

玻璃表面层光学参数分布的研究

刘晓林 梁培辉 张伟清 叶 韧 雷建求

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 利用并改进平板玻璃两面 P 偏振光反射光强比的测量来确定玻璃表面层光学参数的方法, 测量了平板玻璃两面 P 偏振光反射光强比 γ 与入射角 θ 的关系曲线。运用新的表面层模型进行数据模拟, 获得了表面层的光学参数分布。

关键词 玻璃, 反射比, 表面层, 光学参数分布。

1 引 言

众所周知, 由于玻璃熔制、加工成型、以及保管、使用条件的不同, 和由此产生的化学变化的不同, 将会造成种种不同的玻璃表面结构, 从而导致表面物理参数不同于玻璃体内。长期以来, 人们对玻璃表面的物理、化学性质进行了广泛、深入的研究^[1]。但由于不同的环境气氛都可能在玻璃表面产生吸附层, 或者进而生成反应层。迄今为止, 对于玻璃表面所发生的这些过程还了解甚少。

研究玻璃表面的方法很多^[1]。如表面形貌的研究, 一般采用多次反射干涉法、扫描和透射电子显微镜法(SEM, TEM); 作为表面结构的研究手段, 多使用红外反射光谱法(IRRS)、X 射线光电子能谱法、俄歇电子分光法(AES)、离子微区探针分析法(IMA)及低能电子衍射法(LEED)。选择不同的方法, 可以获得表面层不同深度的信息。而对于玻璃表面层光学参数的研究, 主要采用椭偏法。多数作者把表面层看成一层均质薄膜, 以此对各种玻璃的表面层进行了研究^[2-5]。结果表明表面层与体内的折射率相差约 1%。但由于玻璃品种和使用环境的不同, 所测得的表面层厚度相差很大。Weyl 的“亚表面”假设指出^[1], 玻璃表面层非常薄(厚度约相当于胶体粒子的大小), 也没有对称性, 是一种多孔表层, 容易进行离子交换。因而简单地把表面层看成一均质层是不太合理的。最近, Dugnoille 等人利用椭偏法测定了浮法玻璃表面的光学参数分布^[6], 但其原理复杂, 测量繁琐。另外, 从他们的研究结果还可以看出, 用椭偏法测量比 10^{-4} 小的消光系数数值是极其困难的。

与椭偏法相比, 利用平板玻璃双面偏振光反射光强比的测量来确定表面层光学参数的方法^[7], 所需设备简单, 测量方便, 且能测定极小消光系数。但在文献[7]中由于作者把表面层看成一均质层, 未能获得满意的数据拟合结果。本文在此基础上, 通过改进测量方法和表面层模型, 得出了表面层厚度及折射率和消光系数随玻璃表面层深度变化的关系式。即表面层

的光学参数分布。

2 基本原理

假定样品为存在均质表面层的理想平行平板玻璃, 体材料和周围环境介质无吸收。当一束强度为 I_0 的入射光以 θ_i 角入射到平板玻璃表面上, 其前后表面对 I_0 都会发生反射(如图 1 所示), 反射光强之比

$$Y = I_a/I_b = R_{13}/T_{13}R_{31}T_{31}, \quad (1)$$

式中, R 、 T 分别表示反射率和透射率, 标号 1、2、3 分别代表入射介质、表面层和玻璃基质。

如果表面层厚度 $d_s = 0$, 根据菲涅耳公式^[8], 当入射光为 P 偏振或 S 偏振时, 经过简单运算可得:

$$Y^p = [\sin^4(\theta_i + \theta_t) \cos^4(\theta_i - \theta_t)] / [\sin^2 2\theta_i \sin^2 2\theta_t], \quad (2)$$

$$Y^s = [\sin^4(\theta_i + \theta_t)] / [\sin^2 2\theta_i \sin^2 2\theta_t], \quad (3)$$

$$n_0 \sin \theta_i = n_b \sin \theta_t, \quad (4)$$

其中, n_0 为入射介质的折射率, n_b 为玻璃基质的折射率, θ_i 为折射角。

由(2)式和(3)式计算的 $Y \sim \theta_i$ 曲线(如图 2 所示)表明^[7], 在布儒斯特角 θ_B 附近, Y^s 单调增加, 而 $Y^p \approx 1$ 。可见, 若在布儒斯特角附近 $Y^p \neq 1$, 就可判定在样品两面存在表面层。

