

# 酞菁铜/金属薄膜界面电位与光二次谐波特性分析\*

程晓曼<sup>a,b,\*\*</sup>, 姚素薇<sup>a</sup>

(a. 天津大学化工学院杉山表面技术研究室, 天津 300072; b. 天津理工学院光电信息与电子工程系, 天津 300191)

**摘要:** 采用 Kelvin 探针和光二次谐波(Second Harmonic Generation, SHG)方法研究了铜酞菁衍生物(Copper tetra-tert-butyl Phthalocyanine, CuttbPc) LB(Langmuir-Blodgett)膜与金属(Al、Au)界面的空间电荷现象与非线性光学效应. 检测到空间电荷感应电场(Space Charge Induced Electric Field, SCIEF)形成的表面电位与金属功函数有关, 并随膜厚变化趋于饱和值. 尽管酞菁分子为中心对称体系, 但仍有 SHG 效应, 并观察到 CuttbPc/Al 样品在 1260 nm 附近有异常增强的 SH 信号, 而 CuttbPc/Au 样品未见该峰. 根据样品结构的物理模型, 运用电磁场理论分析了界面电介质的非线性极化特性和光学效应产生机制, 初步认为 CuttbPc/Al 的 SH 增强峰源于 SCIEF 形成的较强表面电位, 说明 SH 信号的产生与界面静电现象有密切关系.

**关键词:** 铜酞菁; LB 膜/金属界面; Kelvin 探针; 表面电位; 光二次谐波; 空间电荷感应电场

中图分类号: O484.4, O644, O647 文献标识码: A

## Analysis of the Surface Potentials and the Characters of Optical Second Harmonic Generation at the CuttbPc LB Film/Metal Interface\*

Cheng Xiaoman<sup>a,b,\*\*</sup>, Yao Suwei<sup>a</sup>

(a. Sugiyama Laboratory of Surface Technology, School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072; b. Department of Opto-electronic Information & Electrical Engineering, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

**Abstract** Using the Kelvin probe and the optical second harmonic generation (SHG) measurement, the space charged phenomenon and the non-linear optical effects at the interfaces of the copper tetra-tert-butyl phthalocyanine (CuttbPc) Langmuir-Blodgett (LB) film deposited on a metal (Al or Au) coated glass slide substrate were investigated. The surface potentials decrease as the film thickness increases and eventually approaches a saturated value. The SHG has been detected although there is a centro-symmetric system in the CuttbPc molecular, and a very strong SH signal can be investigated at 1260 nm band for CuttbPc/Al samples. According to a proposed physical model for CuttbPc LB film/metal, the nonlinear mechanism were analyzed by using electromagnetic wave theory. It is considered that the enhanced SH peak of CuttbPc/Al is attributed to the strong surface potential aroused by SCIEF at the interface, and shows that the production of SH signal is correlated closely with the electrostatic phenomena at the interface.

**Keywords** Copper tetra-tert-butyl Phthalocyanine, Langmuir-Blodgett film/metal interface, Kelvin probe, Surface electric potential, Optical second harmonic generation, Space charge induced electric field

\* Project supported by the Associated Foundation of Naikai University-Tianjin University of the Education Ministry of China; Key Teachers Foundation of the Education Ministry of China (2000-65), and the Key Discipline of Material Physics & Chemistry in Tianjin.

\*\* Corresponding author, E-mail: chengxm@eyou.com Received 26 March 2004; in final form 10 September 2004.

## 1 引 言

近年来,有机功能材料因其具有特殊电学或光学性能而常用于新型光电子器件的研制和开发.其中不可避免地会涉及各种金属电极与有机或半导体物质的接触界面问题.一般而言,不同种类物质紧密接触时将产生界面接触电位差而引起界面附近电荷移动,即发生物质带电现象.有机材料与金属接触时,因界面两侧的费米能级弯曲而引发电荷移动并使界面带电.了解其产生机制和光电特性将不仅推动电子学和光子学基础理论的发展,而且可指导有机分子器件的研究和开发.目前已有使用 Kelvin 探针法观察到有机材料 Langmuir-Blodgett(LB)膜与金属界面的静电特性,发现有过剩电荷从金属经界面转移到膜内,由此产生较强的空间电荷感应电场(Space Charge Induced Electric Field, SCIEF),形成  $10^5$  V/cm 量级的界面电势<sup>[1]</sup>;并运用这种界面静电现象来分析 LB 膜/金属结的电容-电压( $C-V$ )和电流-电压( $I-V$ )特性,揭示出 SCIEF 在有机 LB 膜/金属界面电特性中的重要作用<sup>[1,2]</sup>.

