

文章编号 : 0253-2239(2002)11-1286-05

溴代酞菁铜衍生物薄膜的折射率和吸收特性^{*}

吴谊群¹⁾²⁾ 顾冬红¹⁾ 干福熹¹⁾

(1), 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)
(2), 黑龙江大学化学化工学院, 哈尔滨 150080)

摘要 : 通过旋涂法在单晶硅片上制备了一系列含有不同数目溴取代基的酞菁铜衍生物 : 一溴代-四烷氧基酞菁铜 (MBTAPeCu), 二溴代-四烷氧基酞菁铜 (DBTAPeCu), 四溴代-四烷氧基酞菁铜 (TBTAPeCu) 和无溴代-四烷氧基酞菁铜 (NBTAPeCu) 薄膜, 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测定了上述薄膜的椭圆偏振光谱, 获得了该系列薄膜的复折射率、复介电常数和吸收系数, 研究了溴取代基对酞菁铜衍生物薄膜光学性质的影响。

关键词 : 溴取代基 ; 酞菁铜衍生物 ; 薄膜 ; 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

酞菁铜衍生物因其分子环平面由四个异吡咯单位互连形成, 为离域的 18π 电子共轭体系, 具有优异的热学、化学稳定性和结构的可修饰性, 近年来引起广泛关注^[1,2]。它们独特的光学和半导体特性, 使之成为新型的光电子薄膜材料, 在有机光波导、非线性光学和光存储等方面具有广阔的应用前景^[3~6]。大量的研究表明酞菁薄膜的光学和半导体性质主要取决于酞菁衍生物的化学组成和薄膜结构^[7~9]。为了设计和选择具有适当化学组成和结构的材料, 在分子层次上进行优化、提高波长匹配性、获得光学性质符合器件要求的酞菁薄膜, 了解共轭环上取代基对酞菁衍生物薄膜光学性质的影响及其规律是十分重要的。然而, 这方面的系统研究报道甚少。

薄膜的折射率和吸收系数是表征其光学性质的重要物理参量。椭圆偏振光谱法 (简称椭圆法) 是一种对样品无损伤, 且灵敏度高的测量方法^[10]。Martensson 等^[11]、尹津龙等^[12]曾分别采用椭圆法先后研究了四磺酸基酞菁旋涂膜的介电常数和四戊氧基酞菁旋涂膜的光学参量。然而, 至今尚无有关溴和烷氧基同时取代的酞菁铜旋涂膜椭圆偏振光谱的报道。

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测定了一系列含有不同数目溴取代基的酞菁铜衍生物 : 一溴代-四烷氧基酞菁铜 (MBTAPeCu), 二溴代-四烷氧基酞菁铜 (DBTAPeCu), 四溴代-四烷氧基酞菁铜 (TBTAPeCu) 和无溴代-四烷氧基酞菁铜 (NBTAPeCu) 旋涂膜的椭圆偏振光谱, 获得了该系列薄膜的复折射率、复介电常数和吸收系数, 研究了溴取代基对酞菁铜衍生物薄膜光学性质的影响。这对进一步了解共轭环上取代基对酞菁衍生物薄膜光学性质的影响及其规律, 深入理解酞菁衍生物薄膜的光学性质与其化学组成、结构之间的关系、设计和开发金属酞菁的光学和半导体功能器件具有重要意义。

2 实 验

实验所用的酞菁铜衍生物 : 一溴代-四烷氧基酞菁铜 (MBTAPeCu), 二溴代-四烷氧基酞菁铜 (DBTAPeCu), 四溴代-四烷氧基酞菁铜 (TBTAPeCu) 和无溴代-四烷氧基酞菁铜 (NBTAPeCu) 的化学结构如图 1 所示, 由本课题组合成, 详细的合成方法将另文报道。用于椭圆偏振光谱测量的薄膜样品在净化操作台上, 通过旋涂法将薄膜制备于经过净化处理的单晶硅片上, 在制备过程中保持相对湿度 RH40%, 温度 $(22.5 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

