

纳米有机薄膜有效导电层的反射光谱法研究

侯艳洁 胡春光 张雷 陈雪娇 傅星 胡小唐

Characterization of effective conductive layer of nano organic thin film using reflectance spectroscopy

Hou Yan-Jie Hu Chun-Guang Zhang Lei Chen Xue-Jiao Fu Xing Hu Xiao-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 200201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.200201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.200201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I20>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一类异构多智能体系统固定和切换拓扑下的一致性分析

Consensus analysis for a class of heterogeneous multi-agent systems in fixed and switching topology

物理学报.2014, 63(22): 220201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.220201>

$\gamma$  射线辐照对掺 Yb 光纤材料性能的影响

Effects of  $\gamma$ -radiation on Yb-doped fiber

物理学报.2014, 63(20): 200201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.200201>

双焦透镜对 Bessel 光束传输的影响

Effect of bifocal lens on propagation of Bessel beam

物理学报.2014, 63(18): 180201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.180201>

W 波段螺旋波纹波导回旋行波管注波相互作用的非线性分析

Research on non-linear beam-wave interaction of W-band Gyro-TWT with helical waveguide

物理学报.2014, 63(8): 080201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.080201>

生物分子膜门电极 AlGaIn/GaN 高电子迁移率晶体管 (HEMT) 生物传感器研究

Research on biomolecule-gate AlGaIn/GaN high-electron-mobility transistor biosensors

物理学报.2014, 63(7): 070204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.070204>

# 纳米有机薄膜有效导电层的反射光谱法研究\*

侯艳洁<sup>1)2)</sup> 胡春光<sup>1)2)†</sup> 张雷<sup>3)</sup> 陈雪娇<sup>2)</sup> 傅星<sup>1)2)</sup> 胡小唐<sup>1)2)</sup>

1)(天津大学, 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072)

2)(天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072)

3)(山东大学控制科学与工程学院, 济南 250061)

(2016年6月6日收到; 2016年6月27日收到修改稿)

为研究纳米厚度有机薄膜生长过程中有效导电层的判定方法, 揭示反射光谱蕴含的薄膜生长机理, 基于多相膜层等效结构和光学菲涅耳方程建立了材料光学系数和膜层厚度为参数的差分反射光谱数学模型, 提出了依据相对拟合误差的拟合度评价方法. 通过分析室温真空环境纳米厚度并五苯薄膜在 Si/SiO<sub>2</sub> 基底上生长过程的差分反射光谱, 发现采用四相膜层结构和并五苯薄膜晶体结构光学系数拟合的差分反射光谱与实验数据符合良好, 确认并五苯分子主要以薄膜结构的形态进行生长, 膜层生长速率约为 0.2 nm/min. 该方法避免了反射光谱中多膜层结构产生的干涉信号对生长机理分析的影响. 更为重要的是, 相对拟合误差随生长时间的变化趋势与由薄膜构建的场效应管结构的电学特性呈现出明显的相关性, 不仅反映了生长过程中薄膜成膜模式的演变趋势, 还清晰地揭示了有效导电层的形成过程, 为光谱法研究薄膜生长机理和无法进行电学测试的条件下监测薄膜电学特性提供了新手段.

**关键词:** 有机薄膜, 光学模型, 有效导电层, 反射光谱

**PACS:** 68.55.am, 78.20.Bh, 73.61.Ph, 78.40.Me

**DOI:** 10.7498/aps.65.200201

## 1 引言

有机薄膜器件作为微电子、光电子、太阳能电池、生物传感器等的核心组成部分, 取得了令人瞩目的发展成果<sup>[1-3]</sup>, 如高性能、可伸缩的场效应晶体管具备高达  $10^2$  cm/(V·s) 的场效应迁移率, 可与硅基场效应管相媲美<sup>[4]</sup>; 基于并五苯(PEN) 场效应晶体管的蛋白质传感器, 实现了牛血清白蛋白抗体的选择等<sup>[5]</sup>. 作为有机薄膜器件的核心, 薄膜质量直接影响器件的光电特性、稳定性和工作寿命, 无疑是研究的重点. 已有的研究表明, 有机薄膜的结构、厚度、表面形貌以及界面结合特性等是影响薄膜构成的器件性能的重要因素<sup>[6-9]</sup>. 通过设计导电材料和绝缘基底材料改善膜层分子结构与堆积方

式, 优化导电沟道、增加修饰层降低势垒和减少表面缺陷/杂质等措施, 有机器件的电学特性得到显著提升<sup>[10,11]</sup>, 同时薄膜有效厚度不断变薄, 甚至实现基于单层薄膜的电学场效应管<sup>[12]</sup>. 实际上, 薄膜的质量参数与生长条件, 特别是温度、基底材料以及膜层结构等密切相关, 不同的制备条件可引起薄膜质量的明显差异<sup>[13]</sup>. 另一方面, 在有机薄膜器件的工艺流程中, 薄膜常先于电极结构制备, 这时无法在制膜过程中对薄膜的电学特性进行测试. 因此, 实现薄膜生长过程的原位实时测量, 建立测量数据与薄膜电学特性的关系, 不仅有助于揭示生长动力学机理, 更有利于制备工艺优化和生产品质在线监控, 改善薄膜的电学特性, 提高品质的一致性.