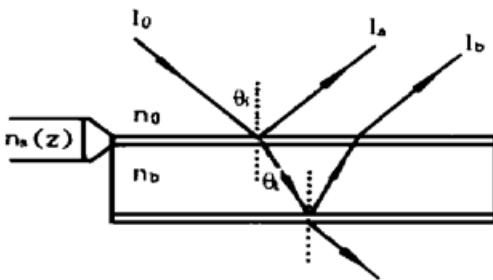


Fig. 1 Schematic diagram of reflectance ratio

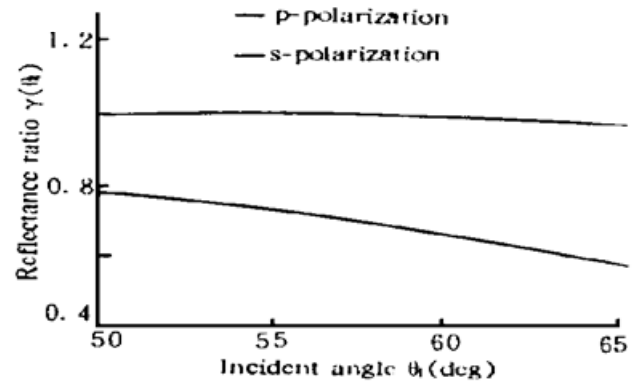


Fig. 2 Reflectance ratio dependence on incident angle in the ideal case (where, $n_0 = 1.0$, $n_b = 1.5163$, $\theta_B = 56.6^\circ$)

对于玻璃表面层光学参数的研究, 通常都是将它当作单层光学薄膜来处理, 但玻璃表面层的实际结构是极其复杂的^[1]。为此, 作者运用多层吸收薄膜理论来处理表面层, 将有助于对表面层结构的了解。

由薄膜光学原理可知, 利用光学导纳递推法处理多层薄膜较为方便^[9]。根据递推关系式

$$Y_j = \frac{Y_{j+1} \cos \delta_j + i\eta_j \sin \delta_j}{\cos \delta_j + (iY_{j+1}/\eta_j) \sin \delta_j}, \quad (5)$$

式中, δ_j 、 η_j 分别表示第 j 层膜的位相厚度和修正导纳, 这样从基片开始逐层递推到顶层, 就可得到整个膜系的组合导纳

$$Y_1 = y_1^{(1)} + iy_1^{(2)}, \quad (6)$$

从而得到整个膜系的反射率和透射率

$$R = [(n_0 - y_1^{(1)})^2 + (y_1^{(2)})^2] / [(n_0 + y_1^{(1)})^2 + (y_1^{(2)})^2] \quad (7)$$

$$T = (1 - R) \prod_{j=1}^k \psi_j, \quad (8)$$

其中, ψ_j 为膜层相邻两界面上的能流密度之比值。再利用(1) 式可计算 γ 。

选择不同的表面层模型, 运用此法编写计算机程序, 计算出平板玻璃前后表面的反射光强之比 γ 与入射角 θ_i 的关系曲线, 将它与实验所测的 $\gamma \sim \theta_i$ 曲线进行拟合, 这样就可定出表面层的厚度 d_s 、折射率 n_s 和消光系数 k_s 的分布。

3 数字模拟

作者采用了 $n_s = n_{s0} + a \exp(bz)$, $k_s = k_{s0} \exp(cz)$ 这种连续变化形式的表面层模型(z 为表面层深度, 如图 1 所示), 并把表面层当作多层膜来处理。所以, 在计算过程中, 如果把整个表面层分成每层厚度仅为分子尺寸量级来处理, 即把表面层看成是“准连续”变化的结构还是合理的。在此, 采用不同的 n_{s0} 、 k_{s0} 、 a 、 b 、 c 等参数进行了数字模拟。定义

$$\delta n = n_{s0} - n_b, \quad \delta \theta = \theta_p - \theta_B,$$

其中, θ_p 是在 $\gamma \sim \theta_i$ 平面内对应于 γ_{\max} 的入射角, θ_B 为玻璃基质的布儒斯特角(对于 K9 玻璃, $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$ 时 $\theta_B = 56.6^\circ$)。