椭圆偏振光谱测量在同步旋转起偏-检偏器型的宽谱扫描全自动椭圆偏振光谱仪 (RAP-I 型, 复旦大学研制)^[13]上完成, 在 500 nm ~ 800 nm 波段内包含 31 个等距测量波长, 入射角分别为 55° 、 60° 和 65° 。薄膜

^{*} 国家自然科学基金 (59832060) 上海市光科技和上海市博士后科研基金资助课题。

E-mail : yqw8@hotmail.com

收稿日期 : 2002-02-08 ; 收到修改稿日期 : 2002-03-14

的厚度及光学和介电常数由测得的椭圆偏参量利用美国 SIC 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 [14]]

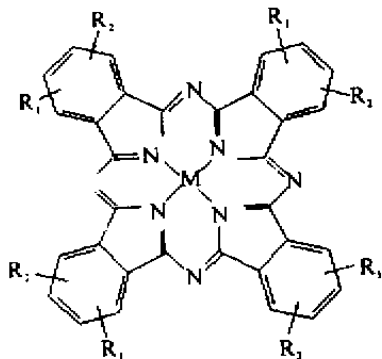


Fig.1 Molecular structure of phthalocyanine complex. $M = Cu$, $4R_1 = OC_8H_{17}$, $3R_2 = H$, $R_2 = Br$ for MBTAPcCu ; $M = Cu$, $4R_1 = OC_8C_{17}$, $2R_2 = H$, $2R_2 = Br$ for DBTAPcCu ; $M = Cu$, $4R_1 = OC_8H_{17}$, $4R_2 = Br$ for TBTAPcCu ; $M = Cu$, $4R_1 = OC_8C_{17}$, $4R_2 = H$ for NBTAPcCu

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。根据光度型椭圆仪的消光原理,入射于样品的圆偏振光经样品反射后形成线偏振光。为使理论分析和实验测定方便,定义

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

这就是椭圆术基本方程。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 分量和 s 分量的振幅比和相位移动之差, Ψ 和 Δ 即通常所称的椭圆角。根据单层膜中的光传播模型, ρ 为膜层复折射率 N ($N = n - ik$) 和厚度 d 的超越函数,借助计算机可以利用椭圆偏参量求得 N 和 d 。式中 k 为消光系数。

薄膜的光学性质还可以用复介电常数 ϵ ($\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$) 来表征, ϵ 和 N 满足以下方程:

$$N = \epsilon^{1/2}. \quad (2)$$

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 2 和图 3 分别给出了含有不同数目溴取代基的酞菁铜衍生物 MBTAPcCu、DBTAPcCu、TBTAPcCu 和 NBTAPcCu 薄膜的复介电

常数和复折射率的实部和虚部,它们的膜厚经计算分别为 75.12 nm、73.4 nm、76.8 nm 和 85.2 nm。

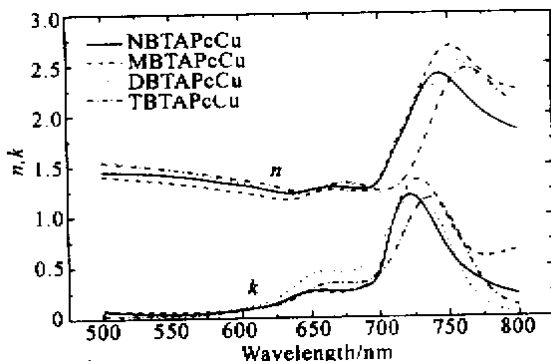


Fig.2 Variation in refractive index n and extinction coefficient k as a function of wavelength for NBTAPcCu, MBTAPcCu, DBTAPcCu and TBTAPcCu thin films

