

doi:10.3788/gzxb20154405.0531001

椭圆偏振法测定在线 Low-E 玻璃的可见-近红外光学常数与膜厚

纪贝, 黄水平, 周骏

(宁波大学, 理学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 从在线 Low-E 玻璃光学机理出发, 用椭圆偏振光谱仪对在线 Low-E 玻璃功能层和过渡层的可见-近红外波段的光学常数进行研究. 测量了样品在三个不同入射角的椭圆参数, 分别用 Lorentz 双振子模型和 Cauchy 模型来描述 Low-E 玻璃功能层和过渡层的光学色散特性. 通过拟合椭圆参数获得在线 Low-E 玻璃的光学常数及每层膜厚度, 并用扫描电镜对样品的膜厚进行表征. 结果表明, Lorentz 双振子模型和 Cauchy 模型能很好地解释在线 Low-E 玻璃的光学特性; 同时, 椭圆偏振法也为多层膜系统提供了一种测定光学常数和膜厚的可靠方法.

关键词: 在线 low-E 玻璃; 光学常数; 椭圆偏振法; Lorentz 双振子模型

中图分类号: TQ171; O734

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)05-0531001-5

Determination of Optical Constants and Thickness of Online Low-E Glass in Visible-near Infrared Region by Ellipsometry

JI Bei, HUANG Shui-ping, ZHOU Jun

(Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: Based on the optical mechanism of online Low-E glass, the optical constants of functional layer and transition layer of online Low-E glass in visible-near infrared region were analyzed by the spectroscopic ellipsometry. The ellipsometric data of the sample at three different angles of incidence were measured at first, then the Lorentz two-oscillator model and Cauchy model were used to characterize the dispersion characteristics of functional layer and transition layer of online Low-E glass, respectively. The optical constants and the thickness of each layer of online Low-E glass were obtained by fitting the measured ellipsometric data. Moreover, the Scanning Electron Microscope (SEM) were used to investigate the film thickness of the sample. The fitting results suggest that Lorentz two-oscillator model and Cauchy model can explain the optical properties of online Low-E glass well. Meanwhile, the ellipsometry also provides a reliable method for the determination of optical constants and thickness of the multilayer film systems.

Key words: Online Low-E glass; Optical constants; Ellipsometry; Lorentz two-oscillator model

OCIS Codes: 310.7005; 310.6860; 300.6470; 260.2130; 300.2140

0 引言

低辐射镀膜玻璃 (Low-emission glass) 也称之为 Low-E 玻璃, 是一种在玻璃表面镀有多层金属或其它化合物的膜系产品. Low-E 玻璃在可见光波段具有较

高的透明度, 而在中红外和远红外波段具有较高反射率 (80% 以上) 和低吸收率, 因而, 具有优良的隔热效果以及良好的采光性能, 是一种节能、绿色、环保的玻璃. Low-E 玻璃根据生产工艺的不同, 可分为在线和离线两种: 离线 Low-E 玻璃是指利用磁控溅射设备, 在高

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 61275153)、浙江省教育厅科研计划 (No. Y200803919) 和宁波市自然科学基金 (No. 2009A610043) 资助

第一作者: 纪贝 (1990-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为薄膜光学. Email: jibei0314@163.com

导师 (通讯作者): 黄水平 (1965-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为薄膜光学和光电检测技术. Email: huangshuiping@nbu.edu.cn

收稿日期: 2014-08-06; **录用日期:** 2014-10-14

<http://www.photon.ac.cn>

真空情况下,对金属进行等离子体轰击,使金属从靶材表面溅射出来,沉积在玻璃表面的一种镀膜玻璃;在线 Low-E 玻璃是指采用化学气相沉积(CVD)方法,在浮法玻璃生产线上生产的镀膜玻璃.由于在线 Low-E 玻璃的功能层是在高温下形成的半导体氧化物,膜层耐磨、坚硬,并具有很好的化学惰性和热稳性能,可进行热弯、钢化、清洗,这些优点都是离线 Low-E 玻璃所没有的^[1-2].

在线 Low-E 玻璃的光学常数对产品的实际应用如产品的设计、不同产品间的性能比较等具有重要的影响.它与薄膜的力学性能、电学性能和光学性能密切相关,是在线 Low-E 玻璃的一个重要性能参数.因此,准确测定在线 Low-E 玻璃各层结构的光学常数对产品的应用具有重要意义.在线 Low-E 玻璃是一个双层膜结构,而传统的测量薄膜光学常数的方法,如包络线法^[3]和 K-K 关系法^[4],只适用于测定单层薄膜系统,所以这些方法不能用于测量在线 Low-E 玻璃的光学常数.椭圆偏振法是测量薄膜厚度和光学常数的一个重要方法^[5-7],它通过测量反射光的偏振态来测定光学常数.由于测量过程中仪器与样品表面不发生直接接触,因而椭圆偏振法对样品的损伤很小;同时,椭圆偏振法对固体材料表面结构的电子跃迁和振动过程相当敏感,测量精度可以到原子层级,是现有技术中测量光学常数和膜厚精度最高的方法之一^[8].