另一方面,二次谐波产生(Second Harmonic Generation, SHG)现象,作为最基本的非线性光学效应,近年来被广泛用于研究物质表面及界面特性<sup>[3-7]</sup>.一般而言,SHG 过程不会发生在中心对称体系物质中.但近来有一些实验报道在富勒烯  $C_{60}$ <sup>[8]</sup>和铜酞菁 CuPc 一类中心对称分子中检测到 SH 信号<sup>[9,10]</sup>,并由此激发了新的研究兴趣.酞菁(Phthalocyanine, Pc)是熟知的具有  $\pi$  共轭分子结构的有机材料,因其在电子和光学器件有广泛用途而成为热门研究对象.其中,铜酞菁的衍生物—Copper tetra-tert-butyl Phthalocyanine(CuttbPc),具有  $D_{4h}$  分子对称性,存在反演对称中心.如上所述, CuttbPc/金属界面一般不会产生 SHG 信号.而最近却在沉积于金属-玻璃衬底的 CuttbPc LB 膜与金属界面上观察到较强的 SHG 信号<sup>[11,12]</sup>.为了解 CuttbPc LB 膜/金属界面产生 SHG 信号的物理机制,我们较系统地研究了酞菁膜/金属界面的静电现象和 SH 光谱特性.

本工作采用 Kelvin 探针和 SHG 检测方法研究 CuttbPc/LB 膜与金属(Al、Au)界面的空间电荷现象与非线性光学效应,观察 SCIEF 形成的表面电位与金属功函数关系和随膜厚的变化,检测 LB 膜/金属界面在 1000~1300 nm 的 SH 信号,并运用电磁

场理论分析界面电介质的非线性极化特性和光学效应产生机制,以探讨有机 LB 膜/金属界面静电现象与 SHG 的内在联系.

## 2 样品与实验

### 2.1 CuttbPc LB 膜的制备

图 1 给出实验所用酞菁衍生物(CuttbPc)分子的化学结构.从图 1 可以明显看出分子具有中心反演对称. CuttbPc LB 膜由多层 CuttbPc 单分子层叠加组装而成.组装时,首先采用传统的垂直沉积方法将第一层 CuttbPc 单分子层转移到蒸镀一层金属(Al 或 Au)衬底的薄玻璃片上,浸渍速度为 5 mm/min,表面压强保持在 20 mN/m;在首层沉积之后,再依次将第 2、第 3、...,以至第  $n$  层由水平吊装方式沉积上去.层厚由 X 射线衍射方法测量(X-ray diffraction, XRD),约 1.7 nm.本工作所用 LB 膜由 10~15 层 CuttbPc 单分子层叠加而成.为去除吸附于膜表面气体分子和水分子的影响,在做空间电荷测量前需将样品在真空容器内加热至 150°C,并维持 1 h.

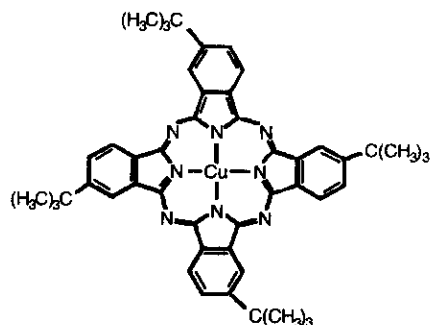


图 1 CuttbPc 分子结构图

Fig. 1 Chemical structure of CuttbPc molecule

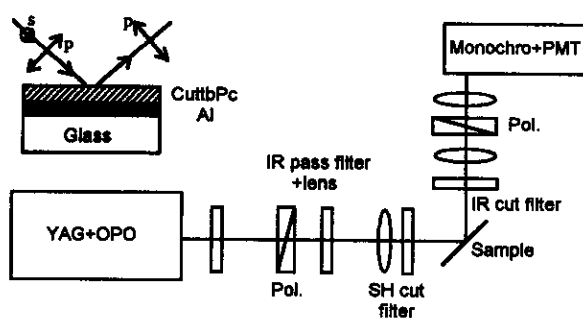


图 2 二次谐波测量实验装置示意图

Fig. 2 Experimental setup for SHG measurements

### 2.2 二次谐波测量

图 2 为 SHG 测量光路. 采用波长可调 YAG 激光器作为光源来激发光学参数振荡器(OPO), 使之产生脉冲基波. 该基波信号经滤波片透过红外光、经极化片、透镜组和滤波片滤除二次谐波(SH)信号后进入样品内. 来自样品中有机 LB 膜/金属界面的反射光(含 SH 信号)穿过滤波片(滤除红外部分)、透镜、极化片组进入单色仪(Monochro Mator), 由光电倍增管(PMT)来检测. 左上角示意了样品结构和入射及反射光极化状态.

