

反射光谱拟合法确定聚合物半导体薄膜光学常数和厚度

李国龙^{1,2} 钟景明¹ 王立惠^{1*} 李进² 何力军² 李海波² 高忙忙²

¹西北稀有金属材料研究院宁夏特种材料重点实验室, 宁夏 石嘴山 753000

²宁夏大学宁夏光伏材料重点实验室, 宁夏 银川 750021

摘要 光学常数(折射率和消光系数)是聚合物半导体薄膜器件结构设计和性能优化的重要参数。借助于Forouhi-Bloomer (F-B)色散模型,通过拟合P3HT:PCBM、MEH-PPV:PCBM体异质结薄膜以及聚合物导电薄膜PEDOT:PSS的反射率,计算得到其光学常数和厚度,拟合得到的反射率曲线和实验曲线符合良好。厚度拟合结果与表面轮廓仪测量结果误差小于3%。基于该方法,进一步分析了热退火对P3HT:PCBM薄膜表面形貌和光学常数的影响。研究表明,P3HT:PCBM薄膜在110 °C退火后,折射率在550~700 nm波长范围内的峰值由1.95上升到2.16,同时,消光系数的峰值波长向长波长方向移动。

关键词 薄膜;光学常数;聚合物半导体薄膜;反射光谱;Forouhi-Bloomer色散模型

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.043101

Determination of Optical Constants and Thickness of Polymer Semiconductor Thin Film with Reflectivity Fitting Method

Li Guolong^{1,2} Zhong Jingming¹ Wang Lihui¹ Li Jin² He Lijun²

Li Haibo² Gao Mangmang²

¹Ningxia Key Laboratory of Special Materials, Northwest Rare Metal Material Research Institute, Shizuishan, Ningxia 753000, China

²Ningxia Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, China

Abstract Optical constants, refractive index and extinction coefficient, are significant parameters for structure design and performance optimization of polymer semiconductor thin films. We fitted the reflectivity curves of three kinds of polymer semiconductor films, such as P3HT:PCBM, MEH-PPV:PCBM and PEDOT:PSS, with the Forouhi-Bloomer (F-B) dispersion model, and got their optical constants and thickness. The fitted reflectance curves agree well with the experimental results. The thickness mismatch between the fitting and measurement results is less than 3%. Based on this method, the influence of thermal annealing on surface morphology and optical constants of the P3HT:PCBM film is analyzed. After the thermal annealing process at 110 °C, the maximum refractive index of P3HT:PCBM increases from 1.95 to 2.16 in the wavelength range from 550 nm to 700 nm, and the extinction coefficient peak shifts to the longer wavelength end.

Key words thin films; optical constants; polymer semiconductor thin films; reflectance spectrum; Forouhi-Bloomer dispersion model

OCIS codes 310.6860; 250.2080; 300.6550; 310.7005

1 引言

聚合物太阳能电池具有成本低、柔性好、制备简单等优点,目前已成为新型太阳能电池领域中的研究热点。聚合物太阳能电池的厚度通常小于1 μm,准确测量器件内薄膜的光学常数和物理厚度,实现聚合物太

收稿日期: 2015-10-09; 收到修改稿日期: 2015-11-05; 网络出版日期: 2015-01-13

基金项目: 宁夏大学自然科学基金(ZR1236)

