

文章编号: 1001-4322(2008)05-0765-04

苊/酞菁衍生物薄膜的制备与表征^{*}

王 鹏^{1,2}, 张海连¹, 张 林¹

(1. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621002)

摘 要: 通过真空沉积法制备了苊类和酞菁类衍生物的单、双层薄膜, 并对其进行了原子力显微镜形貌表征和傅里叶变换红外光谱、紫外/可见吸收光谱和荧光光谱表征。结果显示: 这些薄膜的表面光滑、平整, 在 450~750 nm 有宽而强的吸收, 虽然单层薄膜有较强的吸收, 但是复合双层薄膜却表现出很强的荧光淬灭。这符合靶丸高压压缩内爆对激光烧蚀均匀化的要求。

关键词: ICF 靶; 涂层; 蒸镀; 苊; 酞菁; 制备; 表征

中图分类号: TN305.8 **文献标识码:** A

激光惯性约束聚变(ICF)直接用激光辐照靶丸表面驱动靶丸内爆或激光辐照黑腔内壁转换为 X 光驱动靶丸内爆, 对燃料进行压缩。目前国外两种方式均已经获得了高达 600 倍固体密度的压缩, 实现了高度球对称内爆。“快点火”作为一种新型的点火方式, 即将压缩和点火分开进行, 与 ICF 中心点火相比有许多独特的优点。但是, 为最终实现 ICF 点火, 要求靶丸内的氘氚燃料达到其固体密度的 2 000 倍以上。为达到如此高的压缩密度, 要求靶球的壁厚更加均匀, 且使内爆过程具有高度的球对称性。

由于在激光辐照的预脉冲阶段, 在靶丸表面产生的长而尖的烧蚀“痕迹”而引起的流体力学不稳定性, 将会严重影响靶丸内爆的压缩效率, 故发展智能可控烧蚀的相关技术研究具有十分重要的现实意义, 这一般可通过激光辐照修饰、激光均匀照明和功能化的新型靶丸涂层材料等来实现。

近几年来, 在光辐照下, 颜色、磁、介电或传输性能等呈现变化的一类材料, 逐渐成为这方面的研究热点。日本大阪大学 Nagai 等研究认为, 在内爆靶表面引入 p-n 型有机太阳能电池结构^[1-2], 即在靶丸表面包覆酞菁/苊等有机双层膜及其衍生物体系, 有望解决靶丸烧蚀的不可控性。

本文旨在制备苊和酞菁的单、双层薄膜, 并对薄膜的外貌和性质做了表征。

1 实 验

1.1 仪器与试剂

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR): Nicolet 6700; 紫外可见吸收光谱仪(UV/Vis): Perkin-Elmer Lambda 12; 荧光光谱仪(FL): 日本日立公司 F-4500; 原子力显微镜(AFM): Digital instruments D3000; 拉膜机: KSV instruments 拉膜机; 真空沉积镀膜仪: 电子科技大学和沈阳天成真空有限公司联合设计。

苯并咪唑苊(PV)按照文献合成及提纯^[3-5], 酞菁铜(CuPc)由电子科技大学提供(三次真空升华提纯, 紫色针状晶体), 酞菁(H₂Pc)和聚苯乙烯(PS, 分子量 25×10⁴) 均从 Acros 公司购买。

1.2 基片的清洗

将硅基片和石英玻璃基片用洗涤液浸泡 2 h, 然后用蒸馏水洗涤干净, 在稀盐酸中浸泡 1 h, 再用蒸馏水冲洗, 最后用丙酮和乙醇冲洗 3 遍, 最后放入真空烘箱中烘干, 待用。

1.3 超薄膜的制备

1.3.1 PS 膜的制备

配制质量分数约 15% 的 PS 三氯甲烷溶液 200 mL, 质量分数为 1% 的聚乙烯醇(PVA)水溶液。使用提膜机, 在 170 和 160 mm/min 的速度下分别提拉 PVA 和 PS 膜。放置通风厨中使其自然干燥, 经台阶仪测定膜的厚度约为 3 μm(误差小于 10%)。

