

文章编号: 0253-2239(2001)05-0634-04

亚酞菁薄膜的折射率和吸收特性*

王 阳 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一种新的亚酞菁(三硝基溴硼亚酞菁)薄膜。利用全自动椭圆偏振光谱仪研究了该薄膜的椭圆偏振光谱, 测量了其复折射率、复介电常数和吸收系数, 估算了薄膜在窗口区域的俘获能级并对其吸收谱的成因作了分析。

关键词: 三硝基溴硼亚酞菁; 薄膜; 椭圆偏振光谱; 折射率; 吸收系数

中图分类号: O621.22 文献标识码: A

1 引 言

在过去的几十年里, 酞菁(Pc)因其优良的光学和半导体特性而受到物理学家和化学家的广泛关注^[1]。研究表明, 它在非线性光学^[2]和光存储^[3]等方面具有广阔的应用前景。近年来, 一种新的酞菁类化合物——亚酞菁(SubPc)以其特有的结构和性能成为研究热点^[4-11]。

亚酞菁由三个异吡啶单位互连而成(比酞菁少一个), 为离域的 14π 电子共轭体系(酞菁是离域的 18π 电子体系)。其中心原子是硼, 轴向配位体一般为卤素或烷氧基衍生物。它不同于一般酞菁的中心对称二维平面结构, 是非中心对称的锥形近平面结构。

此外, 亚酞菁和酞菁一样具有高的热和化学稳定性, 在光电子领域具有较大的应用潜力。然而由于难于合成和纯化, 目前文献中有关亚酞菁的报道尚不多见, 而且有限的研究主要集中在光学非线性上, 一些研究中需要了解的基本光学性质(折射率、吸收系数等)还未见公开报道。

本文利用同步旋转起偏、检偏器(RAP)型的宽谱扫描全自动椭圆偏振光谱仪^[12,13], 研究了真空制备、不受溶剂影响的三硝基溴硼亚酞菁(BTN-SubPc)薄膜的复折射率、复介电常数和吸收系数, 估算了化合物在窗口区域的俘获能级并对其吸收谱的成因作了分析。这些结论对进一步理解其物化性质和开发功能器件具有重要意义。

2 实 验

用于椭圆偏振光谱测量的样品是通过物理气相沉积(PVD)法在真空下(2.7×10^{-3} Pa)将 BTN-SubPc 沉积在单晶硅片上, 制备过程中基片保持室温。BTN-SubPc 的分子结构如图 1 所示, 由三个相同的硝基取代异吡啶单位组成, 轴向有一溴原子与中心原子硼相连。该染料的合成与三硝基氯硼亚酞菁(CTN-SubPc)^[14] 类似, 由华东理工大学合成^[15] 并提供。

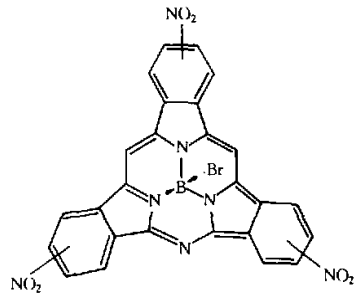


Fig. 1 Chemical structure of bromoboron trinitro-subphthalocyanine (BTN-SubPc)

椭圆偏振光谱测量在一种改进型全自动椭圆偏振光谱仪(RAP-I 型, 复旦大学)^[12,13] 上完成, 在 400 nm ~ 700 nm 波段内包含 31 个等距测量波长, 入射角分别为 60° 、 65° 和 70° 。薄膜的厚度及光学和介电常数由测得的椭圆参数利用美国 SCI 公司设计的 Film Wizard[®] 软件拟合计算得到。详细实验原理参见文献[16]。

3 结果和讨论

椭圆偏振光谱仪测量斜入射于样品的偏振光经反射后的偏振态变化。为使理论分析和实验测定方

* 国家自然科学基金(59832060)资助项目。

收稿日期: 2000-03-15; 收到修改稿日期: 2000-05-08

便,定义^[17]

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\Psi \exp(i\Delta), \quad (1)$$

这就是椭偏术基本方程。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 Δ 的物理意义分别是经过整个系统反射后光波中 p 分量与 s 分量的振幅比和

相位移动之差, Ψ 和 Δ 即通常所称的椭偏角。在实际测量中,由光电倍增管信号的振幅和位相可将 ρ 用 $\tan\Psi$ 和 $\cos\Delta$ 来表述,图 2 给出了不同入射角下椭偏参数 $\tan\Psi$ 和 $\cos\Delta$ 随波长的变化。根据单层膜中的光传播模型, ρ 是膜层复折射率 $N(N = n - ik)$ 和厚度 d 的超越函数,借助计算机可以利用椭偏参数求得 N, d 。式中 k 为消光系数。