作者简介: 李国龙(1979—),男,博士,讲师,主要从事有机太阳能电池方面的研究。E-mail: 331932137@qq.com

*通信联系人。E-mail: liglo@163.com

太阳能电池的膜系优化和在线工艺监测,能够进一步提升器件光电转换性能。同时,聚合物半导体薄膜的光学常数受到溶液成分及成膜工艺的影响而难以准确测量,因此,简单而精确地获得聚合物半导体薄膜的光学常数和厚度信息非常重要。目前,在确定薄膜光学常数的各种方法中,椭圆光谱法是应用最广泛且精确度最高的方法。该方法通过测量偏振光束在薄膜上的反射或透射时出现的偏振变换确定薄膜的光学常数和厚度。然而,除了反射率对相位(Δ)变化异常敏感从而影响测量准确度以外,椭圆法还需要考虑聚合物薄膜在非正入射时产生的光学双折射效应,并且对不同波长以及不同角度入射的光波,测量时会产生大量的计算变量^[1-4]。采用椭圆法测量对于表面粗糙度较高的聚合物半导体薄膜,过程繁琐且不易应用到工业化在线监测^[5]。透射率包络线法则利用 $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ 波长处的薄膜干涉效应确定薄膜的折射率和消光系数。该方法较简单,但要求薄膜厚度必须大于一个波长。Moule等^[6]提出了一种利用不同厚度薄膜透射率的干涉测量法,然而该方法忽略了聚合物薄膜厚度对其光学常数的影响,测量结果的准确度较低。王晓阳等^[7]通过测量得到聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-对苯乙炔](MEH-PPV)薄膜的反射光谱,并修正了玻璃基底对薄膜反射谱的影响,通过对反射光谱的克莱默-克朗尼格(kk)变换,准确获得了MEH-PPV薄膜的折射率 n 。该方法测试设备简单常见,只需要分光光度计作反射率测量,且避免了薄膜厚度对光学常数的影响。朱德喜等^[8]于2009年采用相同的方法对MEH-PPV:PCBM([6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯)聚合物共混异质结薄膜的光学常数进行了测量,获得了良好的结果。该方法简单易操作,却不易实现薄膜生长过程的在线监测。

本文采用了单点反射率曲线拟合法获得三种聚合物半导体薄膜的光学常数与物理厚度,并通过将基板背面涂黑的方法来避免基板背面反射对测量结果的影响。采用Forouhi-Bloomer(F-B)色散模型对聚合物太阳能电池中P3HT(聚3-己基噻吩):PCBM、MEH-PPV:PCBM、PEDOT(聚3,4-乙烯二氧噻吩):PSS(聚苯乙烯磺酸)三种薄膜的反射率进行拟合,通过薄膜特征矩阵的反演计算得到其光学常数和厚度,并将厚度拟合结果与表面轮廓仪测量结果进行了对比;基于该方法,进一步分析得到了热退火对P3HT:PCBM薄膜表面形貌和光学常数的影响。

2 基本原理

当聚合物半导体薄膜沉积在玻璃基板上时,存在空气-薄膜和薄膜-基板界面间的多次反射,根据薄膜的特征矩阵^[9-10]

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{N} \sin \delta \\ iN \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ N_s \end{bmatrix}, \quad (1)$$

式中 $N = n - ik$ 、 $N_s = n_s - ik_s$ 分别为薄膜和基板的复折射率, n 为薄膜折射率, n_s 为基板折射率。 $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} Nd$ 为薄膜的相位厚度, d 为薄膜的物理厚度, λ 为波长。

$$R = \frac{|n_0 B - C|^2}{|n_0 B + C|^2}, \quad (2)$$

式中 n_0 为入射介质的折射率,入射介质为空气时, $n_0 = 1$ 。薄膜的反射率由(2)式计算得到。对于每个波长,都有对应的 n 、 k 和 R 的测量值。为了得到聚合物半导体薄膜的光学常数和物理厚度,采用F-B色散模型^[9],采用单纯形法对反射率测量值进行拟合^[10-12]:

$$n(E) = n(\infty) + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C}, \quad (3)$$

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C}, \quad (4)$$

式中 $B_0 = A/Q \times (-B^2/2 + E_g B - E_g^2 + C)$, $C_0 = A/Q \times [(E_g^2 + C)B/2 - 2E_g C]$, $Q = (4C - B^2)^{1/2}/2$ 。 $n(\infty)$ 是光的高能折射率,其他参数与薄膜的电子结构有关。 $n(\infty)$, E_g , A , B , C 是待定参数。为了评价曲线拟合度的好坏,引入一个质量评价函数 M :

$$M = \left\{ \sum \frac{[R_{th}(\lambda) - R_{exp}(\lambda)]^2}{N} \right\}^{1/2}, \quad (5)$$

