

聚对苯二甲酸乙二酯光学特性的椭圆偏振光谱研究*

刘毅莫党**

(中山大学物理系 广州 510275) (深圳大学教育学院 深圳 518060)

(中国科学院红外物理国家重点实验室 上海 200083)

张春霞 方 颢 许家瑞

(中山大学材料科学研究所 广州 510275)

(中国科学院红外物理国家重点实验室 上海 200083)

摘 要 概要介绍椭圆偏振光谱(SE)的原理与特点,并用椭圆偏振光谱测定了一组结晶度不同的无取向 PET 薄膜的光学常数谱,研究半结晶性高聚物 PET 不同结晶形态对其光学性能的影响,发现随结晶度的增加,其光学常数显著增大,并趋于晶态的光学常数.光学性质的改变可能与微晶的尺寸有关.

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯,椭圆偏振光谱,光学常数谱

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)不但在工业上应用广泛,而且 PET 的研究与高分子科学理论中的许多新进展相关,如结晶晶胞参数可变、冷结晶双峰、溶剂诱导结晶效应、催化剂与结晶性能关系、原位复合材料与分子复合材料等^[1]. PET 属于半结晶性高聚物,由于主链上具有刚性的苯环,使分子链柔顺性下降,结晶能力减弱. PET 既可从快速冷却熔体形成无取向的非晶态,同时在玻璃化转变温度(T_g)以上至熔点(T_m)的温度范围内, PET 可以通过改变结晶温度或过冷程度获得结晶度不同的 PET 结晶高聚物.许多研究证实其晶体结构和形态对性能有很大影响.宏观光学性质是物质的基本物性参量,研究和得到 PET 的光学常数,对于使用和研究该材料具有重要意义,还可为进一步研究目前人们广泛关注的高聚物复合多相体系界面和界面相奠定基础.本文利用椭圆偏振光谱测量和确定了不同结晶度的半结晶性高聚物 PET 薄膜的光学常数谱,研究了 PET 结晶对其宏观光学性能的影响.

1 实验部分

1.1 基本原理

椭圆偏振光谱(Spectroscopic ellipsometry, SE)是一种测定光与样品相互作用(包括反射、透射或散射等)后偏振状态变化,从而得到样品光学

性质乃至其内部结构信息的光谱技术.椭圆偏振光谱是利用光的波动性,以偏振光在两种介质面上的反射、折射公式以及光干涉公式为理论基础^[2,3].测量不同波长下的椭圆偏参数 $\tan \Psi$ 和 $\cos \Delta$,就得到椭圆偏振光谱.椭圆偏参数 Ψ 和 Δ 定义为

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (1)$$

式中 $\tan \Psi$ 代表了 p 波和 s 波因反射引起的相对振幅衰减, Δ 则是相位改变. R_p 和 R_s 分别为 p 波和 s 波的总反射系数.对于简单的无膜的体样品系统,才会有解析表达式解,这时可直接由椭圆偏振光谱求出样品材料的光学常数谱.对于一般的单层膜系统,即环境(一般为空气)-样品(膜)-衬底系统,两个椭圆偏参数 $\tan \Psi$ 和 $\cos \Delta$ 是样品、衬底和环境的复折射率(包括折射率 n 和消光系数 k)以及样品厚度的函数.由于通常未知数(样品的折射率 n 和消光系数 k 以及膜厚)比参数(Ψ 、 Δ)多,由椭圆偏振光谱求解膜材料的光学常数,一般采用数值解法,进行最优化运算.椭圆偏振光谱具有鲜明的特点,如非接触性和非破坏性-测量和分析过程中对样品是非接触和无破坏的、高灵敏度和高精度等,在固体光学性质方面常用于光频介电函数谱的确定以及界面、薄膜、表面粗糙度和多层结构等复杂结构的剖面分析^[4]等.

* 1999-06-28 收稿,1999-12-21 修稿;国家自然科学基金委“杰出青年科学基金”(基金号 59625307)资助项目; ** 通讯联系人

1.2 仪器装置

本实验采用反射式光度型紫外-可见光区自

动化椭圆偏振谱仪 TPP-2 型,如图 1,该仪器的主要参数指标及椭圆参数获得参阅文献[5].

