

# MEH-PPV 薄膜的光学参数计算\*

王晓阳<sup>1</sup> 徐艳梅<sup>1</sup> 张春平<sup>1</sup> 李 静<sup>1</sup> 莫越奇<sup>2</sup> 吴宏滨<sup>2</sup> 曹 镛<sup>2</sup> Yu Gang<sup>3</sup>

(1 南开大学物理学院, 天津 300071)

(2 华南理工大学高分子光电材料与器件研究所, 广州 510640)

(3 UNIAX Corporation/DuPont Displays Santa Barbara, California 93117)

**摘要** 测量了由修正的 Gilch 方法制作的 MEH-PPV 薄膜的反射光谱, 对于玻璃基底对反射谱的影响做了修正. 利用了修正后的反射谱进行了  $kk$  变换, 获得了薄膜的折射率  $n$ . 再用计算所得的数据反算出薄膜的反射率与测量的反射谱是一致的, 获得的折射率随波长的变化与测量的吸收谱是相对应的, 对所得结果进行了误差分析.

**关键词** 折射率; 反射谱;  $kk$  变换; MEH-PPV

**中图分类号** O472.3 **文献标识码** A

## 0 引言

共轭体系是含有多个非定域的多重键且可具有几种结构的分子和自由基的总称<sup>[1]</sup>. 对于高分子化合物, 如果每个分子是共轭的, 由这样的分子组成的体系称作共轭聚合物. 由于共轭聚合物具有可掺杂特性和共轭非局域电子的特殊结构, 在电学和非线性光学方面都有着广泛的应用, 如光电、光伏器件, 发光二极管(LED), 场效应管, 电致变色, 光致变色, 热致变色, 全息存储器, 光调制器等<sup>[2-5]</sup>. 折射率  $n$  是一个很重要的物理量, 是光学测量的基础. 而以光学性质测量配合计算推导往往得不到一个合理的数值. 本文针对这一点, 报到了直接计算光学性质测量数据得到合理折射率数值的方法.

## 1 MEH-PPV 的基本性质

MEH-PPV 是共轭聚合物具有适用于光电、微电子设备的良好光学、电学性质<sup>[6,7]</sup>. 另外 MEH-PPV 材料还具有很好的可塑性, 较高的荧光发光效率. 折射率  $n$  的测量对进一步测量非线性极化率  $\chi$ , 非线性吸收率  $\beta$  等光学属性<sup>[8]</sup>, 以及对以这种材料为基础的发光器件和探测器件的性质的研究打下基础. 图 1 为 MEH-PPV 薄膜的吸收谱, 在 500 nm 处有一个吸收峰, 除去短波吸收边, 最大的吸收率为 1.25%. 图 2 为实验中所用的 MEH-PPV 薄膜的反射谱, 纵轴坐标为反射率  $R$ . 从图中可以看到在 350 nm 和 580 nm 附近有极值, 最大的反射率是 14.2%. 但是这些数据只是初步的测量结果, 要正确的反映

MEH-PPV 薄膜的反射性质, 还需要进一步的修正. 图 3 为 MEH-PPV 薄膜的荧光光谱, 在 581 nm 和 614 nm 处达到极值为 cps, 由此可以看出在黄绿光范围内 MEH-PPV 薄膜的荧光发光效率还是比较高的.