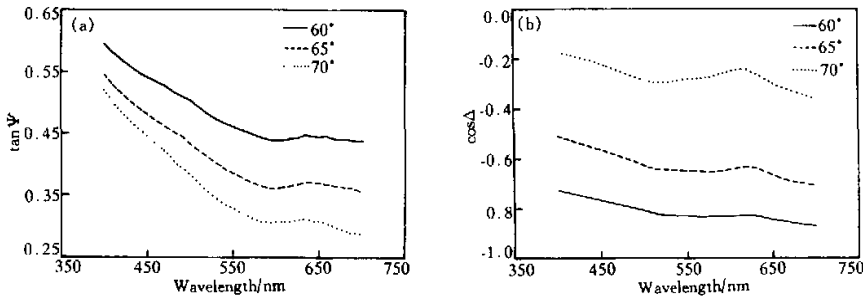


Fig. 2 Ellipsometric parameters $\tan\Psi$ (a) and $\cos\Delta$ (b) of BTN-SubPc thin film deposited on a single-crystal silicon substrate

薄膜的光学性质还可以用复介电常数 ϵ 来表征, ϵ 和 N 满足以下方程:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2, \quad N = \epsilon^{1/2}. \quad (2)$$

复介电常数和复折射率的实部和虚部可以通过下述方程相联系:

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

$$\epsilon_2 = 2nk, \quad (4)$$

它们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。图 3 和图 4 分别给出了 BTN-SubPc 薄膜的复折射率和复介电常数的实部和虚部;膜厚经计算为 32.8 nm。

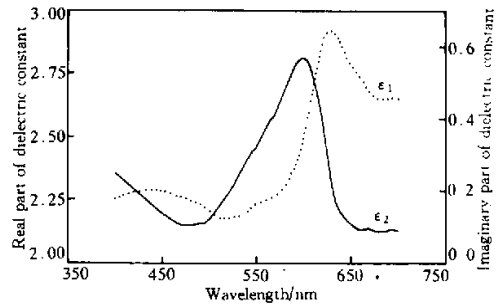


Fig. 4 Variation in real ϵ_1 and imaginary ϵ_2 parts of dielectric constant as a function of wavelength for BTN-SubPc PVD film

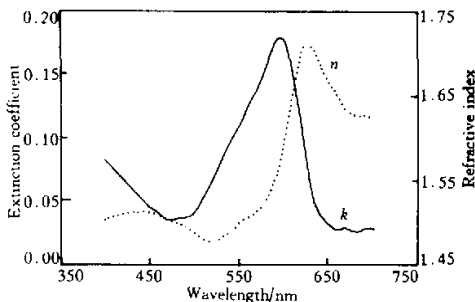


Fig. 3 Variation in refractive index n and extinction coefficient k as a function of wavelength for BTN-SubPc PVD film

薄膜的吸收系数 α 可以通过下式从光学常数或介电常数得到:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{2\pi\epsilon_2}{\lambda n}, \quad (5)$$

式中 λ 为波长。BTN-SubPc 薄膜的吸收系数随波长的变化示于图 5。

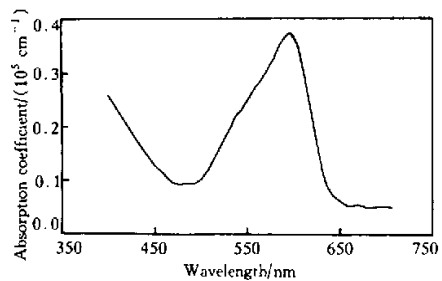


Fig. 5 Absorption coefficient of BTN-SubPc PVD films as a function of wavelength

SubPc 的紫外-可见光谱研究表明^[4-11],在 200 nm~350 nm 和 450 nm~600 nm 区域有两个强吸收带,和金属酞菁 (MPc) 的很相似,只不过有蓝移,这与其共轭程度的减小有关。图 5 BTN-SubPc 的吸收谱显示了它在 500 nm~650 nm 区域的宽广

