

偶氮染料掺杂高分子 PMMA 薄膜的光学参数*

王光斌** 李 晶 侯立松 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 在单晶硅片上, 利用旋涂法, 制备了偶氮染料掺杂高分子(PMMA)薄膜, 利用可变入射角、波长扫描的全自动椭圆偏振光谱仪, 研究了薄膜的复折射率、吸收系数和厚度, 分析了影响薄膜电子光谱的因素。研究结果表明, 该薄膜在 400~ 600 nm 波长范围内, 存在强而宽的吸收, 并且发现分子的聚集状态对该染料的吸收光谱有较大的影响。

关键词 偶氮染料薄膜, 椭圆偏振光谱, 光学常数。

1 引 言

偶氮类化合物作为有机光存储材料, 以其独特的光学性质成为研究的热点。目前, 对于偶氮类材料在光存储方面的研究主要集中在作为光盘记录介质和全息记录介质的研究上^[1~6]。偶氮类化合物的分子结构特征是在两个芳环之间以 N=N 双键连接, 推-拉型偶氮染料是一类在偶氮分子长轴方向两端, 同时引入具有推电子和拉电子取代基的偶氮化合物。拉电子基团或推电子基团产生的诱导效应和共轭效应, 导致分子大 π 键电子云流动性增大, 使偶氮键成为一种有效的电子通道, 分子中 $\pi-\pi^*$ 跃迁的能级差减小, 电子容易受光的激发, 这类材料的研究已经成为偶氮类材料研究的重点课题之一^[7~9]。

折射率、吸收系数和厚度等是薄膜设计、制备和应用所必需的重要参数。然而, 到目前为止对于偶氮染料类薄膜材料的光学常数研究报道较少。

本文在单晶硅片上, 利用旋涂法, 制备了偶氮染料掺杂高分子薄膜。利用可变入射角、波长扫描、同步旋转起偏器和检偏器的全自动椭圆偏振光谱仪, 研究了薄膜的复折射率、吸收系数和薄膜厚度等光学参数, 并分析了影响薄膜电子光谱的因素。

2 实 验

2.1 薄膜材料制备

用属于推-拉型结构的二乙基胺基偶氮苯邻羧酸作为偶氮染料, 其中羧基(COOH)作为拉

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 59832060), 中国博士后科学基金和中国科学院上海光学精密机械研究所所长基金资助课题。

** 现通讯地址: 上海大学理学院化学系, 上海 201800。

收稿日期: 1999-01-14; 收到修改稿日期: 1999-02-24

电子基团, 乙胺基[$N(CH_2CH_3)_2$]作为推电子基团, 选用的掺杂材料为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

将偶氮染料和高分子化合物(PMMA)的混合物溶解于分析纯的三氯甲烷中, 超声波振荡 1 h, 至完全溶解, 分别用孔径为 $0.55 \mu\text{m}$ 和 $0.22 \mu\text{m}$ 的过滤器过滤, 滤液用作涂膜溶液, 在匀胶机(GKF-121, 天津)成膜。所得薄膜在室温条件下置于暗处自然干燥 24 h。基片是直径 30 mm、厚度 0.5 mm 的单晶硅片。基片先用稀的氢氟酸处理, 再用稀硫酸和过氧化氢的混合溶剂洗涤。

2.2 光谱测定

室温下, 在新型全自动椭圆偏振光谱仪上(复旦大学物理系研制)对膜片进行了测量。该椭圆偏振光谱仪采用可变入射角及波长扫描、同步旋转起偏器和检偏器。本文测量波长范围是 350~ 800 nm。35 个测量点, 入射角分别为 60° 、 65° 、 70° 。本实验所用仪器的椭偏参量振幅(ψ)和相位(Δ)的测量精确度分别为 $\pm 0.01^\circ$ 和 $\pm 0.02^\circ$ 。

3 结果与讨论

椭圆偏振光法是利用入射线偏振光经过薄膜材料时, 其 s 分量和 p 分量的相位发生不同变化, 因而反射光一般为椭圆偏振光, 通过检偏技术测量反射光光强和相位的变化, 实现对薄膜材料光学参数的测量。