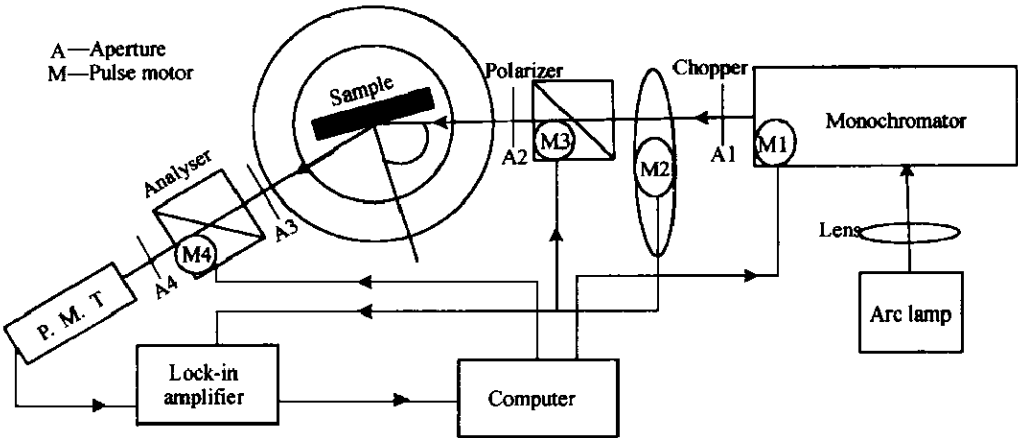


Fig. 1 Experimental of spectroscopic ellipsometer TPP-2

1.3 样品制备

本实验采用溶液成膜法制备 PET 薄膜材料. 用氯仿-三氟乙酸混合溶剂配制成 8% 的 PET 溶液. 将溶液滴在硅(生长方向为 110)基片上,经旋转成膜后,用红外灯照射和真空烘箱干燥(70~80℃)以除去残存溶剂. 将经熔融淬火后的薄膜分别在不同温度和时间下退火,得到结晶度不同的 PET 无取向结晶薄膜样品. 样品编号和退火条件如表 1 所示. 作为对照的体样品为上海化工厂的双轴拉伸产品.

Table 1 Condition of annealing treatment of PET film samples

Sample number	Condition of annealing
1 [#]	75℃, 10min
2 [#]	90℃, 40min
3 [#]	120℃, 1h
4 [#]	240℃, 4h

2 结果与讨论

由实验测量出的椭圆偏振光谱,采用单层膜的系统模型,进行最优化运算,由椭圆参数得到各种 PET 薄膜在光子能量为 4.3~6.2eV 范围的光学常数谱. 计算程序的细节将另文发表,本文仅给出计算得到的结果. 所得光学常数谱由图 2、图 3 表示. 从图 2 折射率谱、图 3 消光系数谱中,可以看到随着退火温度 and 时间的增加,光学常数有明显变化,折射率和消光系数均增大. 在本实验波长范围,出现折射率峰和消光系数峰. 折射率

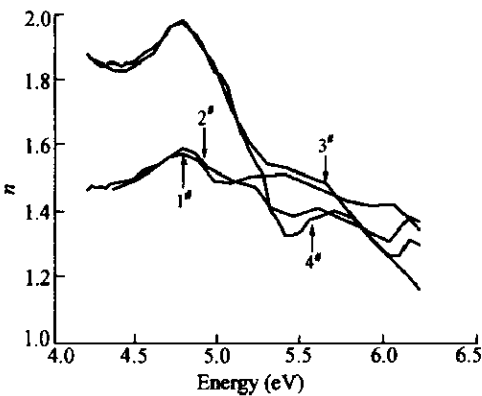


Fig. 2 Spectra of refractive index for PET thin films
1[#]~4[#] are sample number.

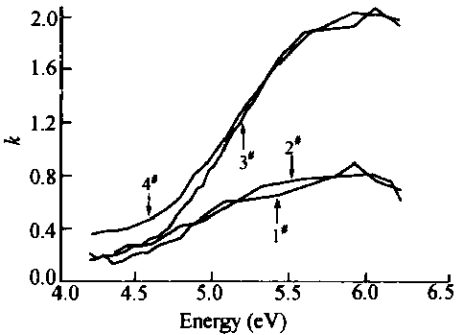


Fig. 3 Spectra of extinctin coefficients for PET thin films
1[#]~4[#] are sample number.

n 峰本身没有明确的物理意义,而消光系数 k 峰则与电子的光跃迁直接相关. 由于折射率谱与消

光系数谱通过克拉末-克朗尼格(Kramers-Kronig)关系联系着,故 n 峰一般对应 k 谱的上升段. 该关系可参阅文献[6].

由于椭圆实验中的薄膜样品厚度很薄,难以用 X 射线衍射实验测定,故选择退火条件相当的厚膜,其结晶度由广角 X 射线衍射(WAXD)表征,如图 4 所示.

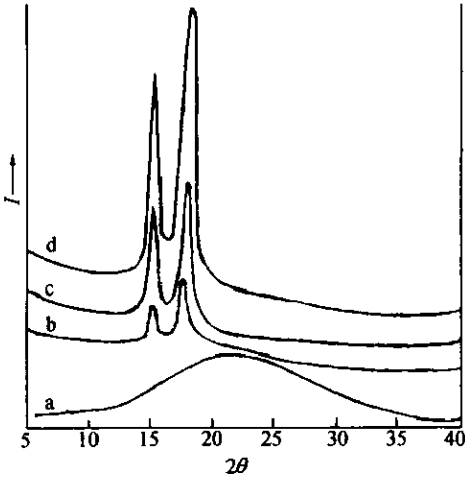


Fig. 4 Plot of XRD result for non-directional PET
a Non-directional amorphous PET film(unannealed)
b Sample A annealed at 90°C for 4h
c Sample A annealed at 120°C for 1h
d Sample A annealed at 240°C for 1h

比较退火条件可知仅退火时间有差异,故其中 1[#]、2[#]样品的结晶度应介于 a、b 之间,结晶程度很低;而 3[#]样品的结晶度与 c 相当,4[#]样品的结晶度则稍大于 d,结晶度很高.