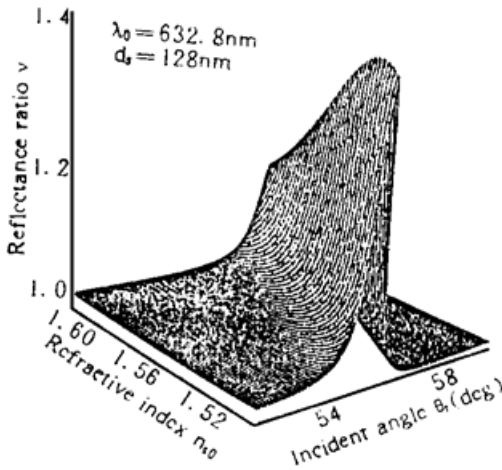


Fig. 3 Dependence of γ on θ_i for n_{s0} ranging from 1.5 to 1.6 (where, $k_{s0} = 0.00082$, $a = -0.0303$, $b = -0.0014$, $c = -0.0005$, $n_b = 1.5163$)

由图 3 可以清楚地看到, 随着 n_{s0} 的增大(也即整个表面层 n_s 的增加), $\delta \theta$ 增大。当 $\delta n > 0$, $\theta_p > \theta_B$; 当 $\delta n < 0$, $\theta_p < \theta_B$ 。另外, $\delta \theta$ 的大小变化显著。也就是说, $\delta \theta$ 对 n_s 的变化非常灵敏。

图 4 反映了 $\gamma \sim \theta_i$ 曲线随 k_{s0} 的变化情况。 k_{s0} 的变化对 $\delta \theta$ 的大小影响极小, 但随 k_{s0} 的增大(也即整个表面层消光系数 k_s 的增大), γ_{\max} 迅速增大, 这说明 γ_{\max} 的大小主要取决于 k_s , 表面层消光系数 k_s 的微小变化将会导致 γ_{\max} 的显著变化。即使在 $k_{s0} < 10^{-4}$ 的情况下, γ 也不等于 1。因此, 可以利用这种方法来测量吸收很小的膜层。

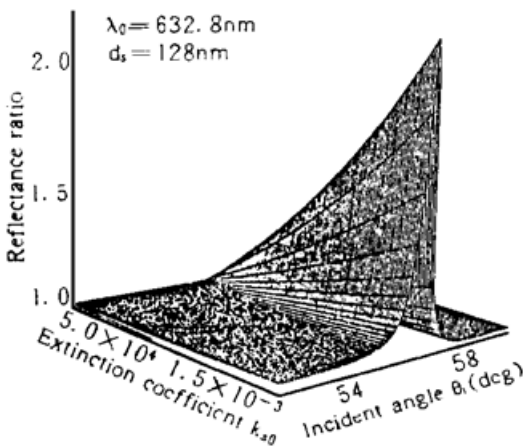


Fig. 4 Dependence of γ on θ_i for k_{s0} ranging from 0 to 0.002 (where, $n_{s0} = 1.5283$, $a = -0.0303$, $b = -0.0014$, $c = -0.0005$, $n_b = 1.5163$)

图 5 为表面层厚度 d_s 在 2.5~ 175 nm 范围

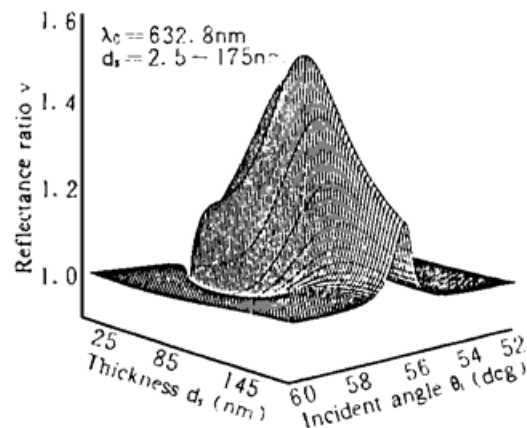


Fig. 5 Dependence of γ on θ_i for d_s ranging from 2.5 nm to 175 nm (where, $n_{s0} = 1.5283$, $a = -0.0303$, $b = -0.0014$, $k_{s0} = 0.00082$, $c = -0.0005$, $n_b = 1.5163$)