* 收稿日期: 2007-10-17; 修订日期: 2008-03-31

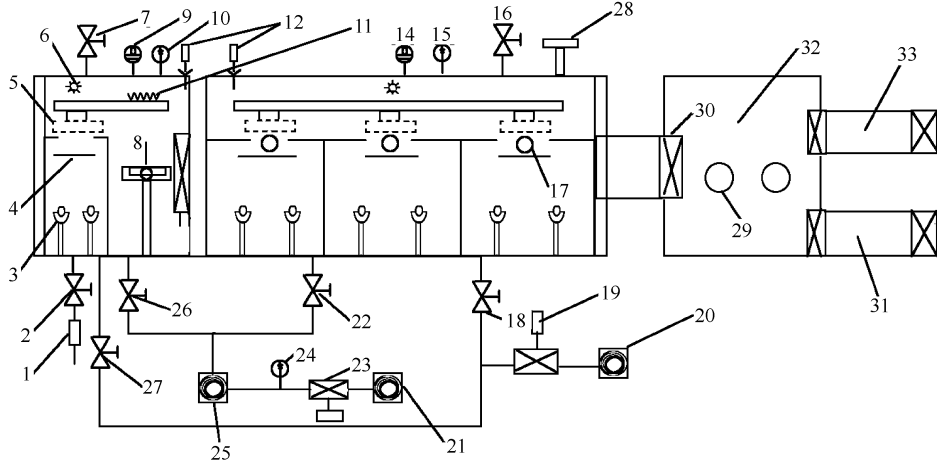
基金项目: 高温高密度等离子体物理国防科技重点实验室基金资助课题(9140C6806040611); 中国工程物理研究院激光聚变研究中心创新基金资助课题(200508)

作者简介: 王 鹏(1983—), 男, 硕士研究生, 现从事有机光电功能材料研究; mywangp@163.com。

联系作者: 张 林, 男, 主要从事功能材料及应用研究; zhlmy@sina.com。

1.3.2 PV, H₂Pc, CuPc 膜的制备

PV, H₂Pc, CuPc, PV/H₂Pc, PV/CuPc, PV/CuPc/PS 薄膜由真空沉积镀膜仪制得, 仪器原理如图 1 所示。在实验中, 使用面光源, 即在一个类似坩埚的容器上方开一个小孔的蒸发源, 将一定量的样品加入坩埚中, 然后将其安装在蒸发源上, 接通电源, 将龙门阀关掉, 利用机械泵分别对预抽室和蒸发室抽真空, 当两个真空室内的压强达到 2.0 Pa 时, 将龙门阀打开, 稳定一段时间。打开高排阀, 即利用分子涡轮泵继续对真空室抽真空。当内部压强大约为 10^{-2} Pa 时, 关掉低排阀, 继续抽真空; 当蒸发室内的压强约为 10^{-4} Pa 时, 开始加热升温, 蒸镀。当控制仪中显示的厚度约为 100 nm 时, 用挡板遮掉蒸发源停止蒸镀。停止加热, 关掉一切电源, 待温度降为 50 ℃ 左右时, 打开真空室将膜取掉。PV, H₂Pc, CuPc 的蒸镀条件如表 1 所示。



1-flowmeter; 2-close valve; 3-evaporation fountainhead; 4-baffle; 6-jacklight; 7,16-charge fountainhead; 8-RF pole; 9,14-ionization pipe; 10,15,24-resistance pipe; 11-heater; 12-magnetic sensor; 13-gantry valve; 17-thickness visitation; 18,27-horn valve; 19,23-magnetic valve; 20-beforehand mechanical pump; 21-primary pump; 22,26-flashboard valve; 25-molecular pump; 28-dynamic test of sample luminance; 29-glove; 30-high vacuum valve; 31-small vacuum room; 32-gloves box; 33-big vacuum room

Fig. 1 Design of the coating system

图 1 真空沉积镀膜仪原理图

2 结果与讨论

2.1 原子力显微镜形貌表征

图 2 显示的是 PV, H₂Pc 和 CuPc 膜的原子力显微镜照片。经台阶仪测定, PV, H₂Pc 和 CuPc 薄膜的厚度分别为 356, 150, 295 nm。从图中可知, 这 3 种膜的表面都比较平整, 从纵切面可得 PV, H₂Pc 和 CuPc 膜表面最高点与最低点的差值分别为 6.5, 0.8, 4.6 nm; 通过扫描探针显微镜软件计算可知, PV, H₂Pc 和 CuPc 膜表面平均粗糙度分别为 2.2, 0.6, 1.0 nm。