在众多原位实时测量技术中, Forker 等<sup>[14]</sup> 采

\* 国家自然科学基金(批准号: 61008028, 11504201)、全国优秀博士学位论文作者专项资金(批准号: 201140)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: 11-0366)和“111”引智计划(批准号: B07014)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [cghu@tju.edu.cn](mailto:cghu@tju.edu.cn)

用差分反射光谱法(DRS)对并五苯、PTCDA等有机薄膜的生长动力学进行了系统研究. 他们依据吸收模型或Kramers-Kronig色散理论对DRS光谱进行数据分析, 结合原子力显微镜(AFM)确定的薄膜厚度, 推算出薄膜的光学系数以及系数随膜厚的演变规律, 为原位测量技术的发展提出了很好的方向. 这种方法适合于薄膜属性、生长机理等基础性研究, 而大多数研究则更加关注与器件性能相关的薄膜质量的测量问题, 尤其是导电层的形成过程及其电学特性与工艺条件的关系. 为此, 徐佳佳等<sup>[15]</sup>设计了原位光电联合实时测量系统, 实现光谱信号与电学信号的同步测量, 初步探讨了光谱信息与薄膜结构、电学特性的对应关系. 但是, 由于电学器件中绝缘层的存在, 光学干涉效应随薄膜厚度的增加而越发显著, 无法直接从反射光谱的谱形、峰位、峰值等信息中获得薄膜的相关属性, 严重干扰了利用DRS光谱分析薄膜特性的能力, 需要建立有效的数据处理方法, 在剔除干涉效应的同时, 确定薄膜厚度和有效导电层的存在性.

本文基于差分反射光谱技术<sup>[14,16,17]</sup>, 采用四相光学结构等效模型, 建立了以各膜层厚度和光学系数为参数的数学模型分析DRS光谱的方法, 提出了判定相关参数的最优拟合算法, 实验研究了并五苯有机分子在Si/SiO<sub>2</sub>基底上生长成膜过程的DRS光谱, 分析了并五苯薄膜在生长过程中膜态的变化、膜厚生长速率, 并结合电学测量数据, 研究了有效导电层与反射光谱的关系.

## 2 数学分析

### 2.1 差分反射光谱法测量原理

差分反射光谱的测量原理简单直观, 即采用差分的测量方式比较薄膜覆盖前后样品的反射率差异, 所得的光谱信号主要来源于薄膜层(图1). 因此, 它具有高的表面灵敏度<sup>[16,17]</sup>. 通常差分反射光谱法有两种测量模式: 一种是将覆盖薄膜的样品与另一个未覆盖薄膜的参考样品分别测量, 然后计算两者反射率的差值, 适合于离线测量; 另一种是测量同一样品镀膜前后反射率的差别, 即 $t$ 时刻薄膜覆盖的样品反射光强 $R_t$ 与初始时刻洁净基底反射光强 $R_0$ 之差和洁净基底反射光强的比值, 适合于在线实时测量. 本文采用第二种测量模式, DRS信

号可表示为

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_t - R_0}{R_0} = \frac{I(t) \cdot r(t) - I(0) \cdot r(0)}{I(0) \cdot r(0)} \approx \frac{r(t) - r(0)}{r(0)} \Big|_{I(t) \approx I(0)}, \quad (1)$$

其中,  $I(0)$ 和 $I(t)$ 是两个时刻照射到样品表面的入射光强,  $r(0)$ 为洁净基底的反射率,  $r(t)$ 是薄膜覆盖样品的反射率. 当入射光强不随时间变化时, DRS则仅与样品反射率相关.

图1是差分反射光谱法测量多层薄膜结构的原理示意图. 其中,  $\varphi_1$ 为光束射到薄膜表面的入射角,  $\varphi_2$ 为光束射到衬底1界面的入射角,  $d_1$ 为衬底1的厚度,  $d_2$ 为薄膜厚度.

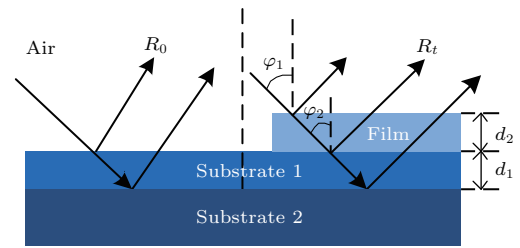


图1 差分反射光谱法测量原理图

Fig. 1. Principle scheme of differential reflectance spectroscopy (DRS).

### 2.2 多相光学等效模型

从图1可知, 表面光滑的透明薄膜(如衬底1)的上下两个界面对入射光均有反射, 导致合成后的反射光在光强谱中出现干涉现象, 并且干涉的幅度随着薄膜厚度的增加愈发显著, 往往将DRS光谱中蕴含的较弱的薄膜光学信息湮没. 因此, 需要建立有效的多膜层光学模型, 从反射光谱信号中剔除干涉的影响. 本文研究的是在Si/SiO<sub>2</sub>基底上生长的并五苯薄膜, 这里采用四相光学等效模型进行分析, 分别用1, 2, 3, 4下标来表示真空环境、薄膜、衬底1(SiO<sub>2</sub>)、衬底2(Si)四种介质, 其中真空环境和衬底2在空间上无限延伸. 根据菲涅耳反射公式, 首先可以得到真空-薄膜界面的菲涅耳反射系数:

$$r_{\perp 12} = \frac{\mu_2 \hat{n}_1 \cos \varphi_1 - \mu_1 \hat{n}_2 \cos \varphi_2}{\mu_2 \hat{n}_1 \cos \varphi_1 + \mu_1 \hat{n}_2 \cos \varphi_2}, \quad (2)$$

$$r_{// 12} = \frac{\hat{\varepsilon}_2 \hat{n}_1 \cos \varphi_1 - \hat{\varepsilon}_1 \hat{n}_2 \cos \varphi_2}{\hat{\varepsilon}_2 \hat{n}_1 \cos \varphi_1 + \hat{\varepsilon}_1 \hat{n}_2 \cos \varphi_2}, \quad (3)$$

$\hat{n}$ 为介质的复折射率,  $\mu$ 为介质的磁导率,  $\hat{\varepsilon}$ 为介质的复介电常数.