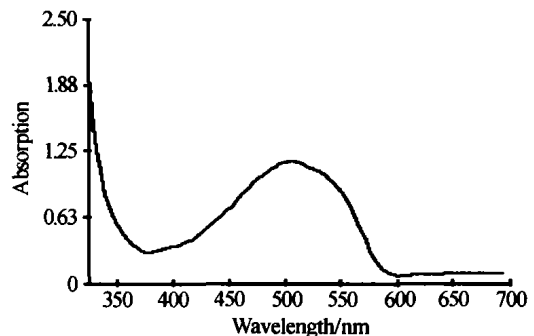


图 1 MEH-PPV 薄膜的吸收谱  
Fig. 1 The absorption spectrum of MEH-PPV film

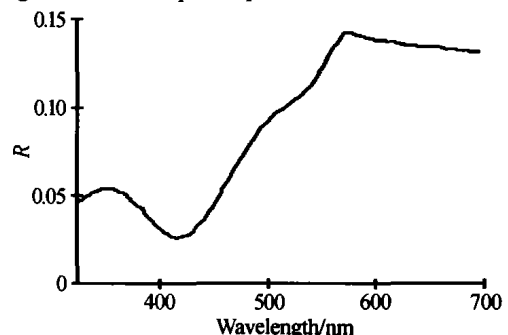


图 2 MEH-PPV 薄膜的透射谱  
Fig. 2 The reflection spectrum of MEH-PPV film

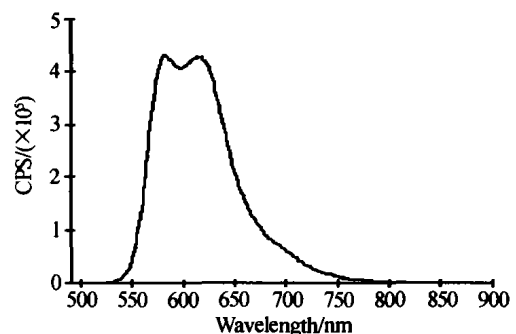


图 3 MEH-PPV 薄膜的荧光谱  
Fig. 3 The fluorescent spectrum of MEH-PPV film

\* 国家自然科学基金项目 (No. 60278007 和 No. 60025512) 资助  
Tel: 022-23503697 Email: wangxiaoyang@eyou.com  
收稿日期: 2004-04-05

## 2 实验

实验中所用样品为 MEH-PPV 薄膜,基底为载体玻片.样品的合成应用了修改过的 Gilch 过程<sup>[9]</sup>(Gilch route),使得合成物可溶于一般的有机溶剂.具体过程分三步:第一步,合成 4-(2'-乙基己氧基)苯甲醚.在 250 ml 放有丙酮的长颈瓶中放入 17.36 G (0.14 mol) 的 4-甲氧基苯酚以及等摩尔质量的碳酸钾(19.70 G)和 1-溴-2-乙基己烷(27.0 G),冷凝回流 48 min,然后倒入水中用乙醋酸提取,在乙醋酸蒸发后,对残留物进行减压蒸馏得到无色液体.第二步,合成 1,4-对氯甲基-2-(2'-乙基己氧基)-5-甲基苯甲酰胺.混合第一步所得的有机物 15 G(0.063 mol)与混合了 43 ml 质量比例 37% 的甲醛溶液的 65 ml 浓缩盐酸溶液,溶解于 1,4-二氧杂环乙烷中,冷凝回流混合物 24 min,其间持续收集干氯化氢气体.然后向所得的混合溶液中放入过量的冷氢氧化钠水溶液,并用甲醇使产物重结晶,得到白色的固体沉物.第三步,聚合.把第二步得到的单体(2 G, 0.006 mol)和 4-异丁基氯苯(0.066 G,  $3.6 \times 10^{-4}$  mol)溶解于 100 ml 四氢呋喃中,并在冰水混合物中冷却,同时搅拌溶液.然后立即加入 53.3 ml 的 1 摩尔每升(1M)的 2,6-双异丁基-4-甲基苯酚(t-BuOK).整个反应在 25℃ 下搅拌 24 min,在聚合反应完成后,混合物在甲醇中沉淀,然后过滤沉淀物,并在真空下干燥.图 4 表示了合成 MEH-PPV 的简要过程<sup>[7]</sup>.