本文拟采用上海三科生产的全自动椭圆偏振光谱仪(SC630)来测量在线 Low-E 玻璃的椭圆参数,并选用适当的模型同时对三个不同入射角的椭圆参数进行拟合,从而获得在线 Low-E 玻璃各膜层的光学常数和膜厚.

1 测量原理

以秦皇岛耀华玻璃公司生产的在线 Low-E 玻璃为研究对象,该样品总厚度约为 6mm.其中,第一层为功能层(即低辐射层),主要成分为 SnO₂ 掺 F 的 n 型半导体材料;第二层为过渡层,主要成分为 SiO_xC_y,其主要作用是阻止热玻璃基底中的 Na⁺、K⁺ 以受主离子形式扩散至功能层中,避免功能层载流子浓度和导电率的降低及防辐射功能的下降.样品基底为浮法玻璃,折射率在 1.52 左右.

理论上,没有掺杂的 SnO₂ 是一个绝缘体.由于氧缺位的存在,实际上它是一个 n 型半导体,但导电率很低.当 F 原子掺入到 SnO₂ 中并进入氧缺位时,会形成浅施主能级,从而使导带的自由电子浓度增加.掺杂浓度达到一定程度时,载流子浓度可达 10²⁰ cm⁻³ 数量级.所以,掺杂后的 SnO₂ 是一个良好的导体,其导电性能和载流子浓度与金属接近.不过,其透明区和反射区的分界点频率与金属的不同.透明区域和反射区域分界

点主要由等离子体频率决定,根据文献[9],等离子体频率可表示为

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\mu\epsilon_0}} \quad (1)$$

式中, n 是载流子浓度, e 是电子带电量, μ 是有效质量, ϵ_0 是真空介电常数.由式(1)可以看出,等离子体频率与载流子浓度成正比.对于在线 Low-E 玻璃功能层,由于其载流子浓度比金属的要小,相应的等离子体频率也要小.所以,其透明区和反射区的分界点波长比金属的要大.

光与物质的相互作用,实际上是光与物质中微观粒子的相互作用.对于在线 Low-E 玻璃功能层,光与它的相互作用包括光与其中的自由电子和价带束缚电子的相互作用,介电常数由这两部分作用同时贡献.

自由电子与光的相互作用可以用 Drude 模型来描述^[10]为

$$\epsilon = \epsilon_\infty - \frac{A_m}{(h\nu)^2 - iB_r h\nu} \quad (2)$$

式中, ϵ 为介电常数, ϵ_∞ 为高频介电常数, A_m 为模型中的振幅, B_r 为能量展宽, $h\nu$ 为光子的能量.

束缚电子与光的相互作用可以用 Lorentz 模型来描述^[11]为

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{A_{mi}}{E_{ni}^2 - (h\nu)^2 - iB_{ni} h\nu} \quad (3)$$

式中, A_{mi} 为第 i 个振子的振幅,它与载流子浓度,电量和有效质量有关, E_{ni} 为第 i 个振子的特征能量, B_{ni} 为第 i 个振子的能量展宽.Lorentz 模型在 Drude 经典自由电子模型的基础上,描述了更具普遍性的电介质中的自由分子模型.从式(3)可以看出,当振子特征能量为 0 时,Lorentz 模型即为 Drude 模型.

测量中,采用两个振子的 Lorentz 模型去描述在线 Low-E 玻璃功能层的色散关系,即

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_\infty - \frac{A_{m1}}{(h\nu)^2 + iB_{r1} h\nu} + \frac{A_{m2}}{E_{n2} - (h\nu)^2 - iB_{r2} h\nu} \quad (4)$$

根据电磁场理论,可得折射率与介电常数之间的关系^[12]为

$$n_1 = \left[\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$k_1 = \left[\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

在线 Low-E 玻璃过渡层的主要成分为 SiO_xC_y,该物质为透明介质.对于透明物质,其折射率色散特性可用柯西(Cauchy)公式来描述为

$$n_2 = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (7)$$

式中, A_n 、 B_n 、 C_n 为公式中的系数.