在真空环境中,  $\mu_1 = 1, \hat{\varepsilon}_1 = 1, \hat{n}_1 = 1$ . 对于非磁性材料,  $\mu_2 = 1, \hat{\varepsilon}_2 = 1$ . 此外, 本次实验中

测量光近似垂直入射, 即  $\cos\varphi_1 = \cos\varphi_2 = 0$ . 因此, 真空-薄膜界面的菲涅耳反射系数可以简化为

$$r_{12} = \frac{1 - \hat{n}_2}{1 + \hat{n}_2}. \quad (4)$$

同理, 薄膜-衬底1界面, 衬底1-衬底2界面, 真空-衬底1界面的菲涅耳反射系数为:

$$\begin{aligned} r_{23} &= \frac{\hat{n}_2 - \hat{n}_3}{\hat{n}_2 + \hat{n}_3}, \quad r_{34} = \frac{\hat{n}_3 - \hat{n}_4}{\hat{n}_3 + \hat{n}_4}, \\ r_{13} &= \frac{1 - \hat{n}_3}{1 + \hat{n}_3}. \end{aligned} \quad (5)$$

由两相的菲涅耳反射折射公式进一步推导, 薄膜-衬底1-衬底2三层的菲涅耳反射系数为 [18,19]

$$r_{234} = \frac{r_{23} + r_{34} e^{-2i\beta_1}}{1 + r_{23}r_{34} e^{-2i\beta_1}}, \quad (6)$$

其中,  $\beta_1$  为衬底1厚度引起的光程相位变化, 即 ( $\lambda$  为光波长):

$$\beta_1 = \frac{2\pi\hat{n}_2d_1}{\lambda}. \quad (7)$$

类似地, 已知薄膜、衬底1、衬底2的整体菲涅耳反射系数, 真空-薄膜-衬底1-衬底2的四相模型的菲涅耳反射系数为

$$r_{1234} = \frac{r_{12} + r_{234} e^{-2i\beta_2}}{1 + r_{12}r_{234} e^{-2i\beta_2}}, \quad (8)$$

其中,  $\beta_2$  为薄膜厚度引起的光程相位变化, 即

$$\beta_2 = \frac{2\pi\hat{n}_3d_2}{\lambda}. \quad (9)$$

当  $d_2 = 0$  时, 即为洁净基底, 得到表面的菲涅耳反射系数为

$$r_{1034} = \frac{r_{12} + r_{234}}{1 + r_{12}r_{234}}. \quad (10)$$

因此, 由 (2) 式、(10) 式、(12) 式可以得到

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_t - R_0}{R_0} = \frac{|r_{1234}|^2 - |r_{1034}|^2}{|r_{1034}|^2}, \quad (11)$$

其中:  $R_0$  和  $R_t$  分别为洁净基底和覆盖薄膜后表面的反射率, 即

$$R_0 = \frac{R_{12} + R_{234} + 2R_{12}R_{234}}{1 + R_{12} + R_{12}R_{234} + 2R_{12}R_{234}}, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} R_t &= [R_{12} + R_{234} e^{4i\text{Im}(\beta_1)} \\ &\quad + 2R_{12}R_{234} e^{2i\text{Im}(\beta_1)} \cos(2\text{Re}(\beta_1))] \\ &\quad \times [1 + R_{12}R_{234} e^{4i\text{Im}(\beta_1)} \\ &\quad + 2R_{12}R_{234} e^{2i\text{Im}(\beta_1)} \cos(2\text{Re}(\beta_1))]^{-1}. \end{aligned} \quad (13)$$

上述数学推导可知, DRS 光谱信号与薄膜和基底材料光学属性、膜层以及基底厚度等直接相关,

而由于衬底2的存在, 干涉信号会随着膜层厚度越来越大, 进而对最后的光学信号的分析产生直接的干扰.

### 3 实验与数据分析

#### 3.1 实验过程

实验采用自制的基于 Si/SiO<sub>2</sub> 双层结构的底栅底接触式场效应管, 基底为 N 掺杂 Si 晶片 (栅极), 其上表面热生长形成 SiO<sub>2</sub> 作为绝缘层, 设计厚度为 300 nm. 绝缘层表面再沉积两个在面内空间交错的约 300 nm 厚的梳齿状 Au 层作为源、漏电极, 并五苯薄膜作为半导体层蒸镀在两电极之间形成的凹槽内.

为分析有机薄膜的生长过程, 实验利用真空热蒸发设备蒸镀并五苯分子, 并在制备过程中同时进行光学和电学测量. 其中, 探测光束垂直入射到 SiO<sub>2</sub> 表面, 获取实时光强谱后计算得到 DRS 信号, 采集的间隔时间约为 2 min; 同时, 样品的源-漏极 ( $V_{ds}$ ) 和栅-源极 ( $V_{gs}$ ) 之间施加恒定电压 ( $V_{ds} = -28$  V,  $V_{gs} = -39$  V), 监测源-漏极间输出电流的大小随其生长时间变化, 测量间隔为 2 min. 实验时, 样品的温度为室温, 提前 3 h 将并五苯分子加热到 358 K, 之后打开分子蒸发源的挡板, 进行 12 h 的薄膜生长. 其间, 真空始终维持在  $5 \times 10^{-5}$  Pa.