式中 N 为测量点数, $R_{th}(\lambda)$ 和 $R_{exp}(\lambda)$ 分别为计算和测量得到的反射率。为了避免 d 在拟合过程中的多值性^[13], 利用 Profilometer Dectak3 测得 d 的初始值。

3 实验结果

3.1 样品制备

三种聚合物薄膜分别为 P3HT(台湾机光, Nichem):PCBM(台湾机光, Nichem)及 MEH-PPV(Sigma-Aldrich, 536512):PCBM 异质结薄膜和 PEDOT:PSS(德国 Baytron, AI4083)透明导电薄膜。其中 P3HT:PCBM 和 MEH-PPV:PCBM 常用作聚合物太阳能电池的功能层薄膜, PEDOT:PSS 因为具有良好的导电性而作为空穴传输层应用于聚合物太阳能电池中。MEH-PPV:PCBM 按照质量比 1:4 溶于氯苯(CB), 质量浓度为 20 mg/mL; P3HT 和 PCBM 按照质量比 1.2:1 溶于二氯苯(DCB), 质量浓度为 22 mg/mL; PEDOT:PSS 是水溶性分散液, PEDOT:PSS 的质量混合比例为 1:6。将这三种聚合物溶液(分散液)分别以 1000、1200、1500 r/min 旋涂(KW-4, 中国科学院微电子研究所)于清洗过的 K9 玻璃基板上, 基板单面反射率约为 4.3%。

3.2 薄膜的反射光谱测量

Olympus USPM-RU 反射率测量仪具有共焦光学结构, 因此, 采用将基板背面涂黑并将测量光束聚焦于玻璃上表面的方法可以避免玻璃下表面的反射光线进入测试仪器。仪器的分辨率为 1 nm, 反射率测量精度高达 0.2%。采用 90°光源垂直入射并基于绝对反射法分别测量 P3HT:PCBM、MEH-PPV:PCBM 和 PEDOT:PSS 三种薄膜上表面可见光波段的反射率曲线。首先, 样品台放置 K9 玻璃基板, 将光斑聚焦到基板上表面, 获得基板的反射光谱基线; 其次, 放置样品; 最后, 聚焦光斑到薄膜上表面, 测试得到扣除基板影响的薄膜反射率光谱。

4 分析与讨论

根据反射率测量仪数据得到反射率曲线, 并结合(2)式反射率计算公式, 利用单纯形法拟合曲线, 从而优化 F-B 模型参数, 最后得到三种聚合物半导体薄膜在 380~780 nm 波长范围内的反射率拟合曲线, 测量曲线和拟合曲线如图 1 所示。

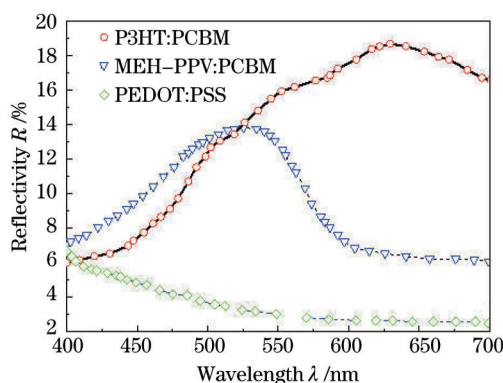


图 1 反射率测量曲线和拟合曲线

Fig.1 Measured reflectivity curves and fitted curves for the polymer films

表 1 列出了最优条件下 F-B 色散模型中的各拟合参数、厚度以及均方根值, 拟合反射率曲线与实测曲线的对比如图 1 所示。从图 1 可以看到, 在可见光波段拟合曲线与实测曲线一致性很好, 表明 F-B 色散模型适用于这类聚合物半导体材料。