反射式椭圆偏振光谱仪通过测定反射前后的偏振光的变化,来得到样品的光学参量信息. 椭圆参数 Ψ 和 Δ 的定义为^[13]

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (8)$$

式中, R_p 、 R_s 分别为样品对 P 光和 S 光的振幅反射系数, $\tan \psi$ 能够表示两反射波的相对振幅衰减; Δ 体现了反射引起的两电矢量间的相位移之差.

对于双层膜样品, 椭圆测量涉及四层结构, 两个厚度分别为 d_1 、 d_2 的薄膜加在两个半无限大的环境介质 (0) 和基片 (3) 之间, 如图 1.

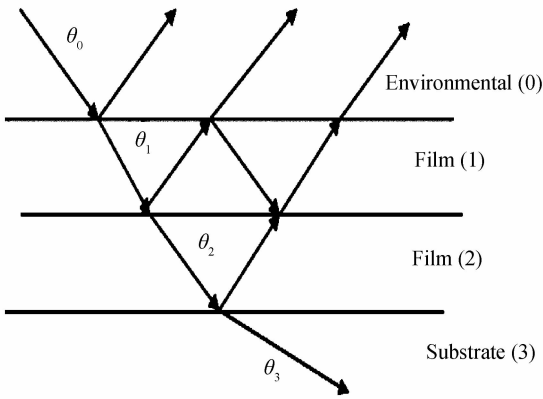


图 1 具有平行界面的环境介质 (0)-薄膜 (1)-薄膜 (2)-基底 (3) 系统的反射和透射

Fig. 1 Reflection and transmission of environmental media (0) -film (1) -film (2)-substrate (3) system with parallel interface

设四层介质的折射率分别为 n_0 、 n_1 、 n_2 、 n_3 , 每个界面的入射角可以由斯涅耳定律给出, 即

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 = n_3 \sin \theta_3 \quad (9)$$

根据菲涅尔定律可得出 P、S 光在界面的振幅反射系数为

$$r_{01s} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (10)$$

$$r_{01p} = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad (11)$$

同理, 可以得出其他界面 r_{12s} 、 r_{12p} 、 r_{23s} 、 r_{23p} 的反射系数.

合成反射波的复振幅反射系数可以表示为^[14]

$$R_p = \frac{(r_{01p} + r_{12p} e^{-i2\delta_1}) + (r_{01} r_{12} + e^{-i2\delta_1}) r_{23} e^{-i2\delta_2}}{(1 + r_{01p} r_{12p} e^{-i2\delta_1}) + (r_{12p} + r_{01p} e^{-i2\delta_1}) r_{23p} e^{-i2\delta_2}} \quad (12)$$

$$R_s = \frac{(r_{01s} + r_{12s} e^{-i2\delta_1}) + (r_{01s} + r_{12s} + e^{-i2\delta_1}) r_{23s} e^{-i2\delta_2}}{(1 + r_{01s} r_{12s} e^{-i2\delta_1}) + (r_{12s} + r_{01s} e^{-i2\delta_1}) r_{23s} e^{-i2\delta_2}} \quad (13)$$

式中, δ_1 、 δ_2 分别表示光在薄膜 1、2 内从一个界面到另一个界面时发生的相位变化, 可表示为

$$\delta_1 = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda} \right) n_1 \cos \theta_1 \quad (14)$$

$$\delta_2 = 2\pi \left(\frac{d_2}{\lambda} \right) n_2 \cos \theta_2$$

根据上述公式, 可以得出椭圆参数是一个跟薄膜厚度、折射率入射角等相关的方程为

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} = \rho(n_0, n_1, n_2, n_3, d_1, d_2, \theta_0, \lambda) \quad (15)$$

实验测得不同入射角时的椭圆参数谱 Δ 和 ψ , 通过拟合椭圆参数获得各层膜厚以及模型参数, 最终得到样品光学常数.

2 结果与讨论

由于实际样品的薄膜厚度并非绝对均匀, 所以, 实验中, 测量了三个不同入射角的椭圆参数, 再对测出的三个不同入射角的椭圆谱线同时拟合. 这比单个角度的谱线拟合具有更高的精确度^[15], 获得的光学参数也更可靠.