图 2(a) 是整个生长过程中监测到的在 1.5—3.18 eV 光子能量范围的 DRS 谱二维强度图. 总体上, 光谱谱形随着薄膜的生长发生渐变. 图 2(b) 是提取的 6 个不同时刻下的 DRS 谱图. DRS 谱首先在 1.9 和 3.1 eV 附近形成两个波谷, 在 2.3 eV 附近形成波峰, 且随着生长的推进, 波峰、波谷的绝对峰值不断增加, 峰位也呈现明显的红移. 这些类似于干涉振荡的曲线变化是由于探测光束在穿透并五苯薄膜和 SiO<sub>2</sub> 基底时, 分别在 SiO<sub>2</sub>/PEN 界面和 Si/SiO<sub>2</sub> 界面发生两次反射, 反射的光束会合后形成干涉, 而随着薄膜厚度的增加, 原有的干涉条件被打破, 最终反映在 DRS 信号上. 进一步观察, 在生长的第 30—100 min 区间, DRS 光谱在 1.84 和 1.97 eV 附近形成两个波谷, 与由 Davydov 能带分裂产生的并五苯薄膜晶体结



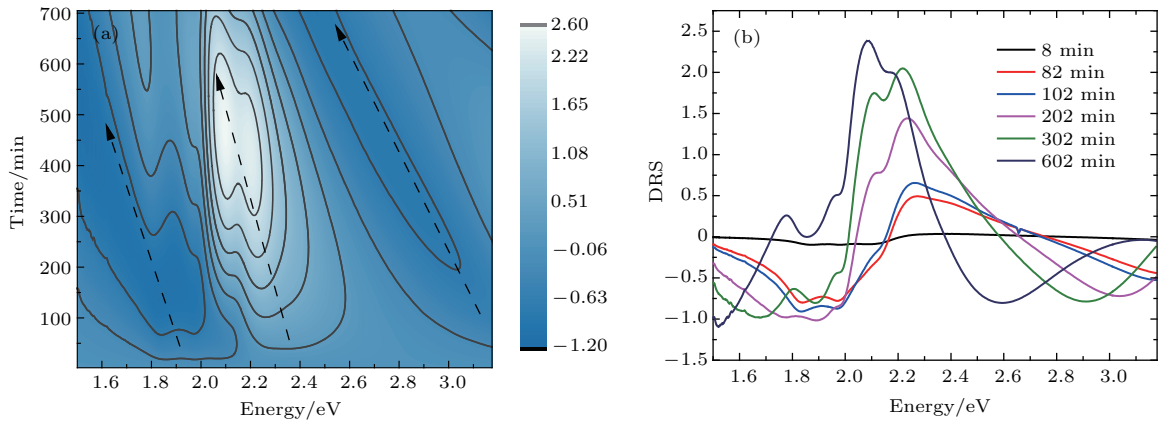


图2 (网刊彩色) 并五苯薄膜生长过程的DRS谱图 (a) 二维强度图; (b) 6个不同时刻的DRS光谱曲线  
 Fig. 2. (color online) DR spectra during the thin film growth of the pentacene: (a) Intensity graph; (b) DR spectra at 6 different growth times.

结构的特征吸收峰十分相像<sup>[20]</sup>. 此后, 两个特征峰受1.9 eV处波谷的叠加, 逐渐被掩盖. 但该波谷位置在生长中向低能量波段移动, 1.84和1.97 eV附近的波谷又渐渐显现, 表明这两个紧邻的特征峰与并五苯薄膜的晶体结构相关. 此外, 从整个实验过程看, 多层膜形成的干涉光谱严重影响了反射光谱的谱形与大小, 消除干涉因素十分必要.

### 3.2 光谱拟合方法

由第二部分的数学分析可知, DRS光谱与各膜层的光学系数及厚度直接相关. 我们针对实测的DRS光谱, 以四相光学模型为基础, 在确定SiO<sub>2</sub>, Si的光学系数以及SiO<sub>2</sub>厚度的条件下, 根据上述推导公式, 通过MATLAB进行拟合计算, 得出并五苯薄膜的等效厚度信息.

计算中, 首先设定仿真参数, 采用最小二乘算法, 推算某一时刻的单一DRS光谱的最佳拟合结果. 例如, 以并五苯薄膜厚度为自变量, 求取不同厚度的仿真光谱与实测光谱绝对值的和, 该值为最小时对应的薄膜厚度为最优结果. 另一方面, 最优拟合结果易受样品实际光学属性、数学模型和参数设定等因素的影响, 由于薄膜光学属性随生长情况变化, 不同时刻DRS光谱的拟合效果必然存在差异. 为了反映不同时刻仿真数据与实验结果的近似程度, 提出以相对拟合误差为判据的拟合度评价算法, 即仿真光谱和实测信号各光子能量处DRS值相减的绝对值的和与该实测光谱的绝对值的和的比值:

$$\eta = \left( \sum |f_{i1} - f_{i0}| \right) / \left[ \sum |f_{i0}| \right], \quad (14)$$

其中,  $f_{i1}$  是不同光子能量下拟合得到的DRS值,  $f_{i0}$  为实测的DRS值.

### 3.3 实验分析

仿真中, SiO<sub>2</sub>和Si的光学系数参考文献<sup>[21, 22]</sup>. 并五苯材料存在三种比较稳定的晶体结构: 薄膜结构、体结构和单晶结构<sup>[23]</sup>. 首先确定并五苯薄膜在生长过程中的晶体结构形态, 即确定仿真中并五苯膜层采用的光学系数. 图3是三种晶体结构的折射率和消光系数<sup>[24,25]</sup>. 虽然三种晶体结构较为类似, 但是在光学性质上差别明显, 例如三种结构的光谱吸收峰在谱峰数量、谱峰位置、峰形等方面显著不同. 根据第二部分的理论, 光学系数的差异必然体现在DRS信号上, 因此可以对DRS实测光谱分别采用三种光学系数进行仿真, 根据拟合度确定实验中并五苯薄膜的晶体结构形式.