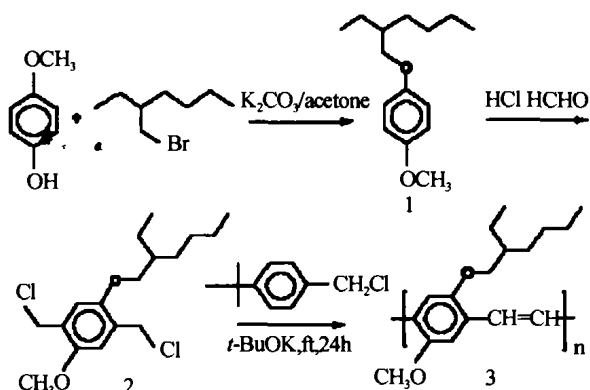


图 4 聚合物 MEH-PPV 的合成和聚合

Fig. 4 Synthesis and polymerization of MEH-PPV polymer

测量折射率的方法有很多,可以通过测量吸收或是反射谱,应用色散方程、斜入射法,kk 变换来进行计算,或是椭圆偏振光谱(Spectroscopic ellipsometry),测定光与样品的相互作用(包括反射、透射或散射等)后偏振状态变化,从而得到样品的折射率<sup>[10]</sup>.本文所用方法为通过反射光谱并应用 kk 变换计算折射率.实验中用到的光谱仪为 UV-VIS-NIR 纪录分光光度计,型号 UV-365 (SHIMADZU CORPORATION),入射光角度为 5°,波长范围为 320 nm 到 700 nm.

## 3 结果与讨论

由于薄膜是涂于玻璃基片上的,所以测量过程中玻璃片的两个面也对反射作出贡献.要得到较精确的由薄膜自身产生的反射,就要去除玻璃的反射影响.故光通过样品(包括薄膜和玻璃基片)的反射和透射遵从如下公式

$$\begin{cases} Tt_g^2 + Tt_g^2 r_g^2 = T_m \\ [(T - TA)r_g + (T - TA)t_g^2 r_g]T + R = R_m \end{cases} \quad (1)$$

式中  $t_g$  为玻璃的透射率,  $r_g$  玻璃的反射率,在 5° 左右分别为 96% 和 4%,  $T_m$  和  $R_m$  分别为样品的透射率测量值和反射率测量值,  $T$  为透射率修正值,  $R$  为反射率修正值,  $A$  为薄膜的吸收率.由光谱仪测量的  $A = -\log\left(\frac{T}{100}\right)$ ,这里把玻璃的吸收一并算入其中.因为反射率本身很小,式中忽略了反射率与透射率相乘的项.图 5 为应用式(1)对实验中所测的 MEH-PPV 薄膜反射谱的修正结果,纵轴坐标为反射

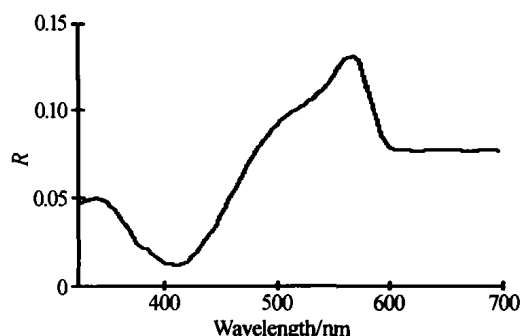


图 5 修正后的 MEH-PPV 薄膜的反射谱

Fig. 5 The modified reflection spectrum of MEH-PPV film

率  $R$ . 以下的计算都根据修正值来进行.

从固体对光的响应来看,凡是由因果关系决定的光学相应函数,其实部和虚部之间不完全独立,由此得出的一系列关系式描述光学常数之间的内在关系,这些关系被称为克喇末-克朗尼格关系,简称 kk 关系.由于 MEH-PPV 薄膜很薄(厚度大约 200 nm),其吸收很弱,因而只能用反射法来研究折射率  $n$ .反射法包括两类,一是通过两个参数的独立测量,来确定折射率  $n$ ;二是通过一个参数在一个尽可能宽频域内的测量,然后通过积分得到另一个参数,这就是反射率  $R$  的 kk 变换关系<sup>[11]</sup>.具体步骤为:

在正入射下振幅反射系数为

$$r = \frac{n-1}{n+1} = r_r + ir_i = r_0 e^{i\theta} \quad (2)$$

所以

$$\ln r = \ln r_0 + i\theta \quad (3)$$

考虑到反射率  $R = rr^*$ ,故  $r = \sqrt{R}$ ,式(3)变为

$$\ln r = \frac{1}{2} \ln R + i\theta \quad (4)$$

应用kk变换,得到

$$\theta = \frac{\bar{\omega}}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\bar{\omega}') - \ln R(\bar{\omega})}{\bar{\omega}'^2 - \bar{\omega}^2} d\bar{\omega}' \quad (5)$$