薄膜的初始厚度由轮廓仪(Dektak 3)测定, 用作光学常数和物理厚度反演的初始值。在表 1 中, PEDOT:PSS、P3HT:PCBM 和 MEH-PPV:PCBM 薄膜厚度的测量值分别为 110、102、200 nm。以其作为初始值, 反演得到的拟合值分别约为 118、94、193 nm。质量评价函数值(Merit)小于 3%。拟合偏差来源于拟合参数不准确度引起的误差以及轮廓仪测量产生的测量误差, 同时, 基板上不同位置在旋涂过程中的切向速度

差所产生的溶剂蒸发速率差,也导致薄膜厚度径向分布的不均匀。将表1中的拟合参数代入色散模型表达式,计算得到三种聚合物薄膜的光学常数如图2所示。

表1 三种聚合物拟合参数和轮廓仪测量薄膜厚度值

Table 1 Fitting parameters and thicknesses measured by ProfilometerDectak3 for three polymer thin films

Film	A	B	C	$n(\infty)$	E_g	d_m/nm	d_{exp}/nm	Merit /%
PEDOT:PSS	0.169	8.535	27.85	1.550	3.801	118.0	110	0.01
P3HT:PCBM	0.106	4.145	4.331	1.556	1.831	94.1	102	1.84
MEH-PPV:PCBM	0.146	4.851	5.981	1.631	2.067	192.5	200	2.51

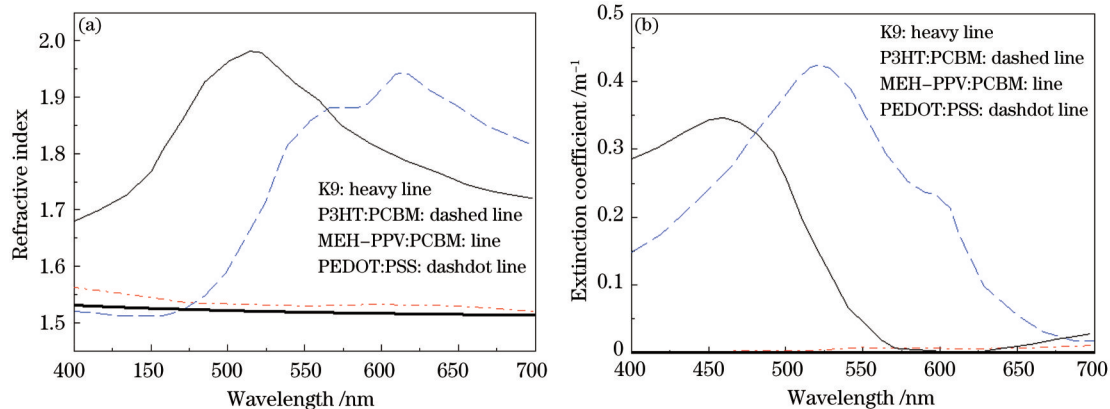


图2 K9玻璃基板及三种薄膜的(a)折射率和(b)消光系数

Fig.2 (a) Refractive index and (b) extinction coefficient for K9 substrate, P3HT:PCBM, MEH-PPV:PCBM, and PEDOT:PSS films

基于Cauchy色散模型拟合得到折射率与消光系数如图2所示,图2中,共混异质结薄膜MEH-PPV:PCBM和P3HT:PCBM的折射率 n 随着波长增加而增大,在短波长区呈现反常色散,PEDOT:PSS表现为正常色散,其折射率与玻璃基板相当,可见光易于透过,且光学吸收率低。对于折射率曲线,MEH-PPV:PCBM和P3HT:PCBM的峰值位于520 nm和615 nm,折射率数值分别为1.98和1.96,并且P3HT:PCBM折射率的另一个极值点位于570 nm;对于消光系数曲线,P3HT:PCBM和MEH-PPV:PCBM的峰值波长分别在520 nm和462 nm;根据光吸收系数与光学常数的关系^[14]可知MEH-PPV:PCBM和P3HT:PCBM的光吸收峰值波长分别位于460 nm和535 nm附近,这些都与文献中报道结果较为接近^[15-18]。实测值与文献报道的数据差异源于聚合物薄膜成膜工艺的区别。Yang等^[19]对P3HT:PCBM薄膜退火前后的聚合物太阳能电池性能进行了研究,发现P3HT:PCBM在110 °C退火后,电池的光电转换效率由3.5%提升至4.4%,器件在350~650 nm光谱区间的的光学吸收明显增强。采用反射光谱拟合法对P3HT:PCBM薄膜退火前后的光学常数和厚度进行研究。