由前期的实验研究可知, 并五苯薄膜在第100 min左右已具有导电特性<sup>[15]</sup>, 表明薄膜在该时刻已形成完整的覆盖层, 因此选取薄膜生长初期(第8 min)和完整覆盖层(第302 min)两个时刻, 分析并五苯薄膜晶体结构的存在形式. 仿真中, SiO<sub>2</sub>厚度设为300 nm. 图4是PEN的光学常数分别为薄膜结构、体结构、单晶结构时的最优仿真结果以及与对应时刻DRS实测光谱的比较. 无论是第8 min还是第302 min, 薄膜结构计算的DRS谱图与实测光谱最为符合. 因此, 在后续的分析中, 我们对整个生长过程中并五苯薄膜均采用薄膜结构光学系数进行计算.

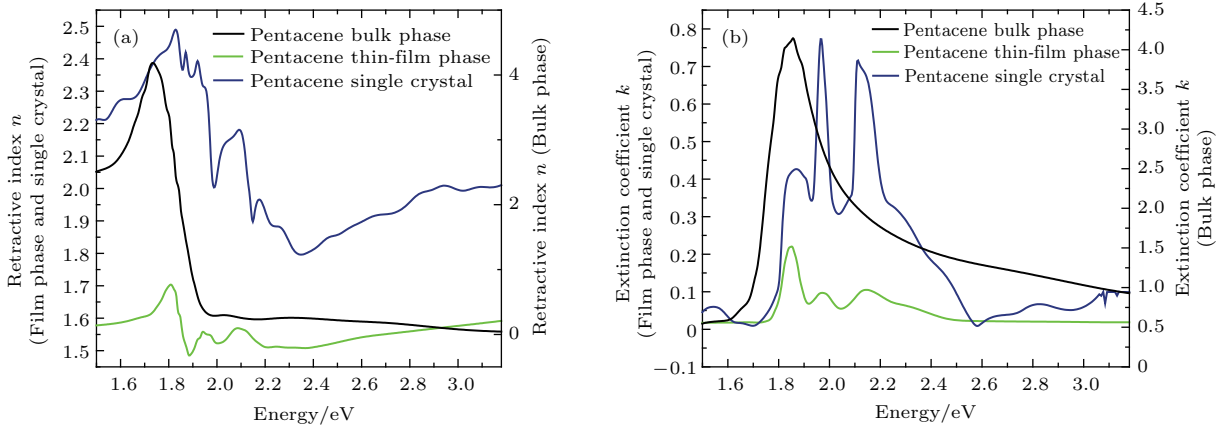


图3 (网刊彩色) 并五苯三种晶体结构光学系数曲线图 (a) 折射率; (b) 消光系数

Fig. 3. (color online) The optical coefficients of pentacene: (a) Refractive index; (b) extinction coefficient.

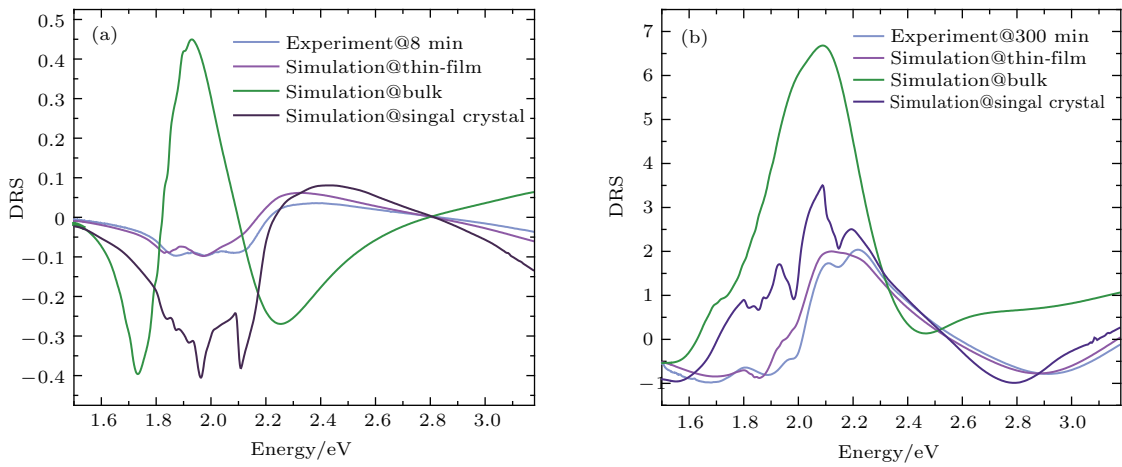


图4 (网刊彩色) 并五苯三种晶体结构DRS仿真谱图与实测谱图的对比 (a) 第8 min; (b) 第300 min

Fig. 4. (color online) Comparison of the calculated DR spectra and the measured spectra at: (a) 8 min; (b) 300 min.

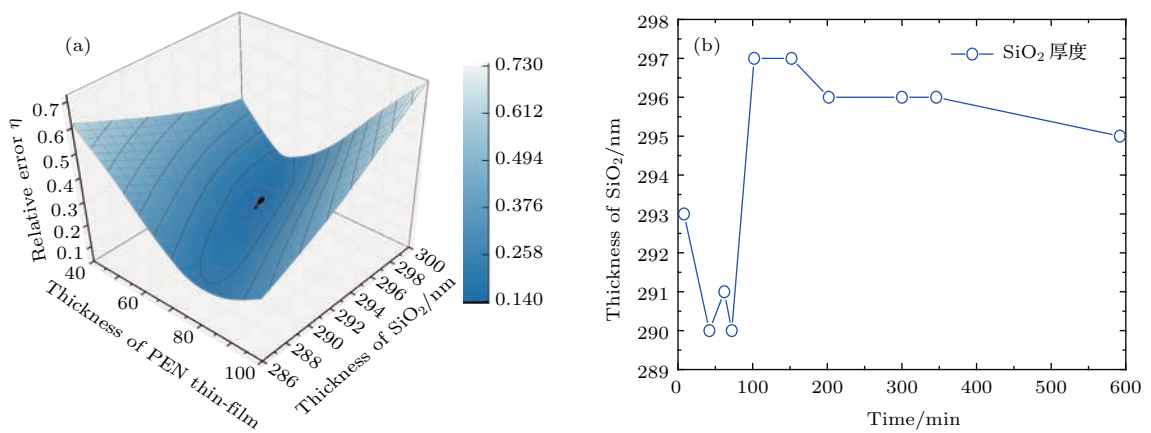


图5 (网刊彩色) 确定 SiO<sub>2</sub> 层厚度 (a) 第300 min DRS 相对拟合误差随并五苯设定厚度和 SiO<sub>2</sub> 设定厚度的变化情况; (b) SiO<sub>2</sub> 层厚度在不同生长时刻的最优拟合值