由于实际上无法得到反射率曲线的函数表达式,且实际测量中也不可能从0到∞,所以把式(5)变为离散数值的求和,并把求和的上下限改为测量的频率边界值 $\bar{\omega}_1$ 和 $\bar{\omega}_2$ ,其对应波长分别为700nm和320nm.从而得到

$$\theta = \frac{\bar{\omega}}{\pi} \sum_{\omega'=\omega_1}^{\omega_2} \left[ \frac{\ln R(\bar{\omega}') - \ln R(\bar{\omega})}{\bar{\omega}'^2 - \bar{\omega}^2} \Delta\bar{\omega} \right] \quad (6)$$

式中 $\Delta\bar{\omega} = 4$  nm.为了补足未计算的部分,令 $\bar{\omega}_1 \leq \bar{\omega} \leq \bar{\omega}_2$ 时

$$\theta_2(\bar{\omega}) = \theta = \frac{\bar{\omega}}{\pi} \sum_{\omega'=\omega_1}^{\omega_2} \left[ \frac{\ln R(\bar{\omega}') - \ln R(\bar{\omega})}{\bar{\omega}'^2 - \bar{\omega}^2} \Delta\bar{\omega} \right] \quad (7)$$

$0 \leq \bar{\omega} \leq \bar{\omega}_1$ 时,根据测量的在长波区的反射谱的结果,应用常数外延法<sup>[12]</sup>, $R(\bar{\omega}') = R(\bar{\omega}_1) = R_1$ ,则

$$\theta_1(\bar{\omega}) = \frac{1}{2\pi} \ln \left[ \frac{R_1}{R(\bar{\omega})} \right] \ln \left[ \frac{\bar{\omega}_1 + \bar{\omega}}{|\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}|} \right] \quad (8)$$

$\bar{\omega}_2 \leq \bar{\omega}$ 时,应用指数外延法<sup>[11]</sup>, $R(\bar{\omega}') = R(\bar{\omega}_2) \cdot \left(\frac{\bar{\omega}_2}{\bar{\omega}'}\right)^p$ ,其中 $p = 2$

$$\theta_3(\bar{\omega}) = \frac{1}{2\pi} \ln \left[ \frac{R(\bar{\omega})}{R(\bar{\omega}_2)} \right] \ln \left[ \frac{\bar{\omega}_2 + \bar{\omega}}{|\bar{\omega}_2 - \bar{\omega}|} \right] + \frac{p\bar{\omega}}{\pi} \int_{\omega_2}^{\omega'} \frac{\bar{\omega}_2}{\bar{\omega}'^2 - \bar{\omega}^2} d\bar{\omega}' \quad (9)$$

而 $\theta(\bar{\omega}) = \theta + \theta_2 + \theta_3$ 根据式(2),展开e指数,得到折射率

$$n = \frac{1 - R(\bar{\omega})}{1 + R(\bar{\omega}) - 2\sqrt{R(\bar{\omega})} \cos[\theta(\bar{\omega})]} \quad (10)$$

应用数学软件mathcad进行计算,计算所得的数据如图6.

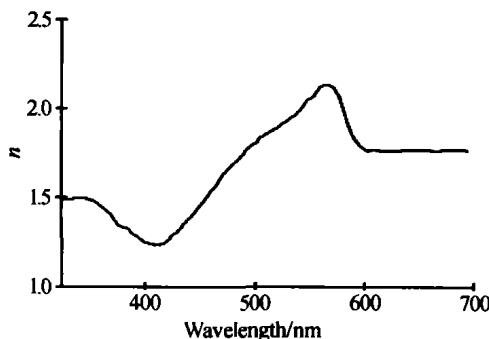


图6 MEH-PPV薄膜的折射率曲线  
Fig.6 The refraction index of MEH-PPV film

从图中可以看出在小于350nm的短波区域,折射率n的数值基本保持在1.490左右,从350nm到400nm,n呈现线性减小的趋势,从400nm到550nm,n基本呈现线性增加的趋势,在568nm处达到极值2.132,此后折射率又再次下降直到600nm处,即维

持在1.770附近.