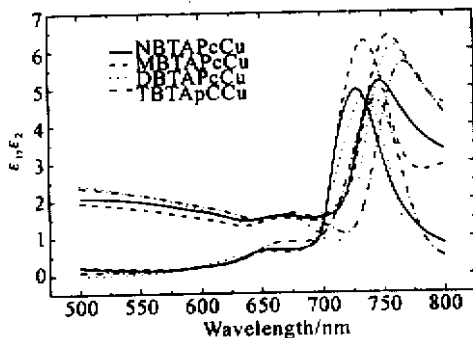


Fig.3 Variation in real part ϵ_1 and imaginary ϵ_2 of dielectric constant as a function of wavelength for NBTAPcCu, MBTAPcCu, DBTAPcCu and TBTAPcCu thin films

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:

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

式中 λ 为波长。上述四种酞菁铜衍生物薄膜的吸收系数随波长的变化示于图 4。

从图 4 可见,该系列酞菁铜衍生物薄膜在 600 nm ~ 800 nm 区域具有强吸收,这是酞菁共轭环结构的特征吸收。根据 Gouterman 的轨道理论^[15],该吸收带是由于酞菁共轭环分子轨道的最高占有轨道 a_{1u} 上的电子向最低空轨道 e_g 跃迁而产生,属 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,为 Q 带。由于迄今金属酞菁类化合物的许多重要应用都是基于它们在该区域的独特光谱性质,故本文重点讨论 Q 带。NBTAPcCu、MBTAPcCu、DBTAPcCu 和 TBTAPcCu 薄膜具有相似的 Q 带,这是它们的分子结构和薄膜结构的相似性所决定的。在旋涂膜中,绝大多数材料分子的排列是无序的。而无序状态下的分子间作用力难以使酞菁分子间产生聚集,因此,在 700 nm ~ 780 nm 出现非聚集态酞菁分子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的强吸收(吸收系

数 α 在 10^5 cm^{-1} 范围)。虽然在整体上,酞菁分子的排列是无序的,然而也会有少量分子出现酞菁共轭环之间的重叠,产生局部的分子间作用力增强,引起相邻酞菁分子的聚集,故在 $620 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ 区间可观察到聚集态 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的弱吸收。酞菁分子在旋涂膜中非聚集态与聚集态可在一定的条件下相互转化,并可引起其光谱的相应变化^[16]。

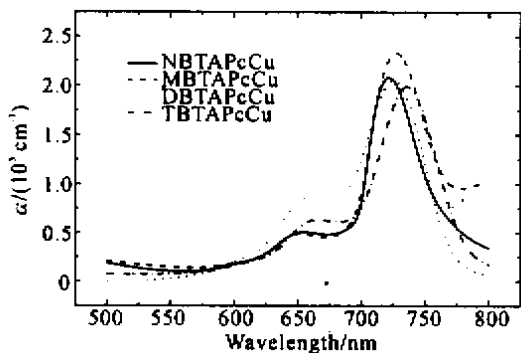


Fig.4 Variation in absorption coefficient α as a function of wavelength for NBTAPcCu, MBTAPcCu, DBTAPcCu and TBTAPcCu thin films

从图 4 还可以观察到 NBTAPcCu、MBTAPcCu、DBTAPcCu 和 TBTAPcCu 薄膜的 Q 带最大吸收峰波长分别为 720 nm 、 725 nm 、 730 nm 和 740 nm ,随着酞菁共轭环溴取代基数目的增加而红移,即在酞菁共轭环上每增加一个溴取代基, Q 带最大吸收波长 λ_{sub}^a 便红移约 5 nm 。这种特殊的影响主要来源于因溴取代而引起的酞菁共轭环电子云分布的改变。众所周知,溴是一种吸电子取代基,其电负性为 2.8 ^[18]。酞菁共轭环上的氢原子(电负性为 2.1)^[17] 被溴取代后,由于溴的吸电子作用,酞菁共轭环内的电子云向环四周移动,使电子云密度分布发生改变而导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 能级差缩小,因此 Q 带红移;且红移趋势随溴取代基数目增多而增强。从上实验结果可见,溴代酞菁铜衍生物薄膜的最大吸收峰波长 λ_{sub}^a 与酞菁共轭环上溴取代基的数目 M_{Br} ($M_{\text{Br}} = 0 \sim 4$) 之间存在简单的线性关系:

$$\lambda_{\text{sub}}^a = \lambda_0^a + 5 M_{\text{Br}}, \quad (6)$$

式中 λ_0^a 表示母体 NBTAPcCu 薄膜的最大吸收峰波长 λ_{sub}^a 。

由于溴取代基对酞菁铜衍生物薄膜共振波长的影响,薄膜的反常色散区域也发生了相应的变化。从图 2、图 3 可见,薄膜的折射率 n 、介电常数 ϵ_1 峰值波长 λ_{sub}^n 、 $\lambda_{\text{sub}}^{\epsilon_1}$ 与酞菁共轭环上溴取代基的数目 M_{Br} ($M_{\text{Br}} = 0 \sim 4$) 之间也存在与 (6) 式类似的关系:

$$\lambda_{\text{sub}}^n = \lambda_0^n + 5 M_{\text{Br}}, \quad (7)$$

$$\lambda_{\text{sub}}^{\epsilon_1} = \lambda_0^{\epsilon_1} + 5 M_{\text{Br}}, \quad (8)$$

(7) 式、(8) 式中的 λ_0^n 和 $\lambda_0^{\epsilon_1}$ 分别为母体 NBTAPcCu 薄膜折射率 n 、介电常数 ϵ_1 峰值波长。应该指出的是 (6) 式、(7) 式和 (8) 式是从实验中得出的经验式,它们是否适用于更大的范围,需实验进一步验证。

从图 2、图 3 还可出,溴取代基不但影响酞菁铜衍生物薄膜的折射率、介电常数的峰值波长,同时还影响着薄膜的折射率 n 、介电常数 ϵ_1 数值。若含有不同数目溴取代基的酞菁铜衍生物 MBTAPcCu、DBTAPcCu 和 TBTAPcCu 的峰值分别以 n_p 和 ϵ_{1p} 表示,母体 NBTAPcCu 薄膜折射率和介电常数峰值分别以 n_p^0 和 ϵ_{1p}^0 表示,溴取代基对酞菁铜衍生物薄膜的折射率、介电常数的峰值影响以 n_p^f 和 ϵ_{1p}^f 表示;

$$n_p^f = \frac{n_p - n_p^0}{n_p^0} \times \% , \quad \epsilon_{1p}^f = \frac{\epsilon_{1p} - \epsilon_{1p}^0}{\epsilon_{1p}^0} \times \% ,$$

它们随酞菁共轭环上溴取代基的数目 M_{Br} 的变化示于图 5 和图 6。

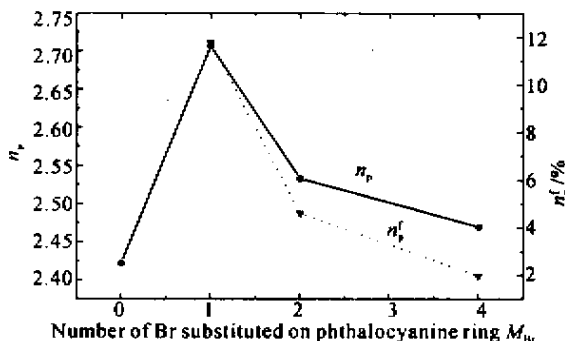


Fig.5 Variation in n_p and n_p^f as a function of M_{Br} for NBTAPcCu, MBTAPcCu, DBTAPcCu and TBTAPcCu films

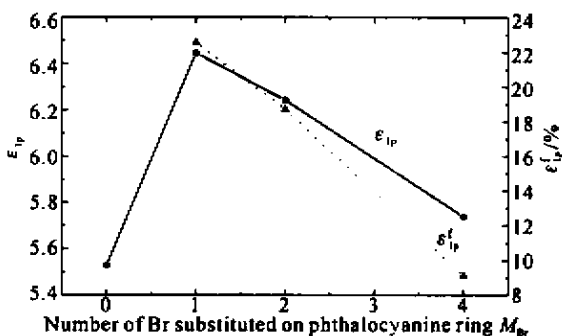


Fig.6 Variation in ϵ_{1p} and ϵ_{1p}^f as a function of M_{Br} for NBTAPcCu, MBTAPcCu, DBTAPcCu and TBTAPcCu films