Fig. 5. (color online) Thickness determination of the SiO<sub>2</sub> layer: (a) The normalized fitting error vs. the setting values of the thicknesses of the SiO<sub>2</sub> layer and the pentacene layer; (b) the best fitting values of the thickness of the SiO<sub>2</sub> layer at different growth times.

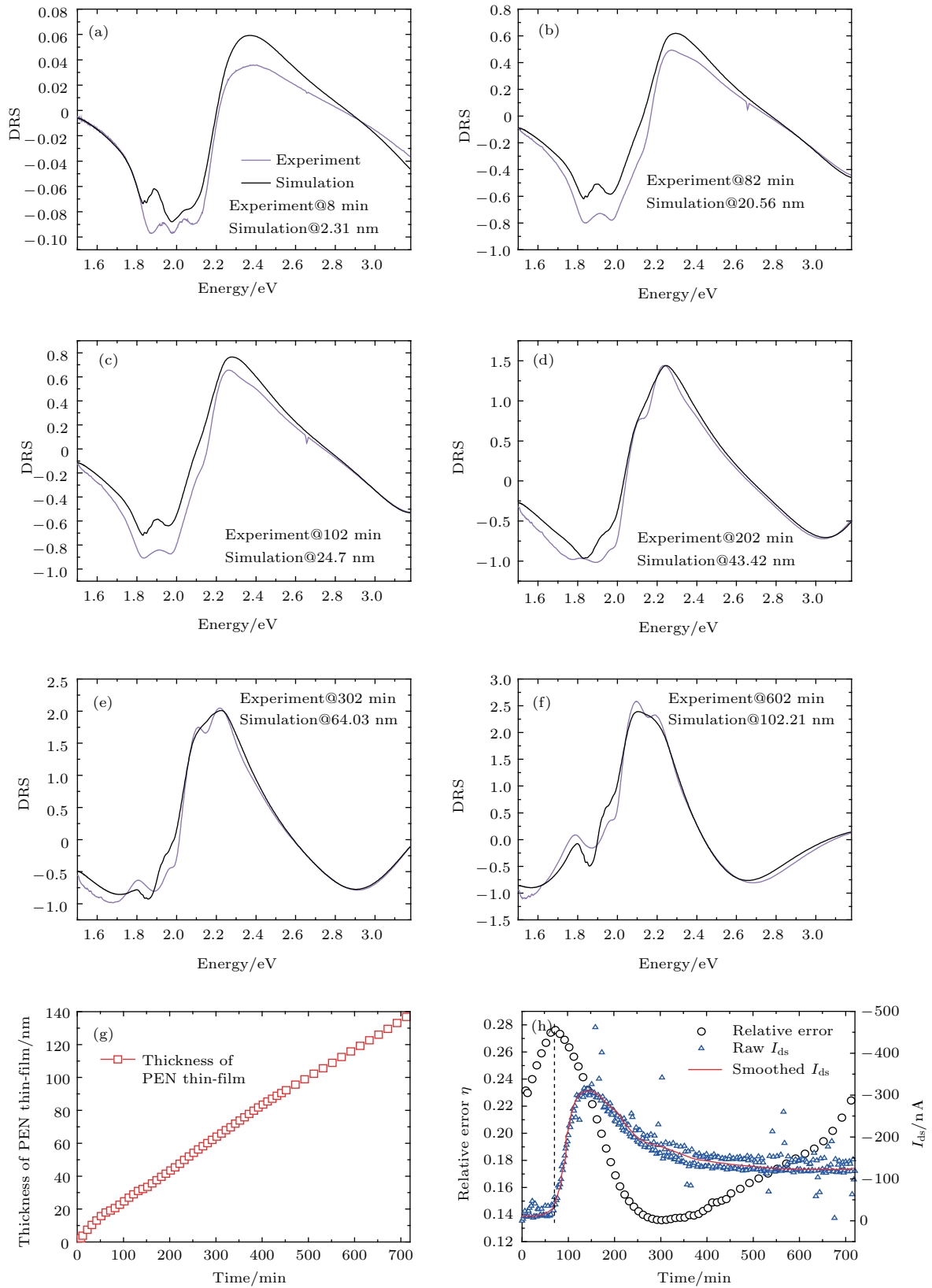


图6 (网刊彩色) (a)–(f) 不同时刻下DRS信号与仿真的比较 (a) 8 min, (b) 82 min, (c) 102 min, (d) 202 min, (e) 302 min, (f) 602 min; (g) 拟合的并五苯膜厚随时间的变化; (h) 相对拟合误差和实测漏源极电流随时间的变化  
 Fig. 6. (color online) (a)–(f) Comparison of the computed signals and the measured DRS signals of (a) 8 min, (b) 82 min, (c) 102 min, (d) 202 min, (e) 302 min, (f) 602 min; (g) the calculated thickness of the Pentacene film over time; (h) the curves of the normalized fitting error and the drain-source current over time.