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 ρ , 定义为:

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

其中, 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 Δ 是复振幅反射系数比值的幅值和相位。 ψ 和 Δ 是通常所称的椭偏角。椭偏光谱测量的优点是对薄膜材料无破坏性, 且测量灵敏度高, 详细的椭偏光谱原理和方法可参阅文献[10, 11]。

本文利用三相模型(空气-薄膜-基片)方法, 以标准的数值计算方法得到了薄膜的光学参数(n , k)和厚度。由计算得到的偶氮染料薄膜厚度为 172.1 nm。

在本文测量中, 由光电倍增管信号的振幅和相位可以将 ρ 用 $\tan \psi$ 和 $\cos \Delta$ 来表述。也可

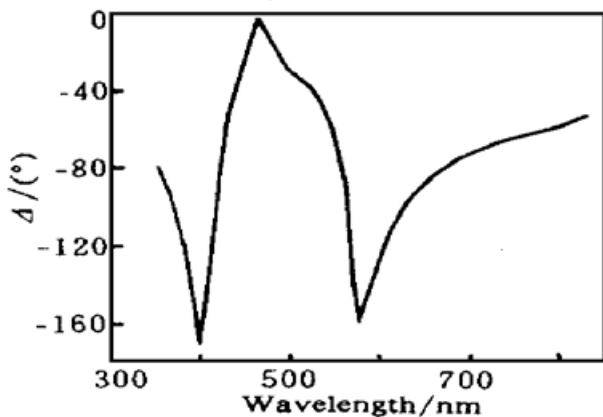


Fig. 1 Ellipsometric parameter Δ of a 172.1 nm thick azo dye-doped film as a function of the wavelength

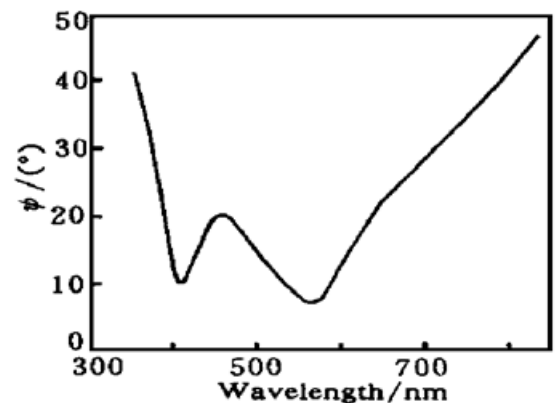


Fig. 2 Ellipsometric parameter ψ of a 172.1 nm thick azo dye-doped film as a function of the wavelength

采用 ψ 和 Δ 来表述. 图 1 和图 2 分别给出了椭圆参量 Δ 和 ψ 随波长的变化.

图 3 给出了薄膜的复折射率 $N(N = n + ik)$ 的虚部 k 值随波长的变化. 在 350~ 500 nm 范围内, k 值随着波长的变长而增加, 其峰值约为 0.465. 在 500~ 800 nm 范围内, k 值随着波长的变长而减小. 复折射率的实部与色散有关, 而其虚部可以衡量电磁波在介质中的损耗.

图 4 给出了薄膜的复折射率的实部 n 随波长的变化图. 在 350~ 550 nm 范围内, n 值随着波长的变长而增加, 在 550 nm 附近达到极大值(2.01). 在 550~ 800 nm 范围内, n 值随着波长的变长而减小. Holslag 等人的研究结果表明, 较高的 n 值有利于光盘记录材料的记录性能^[12].