参考薄膜的吸收率曲线,对比样品的折射率与吸收率,可以发现从400nm到600nm的吸收峰,正好对应折射率的突起区域.在小于400nm的范围,吸收呈现随波长变短而上升的趋势,折射率也对应下降.在大于600nm的波长范围,吸收基本保持不变,折射率也基本恒定.这种对应关系正好证明了,kk关系中折射率 $n = n + i\kappa$ 的实部n和虚部 $\kappa (\kappa = \frac{\lambda dA}{4\pi})$ ,其中A是吸收率,d是吸收长度)是相互关联的.

借助式(2),可以用图6中的数据反算出反射率R,如图7中实线所示的反射率随波长的变化曲线.

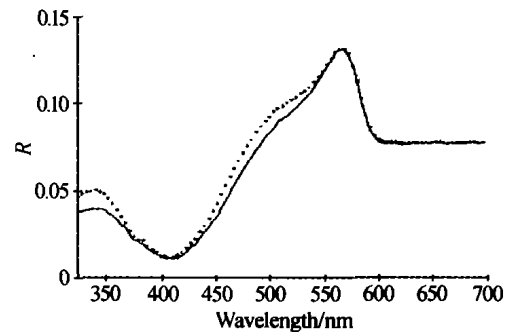


图7 反射谱的测量值与计算值的比较  
Fig.7 The comparison between the measured and the calculated reflection

与测量值的曲线(点线)相比,两者基本一致.在大于550nm的长波区域,计算值与测量结果符合得非常好,在短波区域它们之间还是存在小的误差,其误差数值分别对应最大为0.147,最小为0.084.造成这一误差的原因,主要有三方面:第一,用离散数据的求和代替积分造成的误差,式(6)中的是反射谱的测量间隔,即4nm,对数据进行离散求和计算时,在起伏变化较大的短波区域造成了较大的计算误差.从整体来看,这一部分的误差也是对结果影响最大的,且无法减小;第二,为方便计算对测量数据的修正时的简化,为了使修正计算尽量简单,避免出现多元多次方程组,因而略去了本身很小的二次项.但从计算结果来看,这一部分的误差所造成的影响比前一部分要小;第三,外延法本身的误差,为了使计算更完整而引入的外延法,本身建立在近似计算的基础上.但是由于是引入的方法,它可以根据需要在计算时调整其中的变量,如指数p,它的取值是根据测量值与计算值差别最小的原则来进行的.因而这一误差对整体计算的影响是可以根据结果本身调节,也是三个误差中最小的.

### 4 结论

通过对MEH-PPV薄膜的反射谱的测量并根据样品反射和透射公式,对测量的数值进行了修正,获得了薄膜的反射谱.应用kk变换,计算出薄膜的折

射率  $n$ . 得到的结果反映了薄膜的折射率  $n$  随波长的变化情况,为进一步对薄膜的光学性质的测量研究打下了基础.