其次,由(8)式和(9)式可知, SiO<sub>2</sub>的厚度同样影响DRS信号,因此需要通过仿真方法确定SiO<sub>2</sub>的厚度.同样以第300 min的DRS实验光谱为例进行分析.图5(a)是相对拟合误差随并五苯薄膜厚度和SiO<sub>2</sub>厚度变化的三维仿真结果.当SiO<sub>2</sub>厚度为296 nm,薄膜厚度为62.3 nm时,拟合效果最优.同理,选取了八个不同时刻DRS光谱进行仿真研究,对应的最佳SiO<sub>2</sub>厚度如图5(b)所示.计算结果在生长时间上大致分为两类.第100 min之前, SiO<sub>2</sub>厚度在291 nm上下变化.此后, SiO<sub>2</sub>厚度稳定在296 nm左右.这是因为在薄膜生长初期并五苯分子在基底表面生长成相互独立的三维岛状结构,并没有形成完整的覆盖层,而仿真中是假定并五苯分子在生长初期就是完整的层状结构,导致拟合的SiO<sub>2</sub>厚度存在偏差;而在第100 min之后,完整的覆盖层已经形成,光学等效模型与实际情况接近,因此仿真结果更为可靠.此外,仿真结果与设计厚度300 nm基本一致,也表明仿真结果合理可信.于是,在后续的分析中,我们采用SiO<sub>2</sub>厚度为296 nm进行计算.

第三,结合本文所建立的环境-薄膜-衬底1-衬底2四相光学测试模型,对生长过程的全部DRS实验光谱进行分析,计算每个时刻并五苯薄膜的等效厚度,并将实验所得的DRS信号和仿真信号进行比较(如图6(a)—图6(f)).每个时刻,仿真光谱均能较好地与实验数据相符合,且符合度随生长时间逐渐变好.将仿真得到的薄膜厚度与生长时间一一对应,得到薄膜厚度随时间的变化曲线(图6(g)).不难发现,薄膜厚度在整个生长过程中近似线性增长,生长速率约0.2 nm/min.经过12 h的蒸镀,并五苯薄膜的等效厚度达到140 nm.该曲线对于研究新工艺的镀膜速度,优化工艺参数具有指导作用,同时也可用于考察分子蒸发源的稳定性.

然而,无论是拟合得到的光谱还是膜厚的生长速率,均无法直观地反映生长过程中薄膜结构可能存在的演变情况,也无法判定导电层的存在.考虑到并五苯薄膜生长一般先形成离散的三维岛状结构,再通过岛间互联组成完整的覆盖层,而计算中采用的光学等效模型则始终是以完整的并五苯膜层进行拟合,两者在等效结构上的差异会导致不同生长阶段DRS计算光谱与实测光谱拟合度的不同.为此,我们对仿真光谱的相对拟合误差进行了分析,图6(h)中空心的圆曲线即相对拟合误差随生

长时间的变化情况,相对拟合误差随着时间呈现先上升后下降,再上升的变化趋势.与生长过程中实时测量的并五苯薄膜源漏极电学信号曲线(图6(h)中空心的三角形为实测数据,红色曲线为拟合值)进行比较,两者存在明显的相关性,特别是电学信号快速出现的时刻与相对拟合误差达到最大值的时刻相一致.这一现象可以进行如下推测:并五苯分子首先在基底表面形成互不连接的岛状结构.随着时间的增长,三维分子岛的面积和体积不断变大,但是并没有形成完整的膜层,导致DRS光谱的拟合误差逐渐增大;在第70 min时,分子岛的面积增大到岛与岛相互连接,导电层随即开始形成,电流信号快速上升,此时,相对拟合误差也达到最大值;之后,薄膜内部晶胞增大,晶界减少,有效导电层厚度变大,促使源-漏极间的电流显著增加而相对拟合误差变小;而当导电层积累到一定厚度(约300 min),源-漏极间的电流趋于恒定,但相对拟合误差信号再次随时间增长,这是由于在形成一定厚度的导电层之后,薄膜厚度持续增加,导致内部结构由薄膜结构向体结构转变,再次导致相对拟合误差增大.为验证这一推测,我们将在后续工作中结合AFM进行进一步的研究.

## 4 结 论

本文针对并五苯薄膜场效应管结构建立了四相光学等效模型,将差分反射信号和薄膜光学系数及厚度联系起来.通过分析并五苯薄膜生长过程的光谱信号,发现由四相模型仿真计算的光学信号与实验数据具有很好的符合度,确定在生长过程中并五苯薄膜主要以薄膜结构的形式存在,计算出薄膜的等效生长速率.同时,利用提出的相对拟合误差指标,探讨了差分反射光谱与有机薄膜场效应管电学特性间的内在联系,发现相对拟合误差随生长时间的变化趋势与电学特性呈现明显的相关性,相对拟合误差的峰值时刻与有效导电层的形成时刻相一致,为光谱方法研究有机半导体薄膜电学特性提供了新的途径.

## 参考文献

- [1] Klauk H 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 2643
- [2] Kumar B, Kaushik B K, Negi Y S 2014 *Polym. Rev.* **54** 33



