

椭偏光度法研究溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜的光学性能

肖轶群, 沈 军, 周 斌, 吴广明, 徐 超, 薛 辉

(同济大学 波耳固体物理研究所, 上海 200092)

摘要:用溶胶-凝胶工艺在碱性、酸性催化条件下制备具有纳米多孔结构的 SiO₂ 薄膜。用反射式椭圆偏振光谱仪测试薄膜的椭偏参数,并用 Cauchy 模型对椭偏参数进行数据拟合,获得了溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜光学常数在 300 ~ 700 nm 波段的色散关系。用场发射扫描电子显微镜 FE-SEM 研究了薄膜表面微结构,并讨论表面微结构与光学性能间的关系。结果表明:制备条件所引起的薄膜微结构差异对光学常数的色散关系变化趋势无影响;薄膜光学常数的大小则与微结构有关,折射率大小与薄膜孔隙率成反比。

关键词:溶胶-凝胶工艺;椭圆偏振光谱仪;光学常数;微结构

中图分类号:O484 文献标识码:A 文章编号:1000-6931(2005)06-0503-04

Spectroscopic Ellipsometry Characterization of Optical Properties for Sol-Gel Derived SiO₂ Film

XIAO Yi-qun, SHEN Jun, ZHOU Bin, WU Guang-ming, XU Chao, XUE Hui

(Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The nano-porous SiO₂ films with high laser damage threshold were prepared by using sol-gel process based on base and acid catalysis. Spectroscopic ellipsometer and FE-SEM were used to characterize the optical properties and surface microstructure of nano-porous SiO₂ film. The Cauchy model was presented well in fitting spectroscopic ellipsometric data for the film optical constants. The film optical constants in 300 ~ 700 nm waveband are obtained and the relation between microstructure and optical constants is also discussed. The difference of microstructure has no effect on the dispersion relation of the films while it has effect on the value of the optical constants. The refractive index is inversely proportional to the porosity of the film.

Key words: sol-gel process; spectroscopic ellipsometry; optical constants; microstructure

采用溶胶-凝胶工艺制备的光学薄膜具有等優點^[1-2]。由溶胶-凝胶工艺制备的纳米多孔 SiO₂ 薄膜为一种新型的光学薄膜材料,在薄膜微结构可控、折射率可调、激光损伤阈值高

收稿日期:2004-12-21;修回日期:2005-02-23

基金项目:国家自然科学基金重点基金资助项目(20133040);国家高技术“863”计划项目(2002AA842052);教育部跨世纪优秀人才培养计划;上海市重点学科建设项目;上海市科委中法合作项目;上海市纳米科技与产业发展促进中心等资助课题

作者简介:肖轶群(1982—),男,江西新余人,博士研究生,材料物理与化学专业

同的催化条件下表现出不同的光学性能^[3]。有关该薄膜的光学常数色散关系的系统研究未见报道很少,而这是光学薄膜设计和制备的重要参数之一。椭圆光度法是研究薄膜或块体材料光学性能的重要手段,它通过光波与物质相互作用前后偏振状态的改变来测定样品的光学常数。椭圆测量具有原子层级的灵敏度,是目前测量材料光学常数精度最高的方法。此外,椭圆测量还具有对样品非破坏性、可进行原位测量以及对被测对象及测试环境要求不高等优点。因此,椭圆法正在取代传统方法而成为紫外至近红外光谱区域内定量研究材料光学常数的主要手段^[4,5]。本工作利用反射式扫描椭圆光谱仪研究不同催化条件下溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜光学常数的色散关系,并讨论 SiO₂ 薄膜微结构对光学常数的影响。

1 实验过程

1.1 样品制备

以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体,氨水或 HCl 为催化剂,分别在碱性和酸性条件下制备 SiO₂ 溶胶。将 TEOS、去离子水和无水乙醇按摩尔比 1 : 2 : 40 混合、搅拌,室温下静置老化 4 ~ 7 d 后,碱性催化溶胶呈现白色乳光。将老化后的碱性溶胶在 80 ℃ 下回流 10 h,除去溶胶中的催化剂氨,以防止溶胶进一步水解缩聚。酸性催化溶胶在室温下静置 4 ~ 7 d 后即可使用。