内 $\gamma \sim \theta_i$ 曲线随厚度的变化。可见, 表面层厚度对 $\delta\theta$ 的影响也很小, 但对 $\gamma \sim \theta_i$ 曲线的形状影响较大。这为进行数据拟合时迅速确定表面层厚度提供了方便。

如果把玻璃表面层当作单层膜或较少层膜(如小于 10 层)用此模型来处理, 上述模拟结果亦成立。其主要差别在于 $\gamma \sim \theta_i$ 曲线的宽度。当整个表面层的厚度不变时, 若把玻璃表面层当作单层膜看待, 拟合曲线宽度仅为实验曲线宽度的 3.9%^[7], 随膜层数增加, 线宽逐渐加宽, 但当层数增加到使每层厚度小于分子尺寸量级时, 线宽再无明显变化, 此时, 拟合曲线宽度约为实验曲线宽度的 85% (参见图 8)。

4 实验和结果

实验装置如图 6 所示, 光源由连续激光器提供。在实验中分别使用波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器和 457.9 nm 的 Ar⁺ 激光器。由于 He-Ne 激光器输出非线偏振光, 为了获得所需要的线偏振光, 用消光比为 10⁻⁶ 的洛匈棱镜作起偏器。

样品是 5 mm 厚的 K9 平行平板玻璃, 把它固定在一个带有角度刻度的转动光具座上, 读数精度为 0.1°。测量前将它置于酒精中进行超声清洗, 然后放入烘箱中烘干。

考虑到激光器工作的稳定性(特别是 He-Ne 激光器), 测量时对 I_a 和 I_b 进行同时探测(如图 6 所示), 这样避免了由于激光器的功率和模式不稳定所带来的测量误差, 提高了测量精度。

为了便于说明, 在基本原理和数字模拟部分, 将入射光束看成强度分布均匀的平行光束。实际的光束都具有一定的发散角。因此, 进行数据拟合时, 应该对每个入射角所对应的 γ 值作一次统计修正。实验所使用的激光束为基模高斯光束, 样品的厚度比起激光束光腰到样品的距离小得可忽略不计, 几何光学近似下每个入射角 $\gamma(\theta_i)$ 的修正值为

$$\gamma^*(\theta_i) = \frac{\int_{\theta_i - \pi/2}^{\pi/2 - \theta_i} \gamma(\theta_i + \alpha) G(\alpha) d\alpha}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} G(\alpha) d\alpha}, \quad (9)$$

其中, α 为光线偏离入射角 θ_i 的角度, $G(\alpha)$ 为光束强度按角度分布的基模高斯分布函数, 其半功率点的远场发散角为 β 。

对给定表面层光学参数分布(如表面层厚度为 128 nm, 波长为 632.8 nm 的入射光, $n_s = 1.5283 - 0.0303 \exp(-0.0014z)$, $k_s = 0.00082 \exp(-0.00005z)$), 图 7 反映了修正前后