吸收带(由于迄今酞菁类化合物的许多重要应用都是基于其在可见光区的独特光学性质,故本文对BTN-SubPc的讨论也局限在此谱段)。和溶液中尖锐的吸收峰相比,固态酞菁类化合物光谱的展宽起源于相临共轭大环强烈的激子耦合,展宽程度也与耦合程度密切相关。耦合程度取决于多种因素,如环间距、重叠位置、环取向角、取代基及跃迁带的消光系数等^[1]。BTN-SubPc的最大吸收出现在600 nm左右,溶液光谱中的双峰(分别代表SubPc具有 C_1 和 C_3 对称性的两种结构异构体)并不明显;在短波方向有两个弱的肩峰,分别在540 nm和560 nm附近;此外还有两个弱吸收峰出现在低能一侧,位于650 nm~700 nm间。和CTN-SubPc真空蒸发膜的吸收谱^[6]相比,吸收峰的位置和形状非常相似,说明吸收光谱对中心原子上的轴向配位原子并不十分敏感;而同时SubPc取代基的变化可以造成最大吸收峰20 nm以上的移动^[7],其给电子(或受电子)能力的高低也会对SubPc的二阶非线性光学性质产生显著影响^[9]。BTN-SubPc的吸收系数 α 在400 nm~700 nm区域具有相同的数量级(在 10^4 cm^{-1} 尺度),和以前所研究的MPc相比^[17~19],要明显小一些。

SubPc的吸收谱中显示出一系列的电子跃迁。其在可见光区和紫外区的两个主要吸收带(Q带和B带)分别来源于大环 π 系统的最初两个允许的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁;其在500 nm~600 nm谱段的两个肩峰可能和振动跃迁有关。Diaz-Garcia等人建立了一个包括基态和三个激发态(与谱中的Q、B带和肩峰对应)的唯象四能级模型,可较好拟合非线性数据^[4]。然而由于SubPc分子的具体电子结构至今仍不清楚,很难精确描述其吸收带。和MPc中金属至配位体或配位体至金属的电荷转移(MLCT或LMCT)类似^[11],SubPc的中心原子也可能和其配位体间发生电荷转移。转移带的能量取决于中心原子的自旋及氧化状态。此外,考虑到SubPc分子所具有的大环共轭 π 电子体系,以及在形成紧密堆积时沿某方向的分子会十分靠近,造成比较有效的分子间 π 电子云的重叠,从而降低分子间电子跃迁的势垒,有可能导致电子从一个分子跳到临近的分子上,形成一个有别于分子内电子态的新束缚态,即分子间电荷转移激子(CTE)态。这种电荷转移过程已在同样具有 C_n 对称性的SnPc物理气相沉积薄膜中被观察到^[20]。一旦电荷转移和配位体中心跃迁重叠,会对Q和B带跃迁产生影响,使光谱更加复杂。

图5中出现在Q带长波区域的两个弱峰也许就来源于电荷转移。

为了进一步获得带间跃迁信息,分析了SubPc的基本吸收边数据。我们知道, $\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收才和直接带间跃迁有关,而直接带间跃迁时吸收系数和光子能量满足以下关系^[21]:

$$\alpha = \alpha_0 (h\nu - E)^n, \quad (6)$$

式中 E 为能隙, n 的值可以取1/2(允许跃迁)或3/2(禁戒跃迁)。于是被允许的直接跃迁能隙可以通过如图6所示 α^2 与光子能量的关系图来拟合确定。BTN-SubPc物理气相沉积薄膜在窗口区域的两个俘获能级分别为2.77 eV和1.97 eV,对应波长为449 nm和630 nm,恰恰是折射率(n)取最大值时所对应的波长。

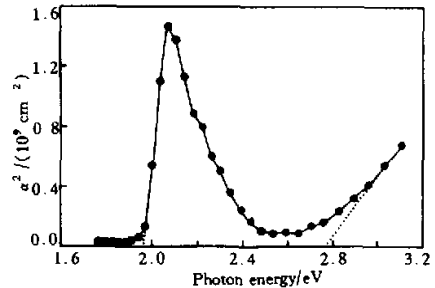


Fig. 6 Photon energy dependence of α^2 for BTN-SubPc PVD films

结论 通过真空镀膜法在单晶硅片上制备了一种新的亚酞菁(三硝基溴酞菁,BTN-SubPc)薄膜,在RAP型宽谱扫描全自动椭圆偏振光谱仪上研究了该薄膜的光学性质,获得了在400 nm~700 nm波段薄膜的复介电常数和光学常数,进而计算了其吸收系数和俘获能级。结果表明BTN-SubPc薄膜的Q带具有较大吸收,且较MPc有较大蓝移,有望在短波长光存储等方面获得应用。BTN-SubPc薄膜的吸收谱中显示出一系列的电子跃迁,电荷转移的存在可能使其光谱特征复杂化。