在清洁干燥(相对湿度小于 60%)环境下,采用提拉法在洁净单晶硅基底上镀制薄膜,随后将薄膜放置在 80 ℃ 下热处理 1 h。镀膜设备为 CHEMAT DIPMASTER 200,提拉速度在 0 ~ 72 cm/min 内可调。在镀膜环境和其它工艺参数稳定条件下,薄膜厚度主要与提拉速度有关。通过对薄膜厚度与提拉速度间的关系进行精确定标,可得到预期厚度的 SiO₂ 薄膜。

1.2 样品测试

使用 ELLIP-A 型双扫描反射式椭圆偏振光谱仪(上海复旦安正电子有限公司产)测量薄膜的光学常数和厚度。光源波长范围为 200 ~ 800 nm,入射角在 30° ~ 90° 范围内可调。高稳定性的 75 W 超静氙灯光源通过单色仪产生精度小于 0.6 nm 的准单色光。辅助氦氛激光器用作样品的准直。实验选取测量波段 300 ~

700 nm,入射角为 70°。将仪器测量得到的样品椭圆参数用膜系计算软件进行计算,以得到薄膜厚度和光学常数。使用场发射扫描电子显微镜 FE-SEM (PHILIPS XL-30 FEC 型) 观测薄膜表面形貌特征及其微结构。

2 实验结果与讨论

2.1 薄膜的光学常数

反射式椭圆偏振光谱仪的原理是:利用 p 分量与 s 分量间具有一定相位差的等幅椭圆偏振光入射到样品表面,使反射光成为线偏振光,通过对入射 p 分量与 s 分量间相位差以及反射线偏振方位角的测量获得涵盖样品光学参数的相关信息。

引入椭圆参数 $\tan \psi$ 和 Δ , 有:

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{r_p}{r_s} e^i = \tan \psi e^i \quad (1)$$

$$\frac{\Delta}{\alpha} = \sin^2 \alpha + \sin^2 \alpha \tan^2 \left[\frac{1 - \tan \psi e^i}{1 + \tan \psi e^i} \right]^2 \quad (2)$$

式中: r_p 和 r_s 分别为对于 p 分量和 s 分量材料的反射系数; s 、 a 分别为样品和环境的介电常数,环境通常为空气, $a = 1$; α 为入射角。

通过对光强信号随偏振器方位角的变化作数字傅里叶变换来求得椭圆参数 $\tan \psi$ 和 Δ , 再利用两相模型计算样品的表观介电常数,进而可得到其它光学参数^[6]。

因 SiO₂ 薄膜的消光系数很小,入射光透过薄膜到达基底,因此,反射光中同时涵盖了薄膜和基底的光学信息,须通过膜系计算将薄膜本身的光学信息提取出。使用 FILM WIZARD 膜系计算软件对原始测量数据进行处理,薄膜光学常数的数据拟合使用 Cauchy 模型^[7]。折射率和消光系数分别表示为:

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 \quad (3)$$

$$k(\lambda) = D + E/\lambda^2 + F/\lambda^4 \quad (4)$$

图 1 所示为碱性催化和酸性催化条件下溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜的两个椭圆参数测量值与 Cauchy 模型拟合值的对比。由图 1 可见:在不同催化条件下, SiO₂ 薄膜的椭圆参数变化趋势有较大的区别,但 Cauchy 模型在 300 ~ 650 nm 波段范围内对两种催化条件下薄膜的椭圆参数均能较好拟合,这与致密 SiO₂ 薄膜的情况相同。在 650 nm 以上波段, Cauchy 模型拟合曲

线与两种薄膜的椭偏参数测量值在大小和变化趋势上则均存在着一定的偏差。可见, 作为经验公式, Cauchy 模型不能较好地描述溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜在 650 nm 以上波段的光学性能。

利用 Cauchy 模型模拟, 经过膜系计算得到了碱性、酸性溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜光学常数的色散关系(图 2)。由图 2 可见, 两种催化条件下, 薄膜在 300 ~ 700 nm 内的光学常数变化趋势基本相同, 折射率和消光系数均随波长增大呈递减趋势, 且减幅逐渐减小, 这与致密 SiO₂ 材料的情况完全相同。另一方面, 两种催化条件下薄膜的折射率有较大差异。碱性催化条件下的薄膜折射率较小, 500 nm 处折射率值为 1.205; 酸性催化条件下的薄膜折射率相对较大, 500 nm 处折射率值为 1.437, 但这相对于致密 SiO₂ 材料的 1.462 而言仍偏小; 两种薄膜的消光系数均相对较小, 可忽略不计。可见, 制备条件的不同造成了薄膜光学常数的差异, 但并未影响光学常数的变化趋势。