由图3可以看出:波长为550~700 nm时,退火后的折射率值明显增大,峰值由1.96上升到2.15,峰值波长没有明显变化;消光系数的峰值波长向长波方向发生移动,但峰值未发生明显变化。进一步测试了P3HT:PCBM薄膜在其结晶化温度150 °C退火5 min前后的原子力显微镜(AFM, SPI3800N)图像,如图4所示。

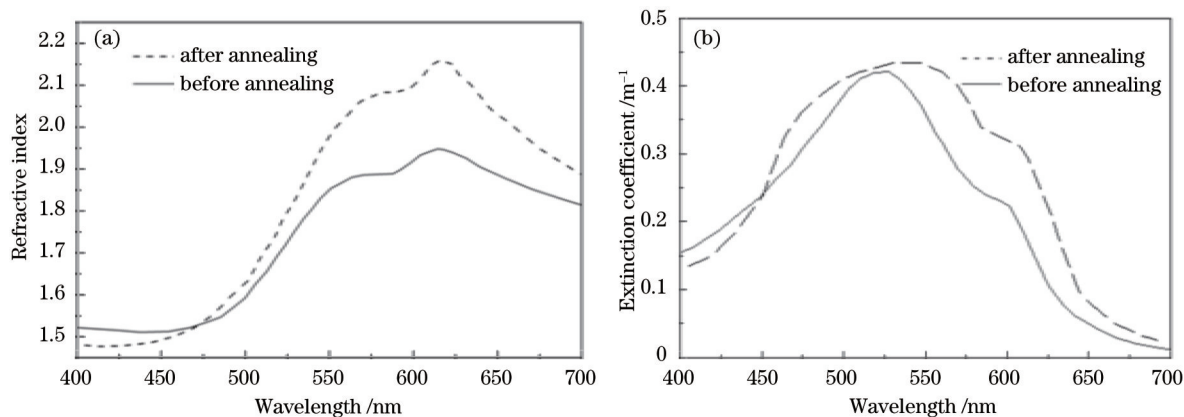


图3 退火前和退火后P3HT:PCBM薄膜的(a)折射率和(b)消光系数

Fig.3 (a) Refractive index and (b) extinction coefficient of P3HT:PCBM film before and after annealing