致谢 感谢华东理工大学田禾教授提供了本研究所用的亚酞菁染料。

参 考 文 献

- [1] Leznoff C C, Lever A B P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Cambridge: VCH, 1989.
- [2] Torre G D, Vazquez P, Agullo-Lopez F *et al.*. *Phthalocyanines and related compounds: Organic targets*

- for nonlinear optical applications. *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**(8):1671~1683
- [3] Gan Fuxi, Hou Lisong. Optical storage using organic compounds as recording materials. *Proc. SPIE*, 1996, **2931**:34~41
- [4] Diaz-Gacia M A, Agullo-Lopez F, Sastre A *et al.*. Third harmonic generation spectroscopy of boron subphthalocyanine. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99** (41): 14988~14991
- [5] Sastre A, Torre T, Diaz-Gacia M A *et al.*. Subphthalocyanines; Novel targets for remarkable second-order optical nonlinearities. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**(11):2746~1747
- [6] Rojo G, Hierro A, Diaz-Gacia M A *et al.*. Second harmonic generation from trinitro-substituted subphthalocyanine films; Evidence of noncentrosymmetric molecular organization. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70** (14):1802~1804
- [7] Kipp R A, Simon J A, Beggs M *et al.*. Photophysical and photochemical investigation of a dodecafluorosubphthalocyanine derivative. *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**(28):5659~5664
- [8] Rey B D, Keller U, Torres T *et al.*. Synthesis and nonlinear optical, photophysical, and electrochemical properties of subphthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**(49):12808~12817
- [9] Rojo G, Agullo-Lopez F, Rey B D *et al.*. Macroscopic and microscopic second-harmonic response from subphthalocyanine thin films. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84** (12):6507~6512
- [10] 王小兵, 唐代华, 甄 珍等. 可溶性亚酞菁的合成, 光谱及聚集性质的研究. *感光科学与光化学*, 1999, **17** (2):168~171
- [11] 梁志坚, 唐福龙, 干福熹等. 一种新的亚酞菁的共振三阶非线性光学性质. *物理学报*, 2000, **49**(2):252~255
- [12] Chen Liangyao, Feng Xingwei, Su Yi *et al.*. Improved rotating analyzer-polarizer type of scanning ellipsometer. *Thin Solid Films*, 1993, **234**(1/2):385~389
- [13] Chen Liangyao, Feng Xingwei, Su Yi *et al.*. Design of scanning ellipsometer by synchronous rotation of the polarizer and analyzer. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(7):1299~1305
- [14] Geyer M, Plenzig F, Rauschnabel J *et al.*. Subphthalocyanines; Preparation, reactivity, and physical properties. *Synthesis*, 1996, (9):1139~1151
- [15] 涂海洋, 田 禾. 亚酞菁的合成及其光谱性质. *应用化学*, 2000, **17**(2):174~176
- [16] Azzam R M A, Bashara N M. *Ellipsometry and Polarized Light*. Amsterdam: North-Holland, 1977
- [17] Gu Donghong, Chen Qiying. Copper phthalocyanine film studied with spectroscopic ellipsometry. *Opt. Commun.*, 1994, **110**(5/6):576~580
- [18] Chen Qiying, Gu Donghong, Gan Fuxi. Spectroscopic ellipsometry studies of indium phthalocyanine film. *Phys. Status. Solidi (A)*, 1995, **147**(2):569~575
- [19] Chen Qiying, Gu Donghong, Gan Fuxi. Ellipsometric spectra of cobalt phthalocyanine film. *Physica (B)*, 1995, **212**(2):189~194
- [20] 陈凌冰, Wagiki A, Auzawa T等. SnPc 多晶薄膜的结构、光谱与线性二向色研究. *物理学报*, 1996, **45**(1): 146~152
- [21] Ambly S, Menon C S. Determination of the thermal activation energy and optical band gap of cobalt phthalocyanine thin films. *Mat. Lett.*, 1998, **34**:124~127

Refractive Index and Absorption of a New Subphthalocyanine Thin Film

Wang Yang Gu Donghong Gan Fuxi

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

(Received 15 March 2000; revised 8 May 2000)

Abstract: A new subphthalocyanine (bromoboron trinitro-subphthalocyanine) thin film was prepared by vacuum deposition on a single-crystal silicon substrate. The ellipsometric spectra of this film have been investigated on an improved rotating analyser-polarizer (RAP) type of scanning ellipsometer. The optical and dielectric constants, absorption coefficient and trapping levels of this film in the 400 nm ~ 700 nm wavelength region were given. The spectra were explained and discussed as well.

Key words: bromoboron trinitro-subphthalocyanine (BTN-SubPc); thin film; ellipsometric spectrum