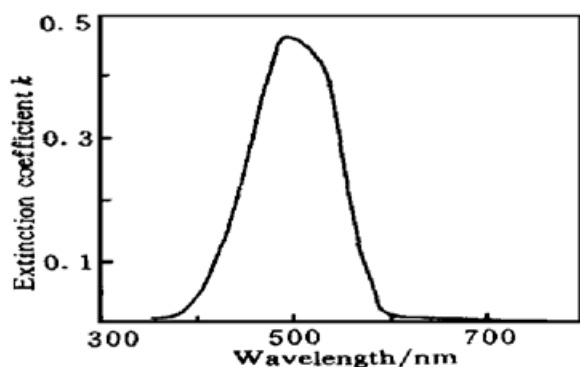


Fig. 3 Imaginary part k of complex refractive index of the azo dye-doped film

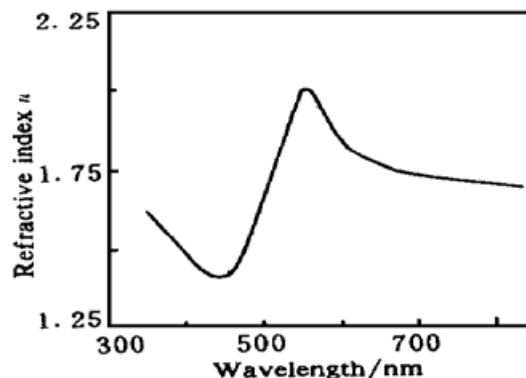


Fig. 4 Real part n of complex refractive index of the azo dye-doped film

偶氮化合物在紫外和可见光区域, 存在着强的吸收谱带. 归属于分子内 $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, 即苯环的 B 带和 K 带和偶氮基团的 K 带. 其中在可见区的吸收峰归属于偶氮基团的电子跃迁(K 带)^[13]. 目前对于偶氮类化合物的光学性质研究, 均是以它们在可见区的光谱特性为基础.

为了了解薄膜的光谱响应特性, 可以从复折射率换算出薄膜的吸收系数,

$$\alpha = 4\pi k \lambda^{-1}$$

图 5 给出了薄膜的吸收系数随波长的变化关系, 很明显, 该薄膜在 400~ 600 nm 范围内有强的吸收, 说明薄膜在较宽的范围内有强的光谱响应. 这有利于提高材料的光记录性能. 该偶氮染料薄膜在可见区域具有强的光谱吸收, 可作为与 Ar^+ 激光器(514.5 nm)相匹配的光盘记录材料^[7].

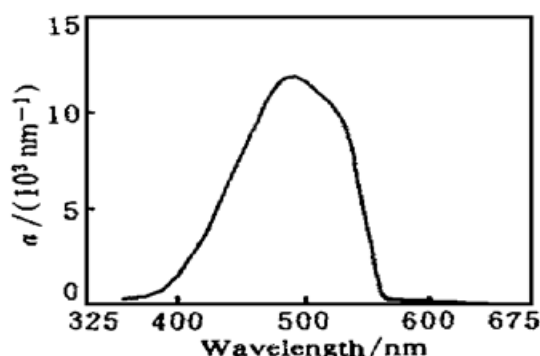


Fig. 5 Absorption spectrum of the azo dye-doped PMMA film

将薄膜态与溶液态的吸收带^[7]相比较, 可以发现二者在位置和峰形上存在差异, 其差异程度取决于分子的聚集状态, 即与分子内取代基的空间效应、电子效应、分子间范德瓦耳斯作用力、分子的取向、分子偶极矩的大小、分子内基团间相互作用等因素有关. 同一种染料在不同的介质中显示出不同的吸收光谱, 说明该染料分

子的电子状态对环境比较敏感.

偶氮染料是具有一定共轭程度的化合物, 它们的基本结构特征, 即骨架决定了它们的主要吸收峰的范围(最大吸收峰在可见区内). 一般共轭程度越大, 分子的基态与第一激发态之间的能级差越小, 其吸收峰发生红移^[13].

偶氮染料的第二结构特征(苯环上的取代基)对吸收峰的位置具有一定影响。取代基的电子效应(诱导效应和共轭效应)影响分子中电子云密度分布,使分子的基态与激发态之间的能级差发生变化,其吸收峰发生移动。

将推、拉电子基团引入到偶氮分子的苯环上,使偶氮分子的电子结构发生较大变化。当拉电子基团,如羧基-COOH 引入到苯环分子中,产生诱导效应和共轭效应,使苯环电子云密度向羧基移动,且环上各碳原子电子云密度分布不均,分子产生极性。