表 1 PV, H₂Pc 和 CuPc 膜的蒸镀条件

Table 1 Coating parameters for PV, H₂Pc and CuPc film

film	pressure/ 10^{-4} Pa	temperature/℃
PV	7.5	380~460
H ₂ Pc	8.4	300~450
CuPc	6.2	240~260

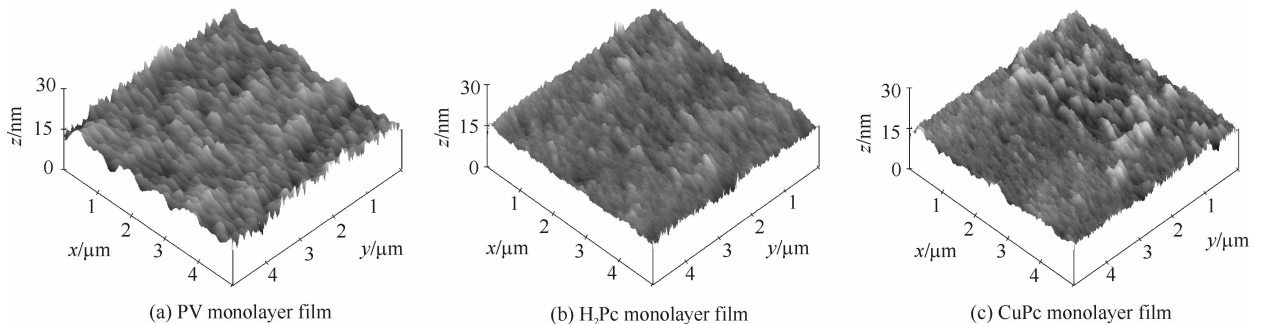


Fig. 2 AFM maps of the film samples

图 2 薄膜的原子力显微镜照片

2.2 红外光谱

图 3 显示的是 PV 晶体的 KBr 压片 DTGS 源和 PV 真空镀膜薄膜的 ATR 源红外吸收谱图, 从图中可以

看出,薄膜的吸收与原始粉末样品的吸收一致,1 693 和 1 679 cm^{-1} 处酰亚胺的两个羰基伸缩峰、1 588 cm^{-1} 处 C=N 伸缩振动峰、1 358 和 748 cm^{-1} 处 C-N 的伸缩振动峰仍然存在,说明在蒸镀过程中 PV 膜并没有发生热分解。

2.3 紫外吸收光谱

图 4 显示的是 PV, H_2Pc , CuPc , PV/ H_2Pc , PV/ CuPc 薄膜以及 PV 溶液(DMF)的经归一化的紫外吸收光谱。从图中可知:PV 薄膜相对于其溶液的吸收光谱表现出 20 nm 的蓝移,这与分子所处的周围环境的极性、分子的聚集程度以及分子的排列方式有关。在薄膜中,分子聚集程度增大,分子间相互靠近而发生相互作用。按照分子的激子理论^[6],分子间跃迁偶极呈现“肩并肩”平行排列,即“H-聚集体”,使其向高激发态能级的跃迁是允许的,其吸收表现为蓝移。对于 PV/ H_2Pc 和 PV/ CuPc 薄膜来说,经过两层膜复合以后,在 450~750 nm 范围内表现为宽而强的吸收。将 PV 单层膜分别与 H_2Pc , CuPc 的单层膜叠加后进行归一化,然后与 PV/ H_2Pc 和 PV/ CuPc 薄膜归一化的吸收谱图进行比较,两条谱线都比较相似,可知在双层膜中 PV 分子与 H_2Pc , CuPc 分子之间几乎没有作用。