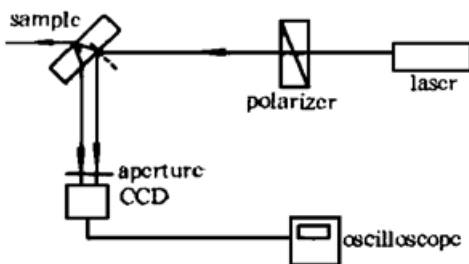


Fig. 6 Schematic diagram of experimental arrangement

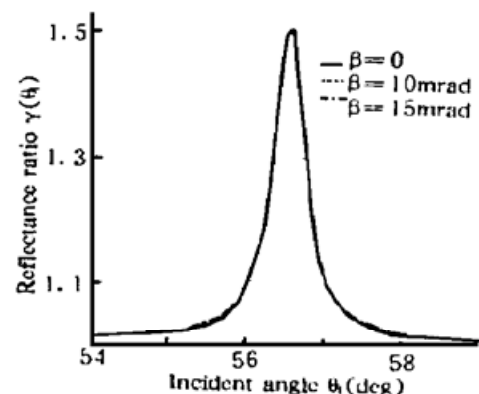


Fig. 7 Influence of divergence angle β on the curve of $\gamma \sim \theta_i$

$\gamma \sim \theta$ 曲线的变化情况。从图 7 可以看出, 当光束发散角 $\beta = 10 \text{ mrad}$ 时, $\gamma \sim \theta$ 曲线未发生明显变化。当 $\beta = 15 \text{ mrad}$ 时, $\gamma \sim \theta$ 曲线的峰值降低了 0.71%, 曲线的线宽略有加宽。

实验中所用 He-Ne 和 Ar^+ 激光器的发散角分别为 2 mrad 和 0.78 mrad。因此并不会影响实验结果和数据模拟结果。实验和数据模拟结果如图 8 所示。实验结果表明, 对应于不同波长的入射光 $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$ 和 $\lambda_0 = 457.9 \text{ nm}$, 都存在一个最大值 γ_{\max} , γ_{\max} 对应的入射角分别为 56.6° 和 56.8° 。这种峰值的移动是由于 K9 玻璃色散引起的, 相应于上述两种波长的布儒斯特角分别为 56.6° 和 56.77° 。

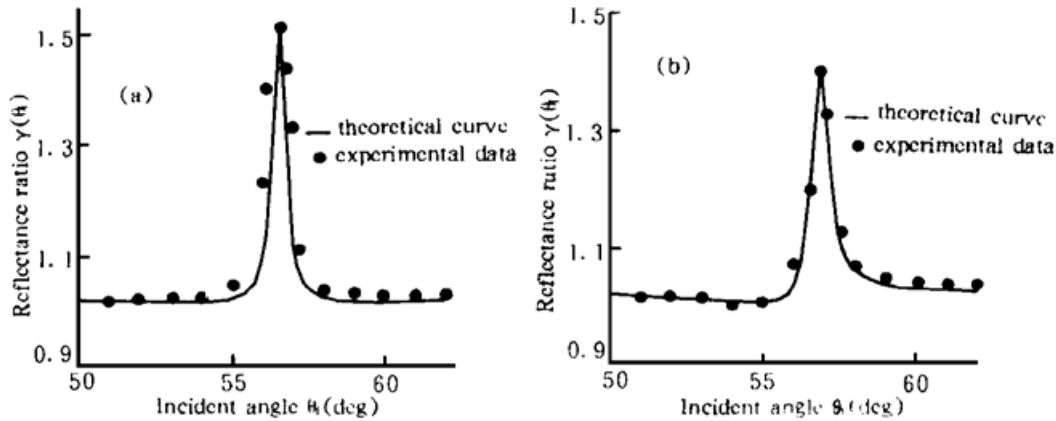


Fig. 8 Experimental and theoretical results for different incident beams. (a) $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$, $d_s = 128 \text{ nm}$, $n_s = 1.5283 - 0.0303 \exp(-0.0014z)$, $k_s = 0.00082 \exp(-0.00005z)$. (b) $\lambda_0 = 457.9 \text{ nm}$, $d_s = 128 \text{ nm}$, $n_s = 1.53063 - 0.0503 \exp(-0.0086z)$, $k_s = 0.0014 \exp(-0.0005z)$

从图 8 可看出计算拟合结果与实验结果相符, 由此可以得出, 样品表面层厚度为 128 nm, 对于波长为 632.8 nm 的入射光

$$n_s = 1.5283 - 0.0303 \exp(-0.0014z), k_s = 0.00082 \exp(-0.00005z);$$

对于波长为 457.9 nm 的入射光

$$n_s = 1.53063 - 0.0503 \exp(-0.0086z), k_s = 0.0014 \exp(-0.0005z)。$$

5 讨 论

1) 利用平板玻璃两面 P 偏振光反射光强比的测量来确定玻璃表面层光学参数这一简便方法, 研究了玻璃表面层光学参数的分布, 为深入研究玻璃表面层的光学性质奠定了基础。