正如我们所知,介电常数 ϵ_1 和折射率 n 是薄膜分子在电磁场作用下所产生的极化的综合反映。介电常数 ϵ_1 和折射率 n 的数值取决于材料分子的

极化程度。这种极化的三个基本过程是：1) 原子核外电子云的畸变极化；2) 分子中正、负离子的相对位移极化；3) 分子固有电矩的转向极化^[18]。介电常数 ϵ_1 和折射率 n 在共振频率(或波长)附近因反常色散而出现峰值。因此,介电常数 ϵ_1 和折射率 n 峰值的大小与材料的分子结构密切相关,特别是材料分子中电子云的分布及其对称性。当在分子结构和电子云分布相对对称的母体 NBTAPcCu 的共轭大环上添加一个吸电子取代基溴时,原来相对对称的分子结构和电子云分布均被破坏。由于溴取代基的吸电子作用,酞菁共轭环上的电子云发生偏移,使分子固有偶极增大,而利于分子在外场作用下的极化,从而导致薄膜材料介电常数 ϵ_1 和折射率 n 峰值的增加。从图 5 和图 6 可见,MBTAPcCu 薄膜的 ϵ_{1p} 和 n_p 比母体 NBTAPcCu 分别增加 22.57% 和 11.77%。随着共轭环上溴取代基的增多,这种影响逐渐减弱:DBTAPcCu 和 TBTAPcCu 的 ϵ_{1p}^f 和 n_p^f 分别为 18.71%、9.13% 和 4.6%、1.98%。当共轭环上溴取代基达到 4 时,分子结构和电子云分布又达到新的相对对称,体系又建立起了新的相对平衡。共轭环上溴取代基对酞菁铜衍生物薄膜光学性质产生的这种特殊影响及其规律可直接应用于酞菁薄膜光学器件的设计,以提高波长的匹配性和优化其光学性能。

结论 通过旋涂法在单晶硅片上制备了一系列酞菁铜衍生物:一溴代-四烷氧基酞菁铜(MBTAPcCu),二溴代-四烷氧基酞菁铜(DBTAPcCu),四溴代-四烷氧基酞菁铜(TBTAPcCu)和无溴代-四烷氧基酞菁铜(NBTAPcCu)薄膜,在 RAP 型宽谱扫描全自动椭圆偏振光谱仪上研究了该系列薄膜的光学性质及其溴取代基的影响,获得了在 500 nm ~ 800 nm 波段的复介电常数和光学常数。结果表明该系列酞菁铜衍生物薄膜的 Q 带具有较大吸收,且其共振波长随着酞菁共轭环上溴取代基的增多而有规律的红移,同时,由于溴取代基引起的材料分子结构和酞菁共轭环上电子云分布对称性的改变,而使薄膜的光学性质发生有规律的变化。这种共轭环上取代基对酞菁衍生物薄膜光学性质的影响及其规律对于其光学和半导体功能器件的设计和应用具有重要意义。