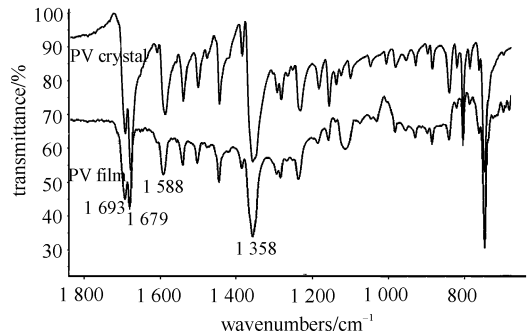


Fig. 3 FTIR absorption spectra of PV crystal and PV monolayer film

图 3 PV 升华晶体与热蒸发薄膜的红外吸收谱图

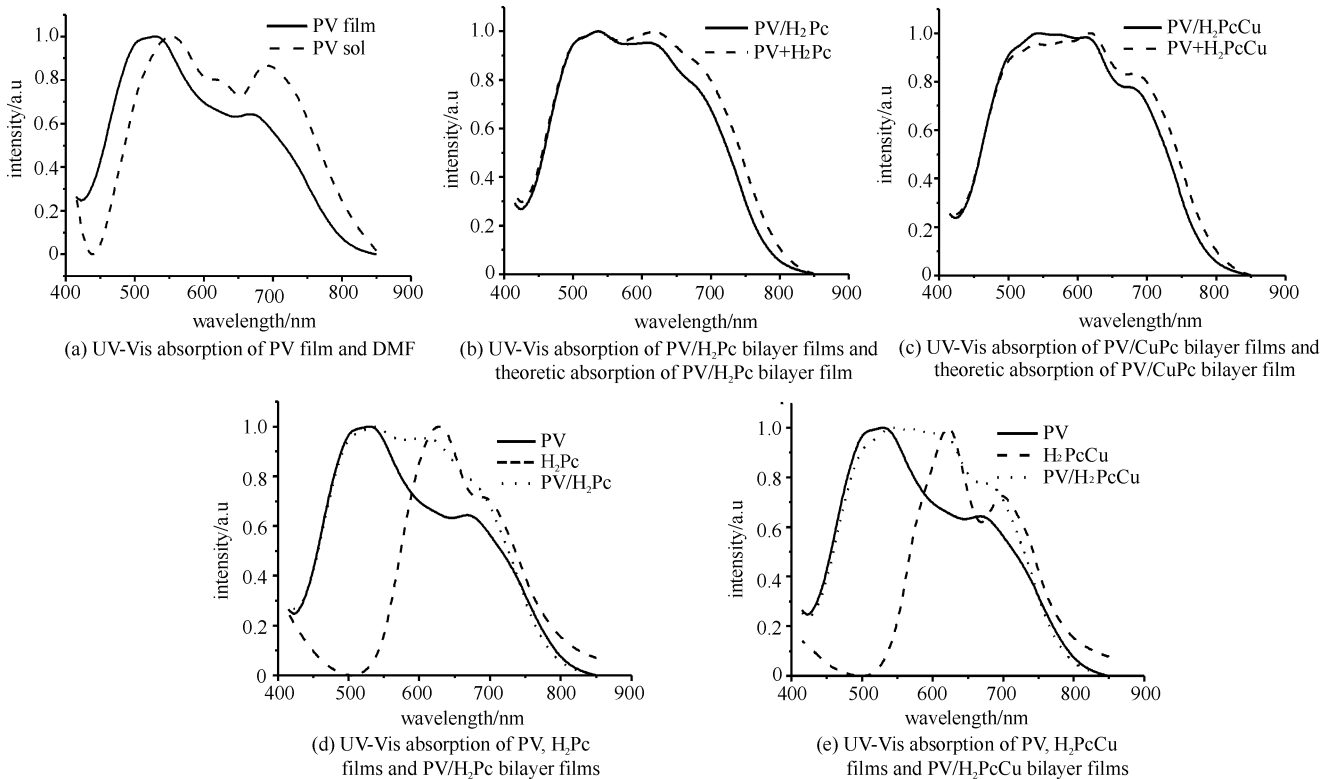


Fig. 4 UV-Vis spectra of all kinds of films

图 4 各种薄膜的紫外吸收谱图

2.4 荧光光谱

在薄膜中分子排列比较密集,分子互相之间的共轭作用很大,分子的荧光强度较小,在测试中将光栅狭缝的宽度调为 20 nm,图谱如图 5 所示。PV, H_2Pc 和 CuPc 膜的最大激发波长分别为 690, 400, 400 nm。在双层薄膜 PV/ H_2Pc 和 PV/ CuPc 都几乎检测不到荧光。这可能是由于在双层膜中 PV 层与 H_2Pc 和 CuPc 形成了 p-n 结型结构,将吸收的光能转化为电场能,没有将所吸收的能量以光辐射的形式消耗掉的缘故。

3 结 论

本文制备了一系列高质量的苝类和酞菁类单、双层薄膜,初步研究结果表明,这些薄膜在紫外吸收光谱中 450~750 nm 处有较强的吸收,且双层薄膜有很强的荧光淬灭。这表明该 p-n 型结构的双层薄膜能够有效地