另外当推电子基团[如乙胺基-N(CH₂CH₃)₂]引入到苯环中,产生 p- π 共轭作用,即乙胺基中的氮原子含有未成键的电子,它具有推电子性质,使电子移向苯环,同样使苯环分子中各碳原子电子云密度分布不均,分子产生偶极矩。

因此,无论是拉电子基团或推电子基团,当它与共轭体系相连,都导致大 π 键电子云流动性增大,使偶氮键成为一种有效的电子通道,分子中 π - π^* 跃迁的能级差减小,电子容易受光的激发。通过在偶氮染料分子中引入不同种类的取代基,调节化合物分子结构,将有利于提高该类材料的光学性能。

结 论 以旋涂法在单晶硅片上制备了偶氮染料掺杂薄膜。利用可变入射角,波长扫描的全自动椭圆偏振光谱仪研究了该薄膜的光学性质。获得了该薄膜的复折射率、吸收系数等光学参数。结果表明,该薄膜在可见区有较高的 n 值,这有利于提高材料的记录性能,并且在 400 ~ 600 nm 波长区域内有强的光谱响应。与溶液态的吸收光谱相比较,由于分子的聚集状态不同,而使薄膜态的吸收峰的位置发生了位移,并且峰形发生了增宽。

感谢复旦大学物理系陈尧良教授在椭偏光谱测量中给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] Xie S, Natanuhn A, Rechon P. Recent developments in aromatic azo polymer research. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(5) : 403~ 411
- [2] Dvornikov A S, Rentzepis P M. Novel organic ROM materials for optical 3D memory devices. *Opt. Commun.*, 1997, **136**(1, 2) : 1~ 6
- [3] Aoki H, Lshikawa K, Takezoe H *et al.*. Photoinduced destruction of polar structure in dye-pendant polymers studied by second-harmonic generation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**(1A) : 168~ 171
- [4] Bach H, Anderle K, Fuhrmann T *et al.*. Biphoton-induced refractive index change in 4-amino-4-nitroazobenzene/polycarbonate. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(10) : 4135~ 4140
- [5] Pham V P, Manivannan G, Lessard R A *et al.*. New azo-dye-doped polymer systems as dynamic holographic recording media. *Appl. Phys. (A)*, 1995, **60**(3) : 239~ 242
- [6] Couture J J A. Polarization holographic characterization of organic azo dyes/PVA films for real time applications. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(20) : 2858~ 2866
- [7] Wang Guangbin, Hou Lisong, Gan Fuxi. Preparation and optical characterization of push-pull azo dye-doped poly(methylmethacrylate) thin films as optical recording media. *Proc. SPIE.*, 1998, **3562** : 51~ 55
- [8] Chen A G, Brady J. Real-time holography in azo-doped liquid crystals. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(6) : 441~ 443
- [9] Kippelen S B, Peyghambarian N, Lyon S R *et al.*. Dual-grating formation through photorefractivity and photoisomerization in azo-dye-doped polymers. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(1) : 68~ 70
- [10] Jellison G E, Jr.. The calculation of thin film parameters from spectroscopic ellipsometry data. *Thin*

Solid Films. 1996, **290-291**(1) : 40~ 45

- [11] Azzam R M A, Bashara N M. *Ellipsometry and Polarized Light*, New York: North-Holland, 1977.
[12] Holtslag A H M, Mccord E F, Buning G H W. Recording mechanism of overcoated metallized dye layers on polycarbonate substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(2B) : 484~ 493
[13] 罗庆尧, 邓延倬, 蔡汝秀等. 分光光度分析. 北京: 科学出版社, 1992, 23~ 35

Determination of Optical Parameters of a Azo Dye-Doped PMMA Thin Film

Wang Guangbin Li Jing Hou Lisong Gan Fuxi

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

(Received 14 January 1999; revised 24 February 1999)

Abstract A azo dye-doped polymer thin film has been made by spin-casting method on single-crystal silicon. The optical parameters of the film have been measured at a scanning ellipsometer with the analyser and polarizer rotating synchronously in the wavelength region of 350~ 800 nm. The results show that the film has a strong and broad absorption in the region, and the aggregation state of the dye molecules greatly influences its absorption spectrum.

Key words azo dye film, spectroellipsometry, optical parameters.