感谢福州大学陈耐生教授对样品的制备所提供的支持。

参 考 文 献

- [1] Mckrown N B. *Phthalocyanine Materials-Synthesis, Structure and Function*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998
- [2] Leznoff C C, Lever A B P. *Phthalocyanine: Properties and Application*. Cambridge: VCH, 1989
- [3] Shenf Yongjia. *Synthesis and Application of Phthalocyanine*(酞菁的合成与应用). Beijing: Chemical Industry Press, 2000. 1 ~ 7 (in Chinese)
- [4] Guillaud G, Simon J, Germain J P. Metallophthalocyanines, gas sensors, resistors and field effect transistors. *Coordination Chem. Rev.*, 1998, **178** ~ **180**(2):1433 ~ 1484
- [5] Gan Fuxi. Some consideration of organic materials for high density optical disk data storage. *Chinese Science Bulletin*, 2000, **45**(6):527 ~ 576
- [6] Gray G M, Lawson Christopher M. Structure-property relationships in transition metal-organic third-order nonlinear optical materials. In: Roundhill D, Fackler M, John P ed. *Optoelectron. Prop. Inorg. Compd.*, 1 ~ 27. New York: Jr. Plenum Publishing Corp, 1999. 2 ~ 11
- [7] Collions R A, Krier A, Abass A K. Optical properties of lead phthalocyanine thin films. *Thin Solid Films*, 1993, **229**(1):113 ~ 118
- [8] Azim-Araghi M E, Krier A. Optical characterization of chloroaluminium phthalocyanine thin film. *Pure Appl. Opt.*, 1997, **6**(4):443 ~ 453
- [9] Germain J P, Pauly A, Maleysson C *et al.*. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 2: Oxidizing gases. *Thin Solid Films*, 1998, **333**(1 ~ 2):235 ~ 239
- [10] Chen L, Feng X, Su Y *et al.*. Design of scanning ellipsometer by synchronous rotation of the polarizer and analyzer. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(7):1299 ~ 1305
- [11] Mårtensson J, Arwin H. Applications of derivative line-shape fitting to ellipsometric spectra of thin films of metal-substituted phthalocyanines. *Thin Solid Films*, 1991, **205**(2):252 ~ 257
- [12] Yin Jinlong, Gu Zhengtian, Liang Peihui *et al.*. Studies on optical properties of phthalocyanine LB and spin coating thin films. *Functional Materials and Devices*(功能材料与器件), 1999, **2**(2):142 ~ 146 (in Chinese)
- [13] Chen L, Feng X, Su Y *et al.*. Improved rotating analyzer-polarizer type of scanning ellipsometer. *Thin Solid Films*, 1993, **234**(1/2):385 ~ 389
- [14] Azzam R M A, Bashara N M. *Ellipsometry and Polarized Light*. Amsterdam: North-Holland, 1977. 1 ~ 192
- [15] Gouterman M. In: Dolphin D ed. *The Porphyrins*, Vol. III, Part A, *Physical Chemistry*. New York: Academic Press, 1978. 1 ~ 165
- [16] Yin Jinlong. *Spectral and Optical Properties of Phthalocyanine Compound Thin Films*(酞菁化合物薄膜的光谱性质和光存储性质). [Ph. D. Thesis] Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, 1999. 73 ~ 82 (in Chinese)

[17] Song Tianyou , Wang Xingqiao , Cao Xizhang. *Inorganic Chemistry* (无机化学). Beijing : High Education Press , 1999. 463 ~ 464 (in Chinese)

[18] Fang Junxin , Yin Zhiwen. *Dielectric Physics* (电介质物理学). Beijing : Science Press , 2000. 1 ~ 6 (in Chinese)

Refractive Index and Absorption of Bromo-Substituted Copper Phthalocyanine Derivative Thin Films

Wu Yiqun¹⁾²⁾ Gu Donghong¹⁾ Gan Fuxi¹⁾

(1) , *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , The Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800*
(2) , *College of Chemistry and Chemical Engineering , Heilongjiang University , Harbin 150080*

(Received 8 February 2002 ; revised 14 March 2002)

Abstract : Several bromo-substituted copper phthalocyanine derivatives : monbromo-tetraalkoxyl phthalocyanine copper , dibromo-tetraalkoxyl phthalocyanine copper , tetrabromo-tetraalkoxyl phthalocyanine copper and tetraalkoxyl phthalocyanine copper thin films were prepared on single-crystal silicon substrates by spin coating respectively . The ellipsometric spectra of these films have been investigated by using an improved rotating analyser-polarizer (RAP) type of scanning ellipsometer . The refractive indices and absorption coefficients of the films were given in the wavelength range 500 nm ~ 800 nm . Effects of peripheral electron-withdrawing bromine substitute on the optical properties of the thin films were studied as well .

Key words : bromine substitute ; copper phthalocyanine derivatives ; thin film ; refractive index ; absorption coefficients