此外,还测量双轴拉伸结晶 PET 厚膜样品的椭圆谱,以进行比较.这时,因是无膜的体样品,可以用简单的解析表达式计算其光学常数谱.图 5

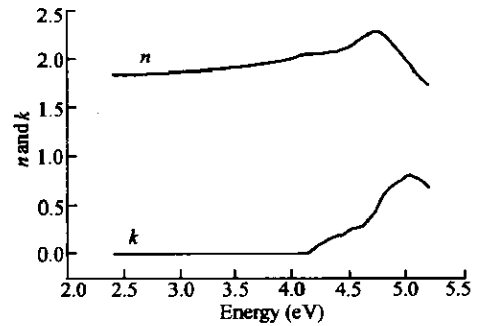


Fig. 5 Spectra of optical constants for biaxially-stretched crystalline PET

为双轴拉伸 PET 的 n 、 k 值随光子能量的变化. 在光子能量 $E = 4.7\text{eV}$, 即光波长 $\lambda = 260\text{nm}$ 附近出现峰值 $n = 2.3$. 光子能量再增加时,消光系数开始迅速上升,光吸收增大,并出现吸收峰吸收. 由于样品的结晶度很高,所以可将该吸收看作是其晶态特征,即紫外区的强烈吸收是由其分子结构中的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁引起的. 而从图 2、图 3 中可见随结晶度增加,光学常数谱的形态与数值逐渐趋于晶态的光学常数谱. 由此,可认为随着样品内部聚集态结构排列有序程度增加,样品的光学特性逐渐向晶态的特征趋近,同时因退火温度和时间不同导致微晶的尺寸不同,也可能影响 PET 的宏观光学性能,即光学常数数值也将产生变化. 由图 3、图 5 所确定的 PET 的吸收边基本一致,约为 4.2eV . 对比图 3 与图 5,硅基片上的 PET 膜与双轴拉伸 PET 厚膜样品的 k 峰的位置不同. 这两种膜的结构有差异. 前者是旋转成膜的,基本上是各向同性;而后者由于经过拉伸工序,产生形变,呈现各向异性. 这会导致光学性能也有一定的差异.

REFERENCES

- 1 Yang Shikun(杨始坚), Chen Yujun(陈玉君). Chemistry, Physics and Technology of Polyesters(聚酯化学·物理·工艺). Guangzhou: Zhongshan University Press(中山大学出版社), 1992. 1~200
- 2 Mo Dang(莫党). Solid State Optics(固体光学). Beijing: Higher Education Press(高等教育出版社), 1996. 135~148
- 3 Azzam R M A, Bashara N M. Ellipsometry and Polarized Light. Amsterdam: North-Holland, 1977. 269~288
- 4 Vedam K, McMarr P J, Narayan J. Appl Phys Lett, 1985, 47(4): 339~341
- 5 Zhu Derui(朱德瑞), Lai Tianshu(赖天树), Li Qiujun(李秋俊), Mo Dang(莫党). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(中山大学学报自然科学版), 1997, 36(4): 29~36
- 6 Mo Dang(莫党). Solid State Optics(固体光学). Beijing: Higher Education Press(高等教育出版社), 1996. 11~12

SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY STUDY ON OPTICAL CHARACTERISTICS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

LIU Yi, MO Dang

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(Normal College, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

(National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083)

ZHANG Chunxia, FANG Kun, XU Jiarui

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083)

Abstract The effect of crystallinity of semi-crystalline polyethylene terephthalate(PET) on its macroscopic optical properties was studied by the spectroscopic ellipsometry. The PET films on silicon wafers were prepared by the spring method. Then the samples were irradiated by an infrared lamp and dried at 70~80°C to remove the residual solvent. The annealing processes with different annealing temperatures and different periods of time (from 75°C to 240°C, from 10min to 4h) were performed to obtained different crystallinity of PET films. The ellipsometric spectra of these PET samples were measured by using a homemade automatic ellipsometer in the photon energy range of 4.3~6.2eV. The refractive index spectra and the extinction coefficient spectra of PET films were obtained by fitting the experimental data of ellipsometric spectra with the theoretical calculation based on a monolayer model. Some thick PET film samples with corresponding annealing treatments were characterized by the X-ray diffraction to check the crystallinity. Our results show that the optical constants of PET thin films increase significantly with increasing crystallinity and incline to those of crystalline state. There are peaks of the refractive index and the extinction coefficient in our spectra. The optical constant spectra of biaxially-stretched PET were also measured for comparison. The absorption edge is near 4.2eV for both kinds of PET, but the positions of the peak of the extinction coefficient are different. The micro-crystal dimension may also be concerned with the change of optical constants.

Key words PET, Spectroscopic ellipsometry, Optical constants