2.2 薄膜的微结构

图 3 为碱性、酸性催化溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜

的 FE-SEM 表面形貌。碱性催化 SiO₂ 薄膜的表面粗糙度高, 颗粒度较大, 结构相对较疏松, 孔洞率较高; 酸性催化 SiO₂ 薄膜的颗粒度小, 表面平整, 结构相对较致密, 基本上无大孔洞。

薄膜微结构上的差异与溶胶-凝胶过程中水解、缩聚反应过程有关。在碱性催化条件下的溶胶-凝胶过程中, 前驱体的水解反应速度小于缩聚反应^[8], 这导致最终薄膜的网络结构多以无定型 SiO₂ 颗粒组成的团簇构成, 团簇之间孔洞率高, 结构较为疏松。在酸性催化下的溶胶-凝胶过程中, 前驱体的水解反应速度大于缩聚反应, 多形成纤维状的 Si—O—Si 三维网络, 薄膜结构较致密, 孔洞率低^[8]。

孔洞率的大小直接影响了薄膜折射率的高低。碱性 SiO₂ 薄膜的孔洞率较高, 颗粒、团簇间的孔隙导致其整体折射率远低于致密 SiO₂ 材料, 是一种极佳的低折射率光学薄膜; 酸性 SiO₂ 薄膜孔洞率较低, 因此, 酸性 SiO₂ 薄膜的折射率比碱性 SiO₂ 薄膜的高许多, 并接近于致密 SiO₂ 材料的折射率。

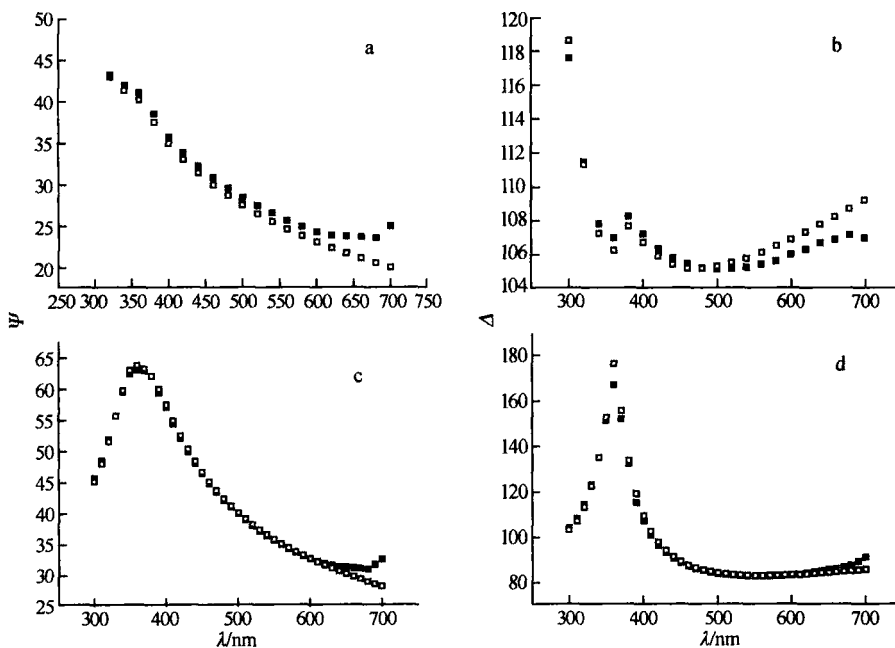


图 1 碱性催化(a, b)和酸性催化(c, d)溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜的椭偏参数谱

Fig. 1 Ellipsometric data and fitting curves for base(a, b) and acid(c, d) catalyzed SiO₂ film

a, c — 的测量值与模型拟合值; b, d — 的测量值与模型拟合值

——测量值; ——模型拟合值

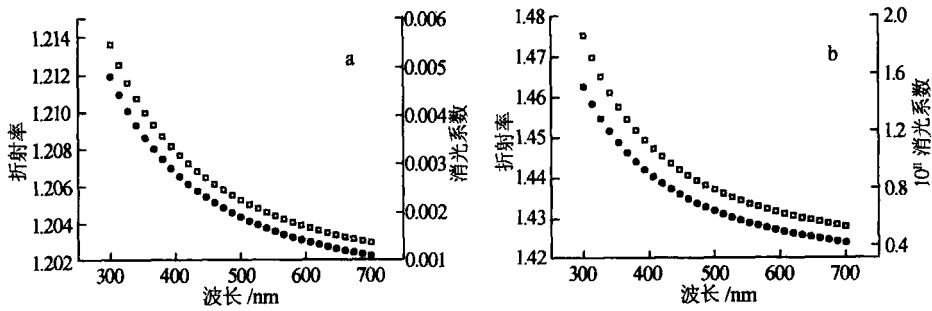


图2 碱性(a)和酸性(b)催化溶胶-凝胶 SiO_2 薄膜的光学常数
Fig. 2 Optical constants of base(a) and acid(b) catalyzed SiO_2 film
——折射率; ——消光系数