### 3 结果与讨论

图 3 为用 Kelvin 探针法测得铜酞菁衍生物(CuttbPc)LB 膜与金属(Al 和 Au)界面处表面电位. 从图中可以看出, 表面电位随金属种类不同和膜厚(以单分子膜层数表示)变化. 表面电位呈正极性表示电子迁移方向为由 LB 膜指向金属; 反之, 表面电位呈负极性表示电子迁移方向相反. 在 CuttbPc/Al 结构中, 表面电位随单分子膜层数增加而减小, 至一定层数(10 层, 厚度约 17 nm)后达饱和值(近似为 -1.0 V), 而在 CuttbPc/Au 结构中, 无论单分子膜层数多少, 其表面电位仅在薄膜时有一个小的隆起, 随膜厚增加基本趋于零值. 说明前者界面中产生了显著的空间电荷交换, 并引发了较强的空间电荷感应电场(SCIEF). 这与两种金属具有不同的功函数并产生不同的电荷密度分布有关.

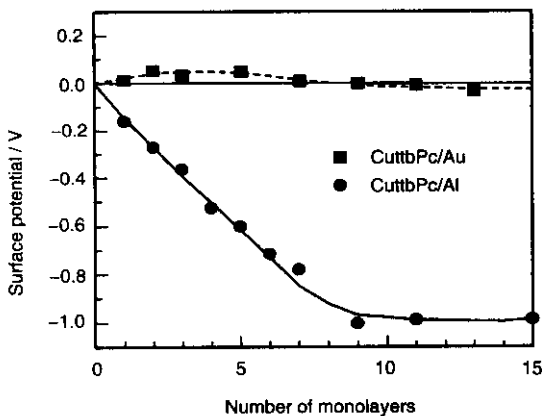


图 3 表面势随膜厚变化的关系曲线

Fig. 3 Measurement results of surface potentials at different film thickness

图 4 为 CuttbPc/Au 和 CuttbPc/Al 界面处饱和和表面电位与金属材料的功函数之间关系, 图中还给出了酞菁铜与金属铬(CuttbPc/Cr)界面数据作为

参照. 从图 4 可以看出, 饱和表面电位与金属功函数之间呈很好的线性关系. 该结果说明, 在界面处发生电荷交换直至 CuttbPc LB 膜的表面费米能级与金属的费米能级相等为止. 由于 Al 和 Au 的功函数差异较大, 在界面产生的空间电荷密度分布和引发感应电场也大不相同.

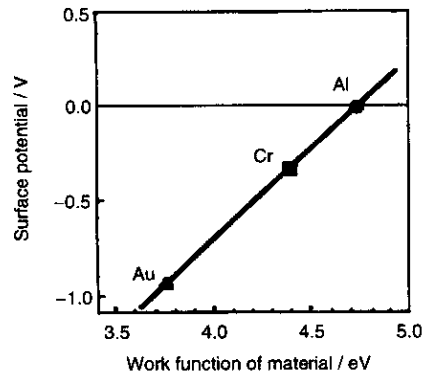


图 4 金属电极表面势与功函数的关系

Fig. 4 Relationship between the saturated surface potential and work function of the metal electrodes

界面的空间电荷分布取决于 LB 膜的表面电势与沉积膜的层数, 即膜厚之间的关系. 设金属电极表面较平坦, 空间电荷分布考虑为仅随界面垂直方向变化关系. 空间电荷密度  $\rho(x)$  为:

$$\rho(x) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{x} \frac{\Delta V_s}{\Delta D} \quad (1)$$

式中,  $x$  为到 LB 膜/金属界面的距离;  $\epsilon_0$  为真空介电常数;  $\epsilon_r$  为 CuttbPc LB 膜的相对介电常数(其值为 2.7<sup>[12]</sup>);  $\Delta V_s$  为表面电势改变量;  $\Delta D$  为膜厚变化. 根据式(1)可以算得 CuttbPc LB 膜的空间电荷密度随膜厚的变化, 如图 5 所示. 由图 5 可见, 空间电荷在前 1~2 层膜内(厚度 3~4 nm)即已达到相当高的密度, 然后随沉积膜层数增加而急剧减少. 该结果表明在 LB 膜与金属接触界面的极薄层内存在大量的电子施主态或受主态.