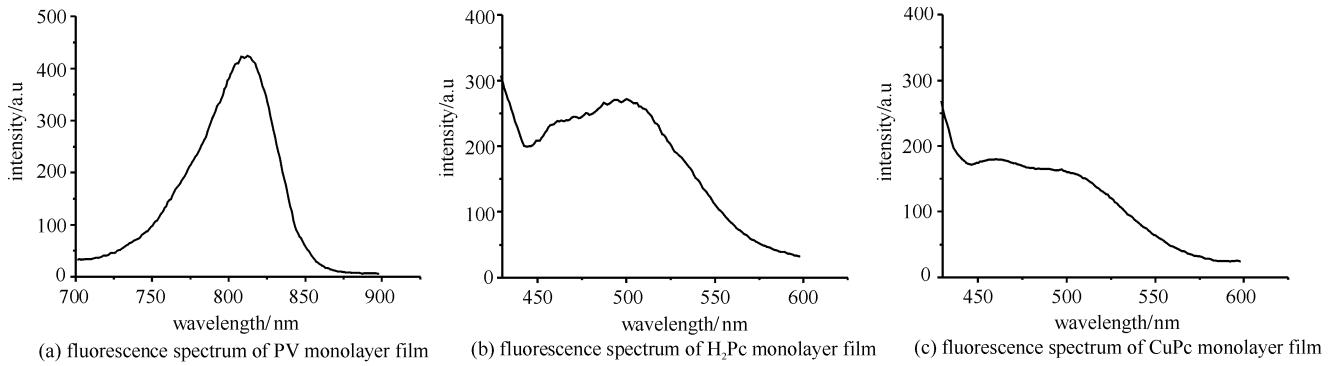


Fig. 5 Fluorescence spectra of all kinds films

图 5 各种薄膜的荧光光谱图

将能量转化为电场能,减少能量的辐射,在新型高效 ICF 内爆靶丸的设计开发中具有极其诱人的应用前景。

致谢 电子科技大学光电学院的于军胜教授和杨刚副教授对薄膜的制备提供了很大帮助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Nagai K, Yoshida H, Norimatsu T, et al. Uniform laser ablation via photovoltaic effect of phthalocyanine/perylene derivative[J]. *Applied Surface Science*, 2002, **197**: 808-813.
- [2] Nagai K, Morishita K, Yoshida H, et al. Photo-reflection and laser-ablation properties of phthalocyanine/perylene derivative bilayer[J]. *Synthetic Metals*, 2001, **121**: 1445-1446.
- [3] Maki T, Hashimoto H. Vat dyes of acenaphthene series. IV. Condensation of perylenetetracarboxylic acid anhydride with o-phenylenediamine[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1952, **25**: 411-413.
- [4] Feng W, Fujii Akihiko, Lee S, et al. Properties of conducting polymer-dye composite and photovoltaic characteristic of junction devices[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2000, **39**: 4978-4981.
- [5] 王鹏,张海连,张林,等.一种 ICF 靶用智能靶涂层的结构和性能表征[J]. *强激光与粒子束*, 2008, **20**(3): 423-425. (Wang P, Zhang H L, Zhang L, et al. Synthesis and characterization of intelligent target coating for ICF targets. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(3): 423-425.
- [6] 李贵安,宋建平,刘鹏,等.纳米金属-偶氮染料共掺杂复合膜的制备与吸收蓝移现象[J]. *化学学报*, 2005, **63**(8): 777-782. (Li G A, Song J P, Liu P, et al. Preparation and blue-shift phenomenon of absorption of the composite film codoped with nanosized metal and azo-dye. *Acta Chimica Sinica*, 2005, **63**(8): 777-782)

Preparation and characterization of perylene/phthalocyanine film

WANG Peng^{1,2}, ZHANG Hai-lian², ZHANG Lin²

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China;

2. Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

Abstract: The PV, H₂Pc, CuPc monolayer or PV/H₂Pc, PV//CuPc bilayer films were prepared by vacuum deposition. The films were characterized by AFM, FTIR, UV/Vis and FL. Results showed that the surface of these films was very smooth, they presented strong adsorption in 450~750 nm. Though monolayer film displayed fluorescence, the bilayer film showed strong fluorescence quench. These phenomena agreed with the request of the uniform laser ablation of target in highly compressed implosion.

Key words: ICF target; Coating; Vacuum deposition; Perylene; Phthalocyanine; Preparation; Characterization