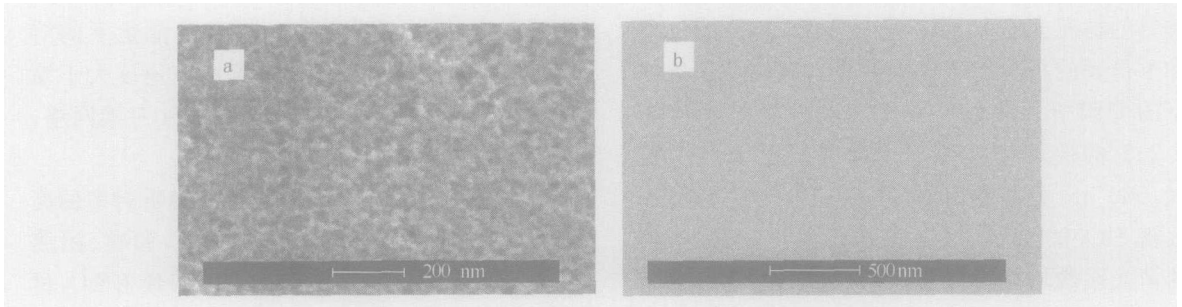


图3 溶胶-凝胶 SiO_2 薄膜的 FE-SEM 表面形貌
Fig. 3 FE-SEM photograph of SiO_2 film via sol-gel process
a——碱性催化;b——酸性催化

3 结论

本工作采用反射式椭圆偏振光谱仪研究了 300 ~ 700 nm 波段不同催化条件下溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 薄膜的光学性能,获得了薄膜光学常数的色散关系,并与致密 SiO_2 材料进行了比较。制备条件不同导致产生的薄膜微结构差异对薄膜光学常数的变化趋势无影响,而薄膜光学常数的大小则与微结构有关,折射率与薄膜孔洞率成反比。

参考文献:

- [1] 沈军,王珏,吴广明,等. 化学法制备光学薄膜及其应用[J]. 原子能科学技术,2002,36(4):305~308.
Shen Jun, Wang Jue, Wu Guangming, et al. Techniques and Applications of Sol-Gel Derived Coatings[J]. At Energy Sci Technol, 2002, 36(4):305~308 (in Chinese).
- [2] Thomas IM. High Laser Damage Threshold Porous Silica Antireflective Coating[J]. Applied Optics, 1986, 25(9):1481~1483.
- [3] Thomas IM. Methods for the Preparation of Porous Silica Antireflection Coatings Varying in Refractive Index From 1.22 to 1.44 [J]. Applied Optics, 1992, 31(28):6145~6149.
- [4] Vedam K. Spectroscopic Ellipsometry: A Historical Overview [J]. Thin Solid Films, 1998, 313-314:1~9.
- [5] 何玉平,吴桂芳,李爱侠,等. 不同厚度溅射 Ag 膜的微结构及光学常数研究 [J]. 光学学报, 2002, 22(6):678~682.
He Yuping, Wu Guifang, Li Aixia, et al. Micro-Structure and Optical Constants of Sputtering Ag Films With Different Thicknesses [J]. Acta Optica Sinica, 2002, 22(6):678~682 (in Chinese).
- [6] 方容川. 固体光谱学 [M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2001.35~39.
Fang Rongchuan. Solid State Spectroscopy [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001.35~39 (in Chinese).
- [7] Synowichi RA. Spectroscopic Ellipsometry Characterization of Indium Tin Oxide Film Microstructure and Optical Constants [J]. Thin Solid Films, 1998, 313-314:394~397.
- [8] 沈军,王珏,吴翔. 硅气凝胶和它的分形结构 [J]. 物理, 1994, 23(8):483~487.
Shen Jun, Wang Jue, Wu Xiang. The Fractal Structure of Silica Aerogel [J]. Physics, 1994, 23(8):483~487 (in Chinese).