2) 从图 3~ 图 6 可以看出, 本方法灵敏度高, 并且能够测量出极小的消光系数, 特别是对于折射率和消光系数分布的研究, 测量很方便。可见, 在这些方面此法明显优于椭偏法。

3) 表面层折射率随深度由小到大变化, 这是因为玻璃在加工时, 由于机械作用使表面具有较高的密度或应力, 导致折射率变大; 另一方面, 加工好的玻璃元件暴露在大气中, 由于表面对水和其它物质的吸附, 引起复杂的化学反应, 结果形成多孔表层, 从而使折射率降低。

4) 表面层消光系数的分布直接反映了吸收系数的分布, 这有利于了解强光作用下, 在表面层内由于光吸收所产生的温度分布, 便于分析光学表面的损伤。如果将这种方法用于薄膜测量, 对于了解薄膜的激光损伤也具有重要意义。

5) 测量精度主要取决于实验仪器的精度, 如起偏器的消光比, 光具座转动精度等。

6) 本方法也可应用于薄膜参数的测量。由于其原理是基于测量透明材料两面反射光强之比, 这要求基片两面的膜系相同, 因此这种方法特别适合测量如 LB 膜和浸泡涂敷涂层。

7) 比较拟合和实验结果发现, 实验曲线的线宽较宽, 这可能是由于表面层的机械损伤^[5]或其它因素的影响, 使表面层的结构复杂化。更为复杂的模型有待于进一步研究。

结 论 本文利用平板玻璃两面 P 偏振光反射光强比的测量来确定玻璃表面层光学参数的方法, 通过改进表面层计算模型和测量方法, 测量了平板玻璃两面 P 偏振光反射光强比 γ 与入射角 θ_i 的关系曲线, 经数据拟合得出表面层的折射率和消光系数的分布。

参 考 文 献

- [1] 土桥正二, 玻璃表面物理化学. 黄占杰, 松野静代译, 北京, 科学出版社, 1986
- [2] H. Yokota, H. Sakata, M. Nishibori *et al.*, Ellipsometric study of polished glass surfaces. *Surf. Sci.*, 1969, **16**(1~3): 265~274
- [3] K. Neumann, Ellipsometrische bestimmung von oberflächenschichten auf polierten optischen gläsern. *Opt. Acta.*, 1983, **30**(7): 967~980
- [4] G. E. Jellison, Jr., B. C. Sales, Determination of the optical functions of transparent glasses by using spectroscopic ellipsometry. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(30): 4310~4315
- [5] A. G. Afanaseva, O. F. Gavrilenko, N. P. Matshina *et al.*, Determination of the damaged-layer parameters and the degree of the polished-surface contamination for transparent materials. *Opt. Spectrosc.*, 1990, **69**(5): 679~682
- [6] B. Dugnoille, O. Virlet, Optical profile of surface layers on a float glass determined by ellipsometry. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(25): 5853~5858
- [7] 梁培辉, 马燕燕, 扬本祺等, 研究玻璃表面层参数的一种新方法——双面偏振光反射光强比的测量. *光学学报*, 1985, **5**(1): 55~60
- [8] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*. New York, Pergamon press, 1975: Chap. 1
- [9] 唐晋发, 郑 权编著, 应用薄膜光学. 上海, 上海科学技术出版社, 1984: 73~77

Study on Optical Profile of Glass Surface Layer

Liu Xiaolin Liang Peihui Zhang Weiqing Ye Ren Lei Jianqiu
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 12 June 1996; revised 18 September 1996)

Abstract By using the improved method of measuring the reflectance ratio of p-polarization, the incident angle versus the reflectance ratio was obtained. The optical profile of surface layer on a K9 glass is investigated with a new computing model of surface layer.

Key words glass, surface layer, reflectance ratio, optical profile.