如上述, 由于在 Al 和 Au 界面产生不同的电子能态模型, 引发不同的感应电场结构和空间电荷密度分布. 由此可以推测, CuttbPc/Au 和 CuttbPc/Al 界面将会产生不同的非线性光学效应. 图 6 给出了在相同单分子膜层数(12 层, 总厚度为 20 nm)的两种 LB 膜/金属界面在 1000~1300 nm 的二次谐波(SHG)信号测试结果. 从图 6 可以看出, CuttbPc/Au 界面仅在高频端 1050 nm 附近存在强度较弱的 SHG 信号峰; 而 CuttbPc/Al 界面不仅在高频

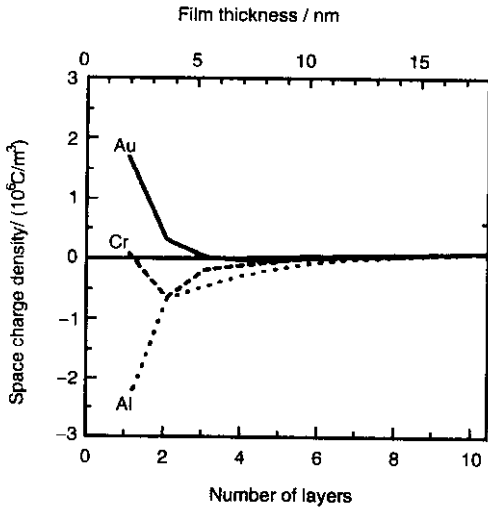


图 5 CuttbPc LB 膜的空间电荷分布曲线

Fig. 5 Space charge distribution for CuttbPc LB film

端 1050 nm 附近有与前者相似强度的 SHG 信号峰, 并且随着入射光波频率降低, SHG 信号增强, 最终 1260 nm 附近出现一个明显的高峰. 已有研究证实, 1050 nm 附近的 SHG 信号谱峰来自于界面电四极子的贡献<sup>[10]</sup>. 对照图 3 可知, 在较厚的 CuttbPc LB 膜/金属界面结构中, CuttbPc/Al 的表面电位可达  $-1.0$  V 的饱和值, 即 LB 膜与 Al 电极之间的空间电荷感应电场 (SCIEF) 强度高达  $5 \times 10^7$  V/m, 而 CuttbPc/Au 的表面电位接近于 0 V (相应的 SCIEF 亦为 0). 由此可以推论, CuttbPc/Al 在低频端 1250 nm 附近的 SH 谱峰很可能是由强大的 SCIEF 效应产生.

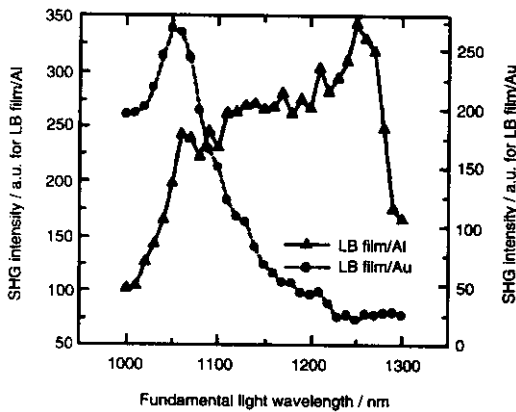


图 6 CuttbPc LB/Al 和 CuttbPc LB/Au 薄膜的二次谐波

Fig. 6 SH spectra from two different structures of CuttbPc LB/Al and CuttbPc LB/Au

为分析上述 SH 谱峰的来源, 为此, 我们运用

四层物理模型分析了 CuttbPc/Al 界面中的非线性光学过程<sup>[13]</sup>. LB 膜中空间电荷区的光二次谐波应遵从下述电磁波动方程:

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(2\omega) + \frac{\boldsymbol{\varepsilon}(2\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(2\omega)}{\partial t^2} \\ = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(2\omega) \end{aligned} \quad (2)$$

式中,  $\mathbf{E}(2\omega)$  为倍频电场;  $\boldsymbol{\varepsilon}(2\omega)$  为 LB 膜在光二次谐波频率处的介电系数张量;  $c$  为光速;  $\mathbf{P}(2\omega)$  为电四极子和空间电荷感应电场 (SCIEF) 对光二次谐波的极化贡献, 可表达为:

$$\mathbf{P}(2\omega) = \chi^D \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}^S + \chi^Q : \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{i}k \quad (3)$$