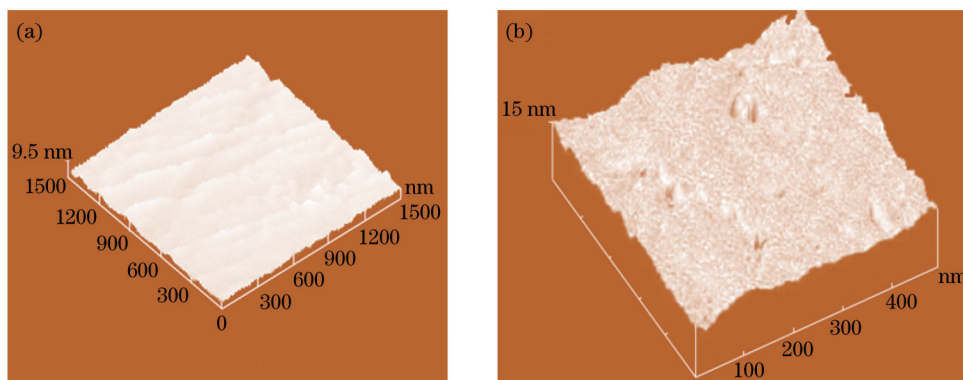


图4 (a) 退火前和(b) 退火后 P3HT:PCBM 薄膜的 AFM 图像

Fig.4 AFM images of P3HT:PCBM film (a) before and (b) after annealing

从图4可知,退火后薄膜表面粗糙度明显增加。这是由于聚合物薄膜在旋涂过程中,基板中间与边缘点薄膜的切向速率不同引起了溶剂蒸发速率的差异,这一差异导致了薄膜厚度在径向分布的不均匀^[20]。退火后,P3HT倾向于形成大的纤维状晶体^[21],产生了P3HT和PCBM大尺寸的相分离。P3HT形成的大晶粒一方面使薄膜表面对光的折射效应增强;另一方面也进一步增加了薄膜表面的粗糙度,随之带来的表面光散射将影响到反射率的测量精度,进而引起光学常数测量的偏差^[22]。散射损耗与反射率的关系为^[23]

$$R_s = R_0 \left[1 - \left(\frac{4\pi n_0 \sigma}{\lambda} \right)^2 \right], \quad (6)$$

式中 n_0 为薄膜的折射率, σ 为薄膜的粗糙度均方根值, R_0 为薄膜的平面反射率。根据(6)式,当薄膜表面的粗糙度 σ 增大时,散射损耗进一步增加,薄膜的反射率降低。由(2)式可知,薄膜上各点的反射率不同导致拟合得到的折射率相对会有差异。由此,在实现纳米尺度的聚合物薄膜厚度的在线监测过程中,必须考虑到散射损耗对反射率及厚度值影响的修正,通过多点反射率的采样可以有效避免测量产生的误差。

5 结 论

介绍了一种基于F-B色散模型拟合反射率测量曲线获得聚合物半导体薄膜光学常数与厚度的方法。拟合得到的反射率曲线和实验曲线符合良好。基于最优拟合参数,计算得到三种聚合物薄膜的光学常数和厚度,厚度计算结果与表面轮廓仪测量结果保持一致,误差小于3%。通过该模型的计算,分析了退火对P3HT:PCBM薄膜光学常数与厚度的影响。结果表明,退火使P3HT倾向于形成大的纤维状晶体,使得薄膜的表面粗糙度增大,反射率减小,薄膜在可见光区域的光学吸收性能进一步增强。针对聚合物半导体薄膜的光学常数与厚度拟合的结果表明,该方法适用于所有聚合物半导体薄膜,可用于聚合物薄膜器件的膜系优化和在线工艺监测。

参 考 文 献

- 1 Tsuboi T, Wasai Y, Nabatova-Gabain N. Optical constants of platinum octaethyl porphyrin in single-layer organic light emitting diode studied by spectroscopic ellipsometry[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 496(2): 674-678.
- 2 Ramsdale C M, Greenham N C. Ellipsometric determination of anisotropic optical constants in electroluminescent conjugated polymers[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(3): 212-215.
- 3 Campoy Q M, Etchegoin P G, Bradley D D C. On the optical anisotropy of conjugated polymer thin films[J]. *Phys Rev B*, 2005, 72(4): 279-285.
- 4 Khalil M M I, Nasr G M, El-Sawy N M. Optical properties of modified grafted polypropylene[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2006, 39: 5305-5309.
- 5 Li Xiaowei, Zhou Yi, Sun Lili, *et al.*. Determination of chemical bond of tetrahedral amorphous carbon films by ellipsometry approach[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(10): 1031005.
- 6 Moule A J, Meerholz K. Interference method for the determination of the complex refractive index of thin polymer layers [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(6): 061901.