### 参考文献

- 1 彭景翠. 高分子共轭聚合物的结构和电子过程. 物理, 1994, **23**(8): 467 ~ 471  
Peng J C. *Physics*, 1994, **23**(8): 467 ~ 471
- 2 谢德民, 谢忠巍, 王荣顺. 共轭聚合物的光学性质及其应用. 功能材料, 1994, **25**(6): 487 ~ 491  
Xie D M, Xie Z W, Wang R S. *Journal of Functional Materials*, 1994, **25**(6): 487 ~ 491
- 3 沈伟东, 王建浦, 陈海星, 等. 基于 MEMS 的波长可调谐微腔有机发光二极管的设计. 光子学报, 2004, **33**(2): 155 ~ 159  
Shen W D, Wang J P, Chen H X, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(2): 155 ~ 159
- 4 朱文清, 郑新友, 蒋雪茵, 等. 以联苯乙烯衍生物为发光层的蓝色有机发光二极管特性的研究. 光子学报, 2003, **32**(3): 361 ~ 366  
Zhu W Q, Zheng X Y, Jiang X Y, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(3): 361 ~ 366
- 5 赵伟明, 张步新, 朱文清, 等. 红色有机发光二极管. 光子学报, 2001, **30**(1): 79 ~ 83  
Zhao W M, Zhang B X, Zhu W Q, *et al.* *Acta Photonica Sinica* 2001, **30**(1): 79 ~ 83
- 6 Lee Ji-Hoon, Park Jong-Wook, Choi Sam-kwon. Synthesis and electroluminescent property of a new conjugated polymer based on carbazole derivative. *Synthetic Metals*, 1997, **88**(1): 31 ~ 35
- 7 佟拉嘎, 蹇锡高, 吉野胜美, 等. 新型蓝色有机发光材料苯吡啶共聚物的光电性能. 功能材料, 2003, **1**(34): 80 ~ 82  
Tong L G, Jian X G, Yoshino K, *et al.* *Journal of Functional Materials*, 2003, **1**(34): 80 ~ 82
- 8 Falconieri M, Amato R D', Furlani A, *et al.* Z-scan measurements of third-order optical non-linearities in poly(phenylacetylenes). *Synthetic Metals*, 2001, **124**(1): 217 ~ 219
- 9 韩建军, 刘继翔, 周学东. 氧化物玻璃的中红外光学常数计算方法的探讨. 光学学报, 1999, **19**(10): 1420 ~ 1425  
Han J J, Liu J X, Zhou X D. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(10): 1420 ~ 1425
- 10 Manoj Ku Ram, Nabin Sarkar, Paolo Bertonecello, *et al.* Fabrication and characterization of MEH-PPV Langmuir-Schaefer films and their application as photoelectrochemical cells. *Synthetic Metals*, 2001, **122**(2): 369 ~ 378
- 11 方容川. 固体光谱学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001. 39 ~ 51  
Fang R C. *Solid State Spectroscopy*. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001. 39 ~ 51
- 12 傅竹西, 林碧霞, 何一平, 等. ZnO 薄膜的反射、透射光谱及能带结构测量. 发光学报, 2002, **23**(6): 599 ~ 562  
Fu Z X, Lin B X, He Y P. *Chinese Journal of Luminescence*, 2002, **23**(6): 599 ~ 562

## Calculation of Optical Parameter of MEH-PPV Film

Wang Xiaoyang<sup>1</sup>, Xu Yanmei<sup>1</sup>, Zhang Chunping<sup>1</sup>, Li Jing<sup>1</sup>, Mo Yueqi<sup>2</sup>, Wu Hongbin<sup>2</sup>, Cao Yong<sup>2</sup>, Yu Gang<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics, Nankai University, Tianjin 300071

<sup>2</sup> Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640

<sup>3</sup> UNIAX Corporation/DuPont Displays Santa Barbara, California 93117

Received date: 2004-04-05

**Abstract** MEH-PPV film is a kind of conjugated polymers synthesized by modified Gilch route. The reflection spectrum of MEH-PPV film was measured by the UV-365 spectrophotometer, which is not exact result of the film because of the reflection of glass substrate. A similar formula annulled the influence of the glass was given, and in this way modified reflection spectrum was figured. With the data of the modified spectrum and the Kramas-Kronig relation, the refraction index of MEH-PPV as a function of wavelength was given. The reflection spectrum is calculated by the Fresnel formulae and the calculated refraction index data in order to compare the measured result of reflection spectrum with the computed result, in which little errors resulted from the method of calculation and the influence of the glass substrate are shown. In addition, the measured absorption spectrum shows a broad peak from 450 nm to 600 nm approximately corresponding to the peak of the curve of refraction index at 550 nm. From those results the calculated refraction indexes are basically reasonable and exact.

**Keywords** Refraction index; Reflection spectrum; The KK relation; MEH-PPV

**Wang Xiaoyang** was born on March 16, 1979. Under the guidance of Prof. Zhang Chunping, he was awarded the Master Degree of Science at Nankai University in 2004.