式中,  $\mathbf{E}^S$  为 SCIEF;  $\mathbf{E}(\omega)$  为入射光电场;  $\chi^D$  和  $\chi^Q$  分别为 SCIEF 诱发的光二次谐波效应所对应的非线性极化率和电四极子作用所对应的非线性极化率;  $\omega$  和  $2\omega$  为入射基波频率和二次谐波频率;  $k$  为入射基波的波矢. 当  $0^\circ < \gamma < 90^\circ$  时, LB 膜内同时存在基频电场的  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个分量. 其中  $y$  和  $z$  分量耦合产生  $s$  偏振的非线性偏振量, 并可检测到  $s$  输出的二次谐波 SH 信号. 方程 (2) 的解可由齐次方程的通解和非齐次方程的特解两部分组成. 计算时参考实验测量中入射光与输出光的偏振特性. 实验中, 入射基波的偏振方向与入射平面 ( $xz$ ) 成  $\gamma$  交角. 在  $\gamma=0^\circ$  的情形下, 为  $p$  偏振入射; 当  $\gamma=90^\circ$  时, 为  $s$  偏振入射. 图 7 为 SH 信号强度与极化角的依赖关系.

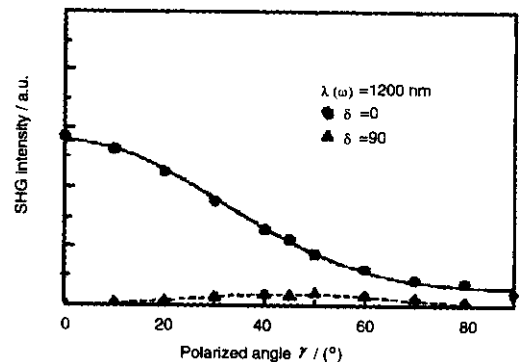


图 7 光二次谐波与极化角的关系曲线

Fig. 7 The relationship of SH intensity with polarized angle

从图 7 可以看出, 理论计算与实验数据符合较好. 按实验参数计算可分别得到非线性极化率  $\chi^D$  和  $\chi^Q$ . 计算结果表明, 对于 CuttbPc/Al 界面结构, 当入射基波长由 1100 nm 向高端增加时, 电四极子效应明显减弱<sup>[12]</sup>, 而 SCIEF 成为光二次谐波发生的主要贡献来源, CuttbPc/Al 在 1260 nm 附近的 SH 信号

峰考虑应是空间电荷感应电场效应起主要作用.

#### 4 结 论

如上所述,本工作采用 Kalvin 探针和 SHG 方法研究了 CuttbPc LB 膜与金属(Al、Au)界面的空间电荷现象与非线性光学效应. 检测到界面中产生了显著的空间电荷交换,并引发了较强的空间电荷感应电场(SCIEF). 该电场形成的表面电位与金属功函数有关,并随膜厚变化趋于饱和值,在 CuttbPc/Al 界面可达  $10^5$  V/cm 量级. 尽管酞菁分子存在反转对称中心,但仍有 SHG 效应,并观察到 CuttbPc/Al 样品在 1260 nm 附近有异常增强的 SH 信号,而 CuttbPc/Au 样品未见该峰. 运用电磁场理论分析了界面电介质的非线性极化特性和光学效应产生机制,比较了实验结果和理论计算,可以初步认为 CuttbPc/Al 的 SH 增强峰源于 SCIEF 形成的较强表面电位,说明 SH 信号的产生与界面静电现象有密切关系,值得进一步深入研究.

致 谢: 此项研究受到日本学术振兴会(JSPS)的资助,得到东京工业大学电子物理系岩本光正教授悉心指导和李成全博士、间中孝彰博士大力合作帮助,在此表示衷心的感谢.

#### 参 考 文 献

[1] Itoh E, Kokubo H, Shouriki S, *et al.* *J. Appl. Phys.*,

1998, **83**: 372

- [2] Li C Q, Noguchi Y, Wu C X, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**: 4575
- [3] Bloembergen N, Pershan P S. *Phys. Rev.*, 1962, **128**: 606
- [4] Hoshi H, Yamada T, Ishikawa K, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1995, **52**: 12355
- [5] Kokubo H, Oyama Y, Majima Y, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**: 3848
- [6] Manaka T, Hoshi H, Ishikawa K, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **317**: 260
- [7] Shen Y R, *The Principles of Nonlinear Optics*, New York: Wiley, 1984. 91, 160
- [8] Liu Y, Jiang H, Wang W, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1994, **50**: 4940
- [9] Kumagai K, Mizutani G, Tsukioka H, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1993, **48**: 14488
- [10] Yamada T, Hoshi H, Manaka T, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1996, **53**: 13314
- [11] Manaka T, Iwamoto M. *Thin Solid Films*, 2001, **393**: 119
- [12] Cheng X M, Yao S W, Li C Q, *et al.* *China Science B*, 2003, **46**: 379
- [13] Iwamoto M, Kakimoto M, Ghosh M K, Mittal K L. *Polyimides-Fundamentals and Applications*, New York: Marcel Dekker, 1996. 815