- [3] Khana H U, Jangb J, Kimb J, Knolla W 2011 *Biosens. Bioelectron.* **26** 4217
- [4] Kim S H, Hong K, Xie W, Lee K H, Zhang S, Lodge T P, Frisbie C D 2013 *Adv. Mater.* **25** 1822
- [5] Shin G, Yoon C H, Bae M Y, Kim Y C, Hong S K, Rogers J A, Ha J S 2011 *Small* **7** 1181
- [6] Schon J H, Kloc Ch 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3538
- [7] Park S P, Kim S S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2872
- [8] Shehu A, Quiroga S D, D' Angelo P, Albonetti C, Borgatti F, Murgia M, Scorzoni A, Stoliar P, Biscarini F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 246602
- [9] Yang D, Zhang L, Yang S Y, Zou B S 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 108503 (in Chinese) [杨丹, 张丽, 杨盛谊, 邹炳锁 2015 物理学报 **64** 108503]
- [10] Hu W P 2011 *Organic Field Effect Transistor* (Beijing: Science Press) pp181–188 (in Chinese) [胡文平 2011 有机场效应晶体管 (北京: 科学出版社) 第 181—188 页]
- [11] Li H Q, Yu J S, Huang W, Shi W, Huang J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 038505
- [12] Jiang L, Dong H L, Meng Q, Li H X, He M, Wei Z M, He Y D, Hu W P 2011 *Adv. Mater.* **23** 2059
- [13] Sun Q J, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Gao L Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017306
- [14] Forker R, Gruenewald M, Fritz T 2012 *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)* **108** 34
- [15] Xu J J, Hu C G, Chen X J, Zhang L, Fu X, Hu X T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 230701 (in Chinese) [徐佳佳, 胡春光, 陈雪娇, 张雷, 傅星, 胡小唐 2015 物理学报 **64** 230701]
- [16] Zhang L 2014 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Tianjin University) (in Chinese) [张雷 2014 博士学位论文 (天津: 天津大学)]
- [17] Borenszten Y 2005 *Phys. Status Solidi A* **202** 1313
- [18] Heavens O S 1955 *Optical Properties of Thin Solid Films* (New York: Dover) pp1–288
- [19] Azzam R M A, Bashara N M (translated by Liang M J, Yin S B, Zhang F C, Wang G Y 1986 *Ellipsometry and Polarized Light* (Beijing: Science Press) pp179–190 (in Chinese)[阿查姆 R M, 巴夏拉 N M 著 (梁民基, 尹树百, 张福初, 王广阳 译) 1986 椭圆偏振测量术和偏振光 (北京: 科学出版社) 第 179—190 页]
- [20] Reese C, Bao Z N 2007 *Mater. Today* **10** 20
- [21] Philipp H R 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (Vol. 1) (San Diego: Academic Press) pp719–763
- [22] Auslender M, Hava S 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (Vol. 3) (San Diego: Academic Press) pp155–186
- [23] Yoshidaa H, Inaba K, Sato N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 181930
- [24] Faltermeier D, Gompf B, Dressel M, Tripathi A K, Pflaum J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 125416
- [25] Ruiz R, Choudhary D, Nickel B, Toccoli T, Chang K, Mayer A C, Clancy P, Blakely J M, Headrick R L, Iannotta S, Malliaras G G 2004 *Chem. Mater.* **16** 4497

# Characterization of effective conductive layer of nano organic thin film using reflectance spectroscopy\*

Hou Yan-Jie<sup>1)2)</sup> Hu Chun-Guang<sup>1)2)†</sup> Zhang Lei<sup>3)</sup> Chen Xue-Jiao<sup>2)</sup>  
Fu Xing<sup>1)2)</sup> Hu Xiao-Tang<sup>1)2)</sup>

1) (State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instrument, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

2) (School of Precision Instruments and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

3) (School of Control Science and Technology, Shandong University, Jinan 250061, China)

( Received 6 June 2016; revised manuscript received 27 June 2016 )

## Abstract

We propose an optical approach for analyzing the formation of the conductive layer during organic thin film growth. The relationship between the properties of multi-layer film, such as thickness and optical coefficients, and the corresponding differential reflectance spectrum (DRS) is derived as math formula based on the effective medium approximation. With the deduced formula, the thickness of the deposited film, for example, electron transport layer in this paper, can be estimated according to the measured DRS data. But, in fact, the fitting error always exists. It is, on the other hand, a useful evidence to indicate the actual situation of the thin film. A concept of the normalized fitting error (NFE) is offered here to equivalently assess the fitting results of all DRS data in the growth process. The curve of NFE versus time is proposed to analyze the growth revolution of the thin film and reveal the inner physical mechanism. In order to demonstrate the performance of the proposed method, an organic field effect transistor (OFET) with a bottom-gate structure is fabricated and pentacene organic thin film is deposited by vacuum thermal evaporation, as an electron transport layer, on the top of the transistor, i. e., an insulator substrate of Si/SiO<sub>2</sub>. The reflected optical spectrum and the current between the drain and the source of the OFET device are investigated in real time in the growth process. It has been reported that pentacene has three kinds of crystal structures and their optical properties differ from each other. The actual phase of the pentacene film in our experiment is discussed at first. The fitting results show that the pentacene layer exists mainly in thin film phase here. Then, the thickness of SiO<sub>2</sub> layer is determined to be 296 nm, which is close to the design value of 300 nm. With those parameters, a four-layer model is used to calculate the thickness of the organic film. The thickness data indicate that the film appears to be linearly growing and the growth rate is 0.2 nm/min. Next, the NFE is plot as a function of time. In this plot, the curve of the NFE increases quickly at the beginning of the growth and reaches to a positive peak at 70 min. After that, the NFE decreases and then keeps constant for a while. When the measured current-time curve is added into this plot, one finds that the increase of the current happens at the same time with the peak of the NFE. It implies that the NFE is related to the structure change of the organic film and thus linked indirectly to the electronic property. The peak of the NFE, to a certain extent, reveals the completeness of the organic conductive layer. As a result, the presented optical approach is valuable for analyzing the electronic status of the organic thin film, especially if the electronic test cannot be performed.

**Keywords:** organic thin film, optical model, effective conduction layer, reflectance spectroscopy

**PACS:** 68.55.am, 78.20.Bh, 73.61.Ph, 78.40.Me

**DOI:** 10.7498/aps.65.200201

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61008028, 11504201), the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China (FANEDD) (Grant No. 201140), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. 11-0366), and the 111 Project of China (Grant No. B07014).

† Corresponding author. E-mail: [cghu@tju.edu.cn](mailto:cghu@tju.edu.cn)