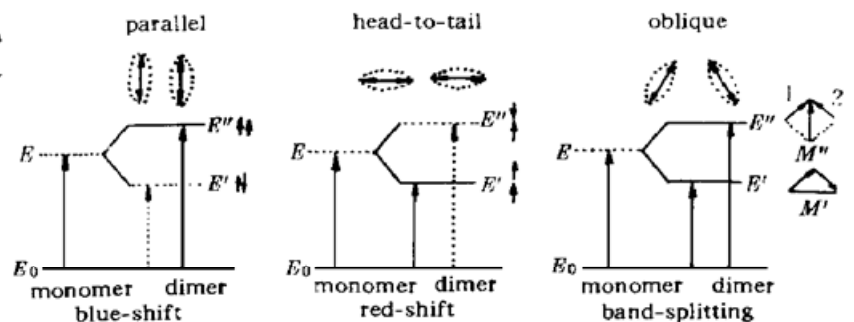


Fig. 5 Exciton splitting in dimers of various geometries

主峰上看出。这说明有序的晶相结构有助于聚集体的形成。因而推测,在晶相结构中,平面状的酞菁分子是以面对面的聚集体形式存在的。随着处理温度的升高,这种趋势得到了加强,伴随着更多的非晶相向晶相的转变,聚集体的成分也逐渐增多。转折点发生在400℃。由于较高的温度使分子热运动加剧,晶相结构遭到破坏,酞菁分子偏离了晶格位置,原本形成的面-面聚集体也发生了解聚,伴随着晶体向非晶的转变,部分聚集体也发生了向单体的转变,反映在图3的吸收曲线上就是400℃时单体峰重又占据了主导地位。

结 论 四新戊氧基酞菁锌旋涂膜中,主要存在吸收为680 nm 的分子单体和吸收为630 nm 的分子聚集体。随着热处理温度的升高,薄膜晶化,单体逐渐转变为聚集体;温度进一步升高到400℃时,旋涂膜又发生了向非晶的转变,单体重新成为主要成分。初步构成了一个单体→聚集体→单体的循环。

参 考 文 献

- [1] 王竹庭,鲁开娟. 酞菁高分子及用途. 高分子通报, 1992, 12(4) ·237~ 244
- [2] Kivits P, de Bont R, van der Veen J. Vanadyl phthalocyanine: an organic material for optical data recording. *Appl. Phys. (A)*, 1981, 26(2) ·101~ 105
- [3] Moser F H, Thomas A L. *The Phthalocyanines*. Boca Raton, FL: Chemical Rubber Company, 1983. 21 ~ 23
- [4] 石祖荣,钱人元. 酞菁铜的多晶性. 化学通报, 1983, (9) ·42~ 45
- [5] 罗 涛,张伟清,祁长鸿等. LB 薄膜中四新戊氧基酞菁锌和四壬基酞菁铜分子聚集体的吸收光谱的温度特性. 光学学报, 1992, 12(8) ·723~ 728
- [6] Luo Tao, Gan Fuxi. Optical recording behavior of tetra-neopentoxy phthalocyanine zinc Langmuir-Blodgett film. *Appl. Opt.*, 1994, 33(17) ·3760~ 3763
- [7] Snow A W, Jarvis N L. Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106(17) ·4706~ 4711
- [8] Kasha M. Molecular excitations in small aggregates. In: *Spectroscopy of the Excited State*. Baldassare D B. ed. New York: Plenum Press, 1976. 337~ 363

Temperature Dependence of Absorption Spectra of TNPPcZn Spin-Coating Film

Yin Jinlong Gu Donghong Gan Fuxi

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

(Received 20 April 1998; revised 30 June 1998)

Abstract Thin films of TNPPcZn (Tetra-neopentoxy phthalocyanine Zinc) were spin-coated onto glass substrates. Studies on the changes of TNPPcZn aggregate have been made by using films annealed at various temperature. The XRD patterns and absorption spectra over the wavelength range of 500~ 800 nm were measured. With the increasing temperature, monomer of TNPPcZn was transformed into aggregate gradually. But when the temperature was upto 450℃, aggregate was changed to monomer again. At the same time, phase changes occurred from amorphous to crystal then to amorphous again.

Key words phthalocyanine, spin-coating film, absorption spectra, phase change.