- 7 Wang Xiaoyang, Xu Yanmei, Zhang Chunping, *et al.*. Calculation of optical parameter of MEH-PPV film[J]. Acta Photonica Sinica, 2005, 34(5): 746-749.
王晓阳, 徐艳梅, 张春平, 等. MEH-PPV薄膜的光学参数计算[J]. 光子学报, 2005, 34(5): 746-749.
- 8 Zhu D X, Shen W D, Ye H, *et al.*. Determination of the optical constants of polymer light-emitting diode films from single reflection measurements[J]. J Phys D Appl Phys, 2008, 41(23): 235104.
- 9 Macleod H A. Thin-Film Optical Filters[M]. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2001: 30-40.
- 10 Zhang Ying, Yi Kui, Qi Hongji, *et al.*. Design of phase-shifted Rugate thin film spatial filter[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1007001.
章 瑛, 易 葵, 齐红基, 等. 相移Rugate薄膜空间滤波器的设计[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1007001.
- 11 Shang Peng, Xiong Shengming, Li Linghui, *et al.*. Optical constants and properties of dual-ion-beam sputtering Ta₂O₅/SiO₂ thin film by spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(5): 0531002.
尚 鹏, 熊胜明, 李凌辉, 等. 光谱法确定离子束溅射Ta₂O₅/SiO₂薄膜的光学常数及其性能[J]. 光学学报, 2014, 34(5): 0531002.
- 12 Luo Haihan, Cai Qingyuan, Li Yaopeng, *et al.*. Optical character study of silicon optical films in different deposited temperature [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(4): 0431001.
罗海瀚, 蔡清元, 李耀鹏, 等. 不同沉积温度下非晶硅光学薄膜的光学特性研究[J]. 光学学报, 2014, 34(4): 0431001.
- 13 Wang Peixia, Jia Yuqin. Optical thin film design based on multi-objective genetic algorithm[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(7): 073101.
王培霞, 贾育琴. 基于多目标遗传算法的光学薄膜优化设计[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(7): 073101.
- 14 Chen Jun. Optical Electromagnetic Theory[M]. Beijing: Science Press, 2005: 138.
陈 军. 光学电磁理论[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 138.
- 15 Monestier F, Simon J J, Torchio P, *et al.*. Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT: PCBM blend[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2007, 91(5): 405-410.
- 16 Fitrilawati F, Tjia M O, Pfeiffer S, *et al.*. Planar waveguides of PPV derivatives: attenuation loss, third-harmonic generation and photo stability[J]. Opt Mater, 2002, 21(1-3): 511-519.
- 17 Alvarez A L, Tito J, Vaello M B, *et al.*. Thin solid films, polymeric multilayers for integration into photonic devices[J]. 2003, 433(1-2): 277-280.
- 18 Liu Z T, Oey C C, Djurisi A B, *et al.*. Spectroscopic ellipsometry of the optical functions of some widely used organic light emitting diodes (OLEDs) materials[C]. MRS Proc, 2005, 871E: I9,18.
- 19 Li G, Shrotriya V, Huang J, *et al.*. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends[J]. Nat Mater, 2005, 4: 864-868.
- 20 Zhang Jianpeng, Huang Meidong, Li Yuan, *et al.*. Effects of RF magnetron sputtering power on structure and properties of the optical vanadium oxide films[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(8): 0807001.
张建鹏, 黄美东, 李 园, 等. 磁控溅射功率对光学氧化钒薄膜结构和性能的影响[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 0807001.
- 21 Yang X N, Duren J K J, Loos J, *et al.*. Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene) / methanofullerene plastic photovoltaic devices[J]. Macromolecules, 2004, 37(6): 2151-2158.
- 22 Du Qianqian, Wang Wenjun, Li Shuhong, *et al.*. Influence of substrate temperature on SiO₂ thin films by electron beam deposition[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1007002.
杜倩倩, 王文军, 李淑红, 等. 基底温度对电子束沉积SiO₂薄膜的影响[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1007002.
- 23 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu, *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006: 20.
唐晋发, 顾培夫, 刘 旭, 等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006: 20.

栏目编辑: 吴秀娟