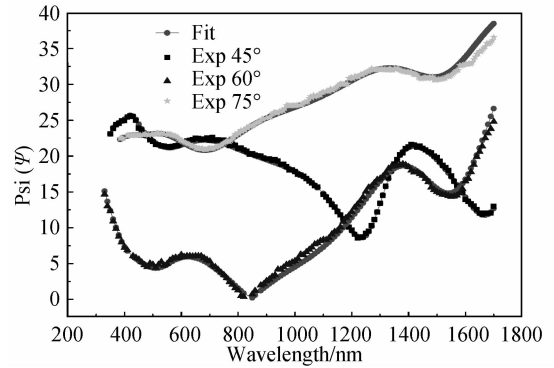


图 2 在线 Low-E 玻璃椭圆参数 ψ 的拟合结果
Fig. 2 Fitting results of the ellipsometric data ψ of online Low-E glass

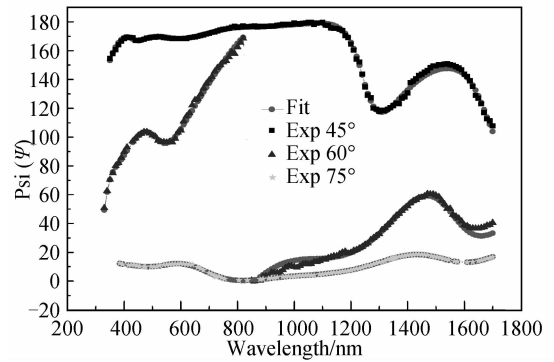


图 3 在线 Low-E 玻璃椭圆参数 Δ 的拟合结果
Fig. 3 Fitting results of the ellipsometric data Δ of online Low-E glass

用椭圆仪 (SC630) 测出了波长范围在 300 ~ 1700 nm (步长为 5 nm)、入射角分别为 45°、60°、75° 的椭圆参数 Δ 和 Ψ . 图 2 和图 3 是对测定的三个不同入射角的椭圆参数进行拟合的图谱, 实线为拟合曲线 (Fit), 正方形点、三角形点、五角星点分别代表实验测得的入射角为 45°、60°、75° 的椭圆参数. 拟合时功能层色散采用 Lorentz 双振子模型, 过渡层色散采用柯西 (Cauchy) 模型. 从图中可以看出, 三个不同角度的拟合

曲线均很接近测量曲线,拟合效果较好,结果较为理想.

表1 双振子模型和柯西模型拟合得到的模型参数和膜厚
Table 1 The Lorentz two-oscillator model and Cauchy model parameters and film thickness obtain by fitting the ellipsometric data of online Low-E glass

ϵ_∞	i	A_{mi} (eV)	B_{ri} (eV)	E_{mi} (eV)
3.02	1	1.597	0.1004	0
	2	4.156	2.069	2.85
d_1 (nm)	d_2 (nm)	A_n	B_n	C_n
341.1	86.6	1.78	-0.167	0

表1为拟合得到的在线Low-E玻璃的功能层和过渡层的相关参数.其中, d_1 、 d_2 分别表示功能层和过渡层的膜厚,拟合结果分别为341.1 nm、86.6 nm.为验证拟合厚度的准确程度,采用日立公司生产的场发射扫描电镜(SU-70)对样品的断层形貌进行表征,如图4.从图中可以看出:样品确实为双层膜结构,且每层薄膜的厚度不完全均匀;在不同位置处,功能层膜厚在330~340 nm之间,过渡层膜厚在85~88 nm之间,这与拟合结果基本一致.

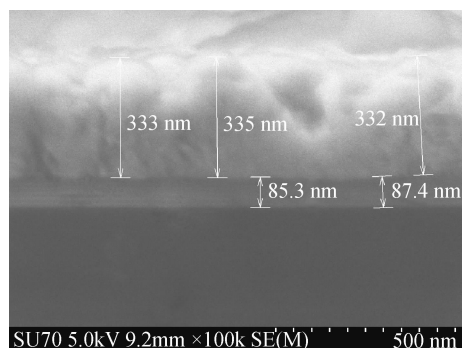


图4 在线Low-E玻璃的截面SEM图

Fig. 4 Cross-sectional SEM micrographs of thickness of online Low-E glass

拟合得到的 A_{mi} 为功能层等离子体频率对应能量的平方,由此可以求出功能层自由电子的等离子体频率为

$$\omega_p = \sqrt{\frac{A_{mi}}{\epsilon_\infty}} / \hbar = 1.1 \times 10^{15} \text{ rad/s} \quad (16)$$

拟合数据中得到的 B_{ri} 为功能层的阻尼系数对应的能量,故可求得阻尼系数为

$$\gamma = B_{ri} / \hbar = 1.52 \times 10^{14} \text{ rad/s} \quad (17)$$

透射率与反射率相等的波长为反射区与透射区的分界点波长^[16].由等离子体频率和阻尼系数,可以求出在线Low-E玻璃的透射区与反射区的分界波长为

$$\lambda_c = \frac{2\pi c}{(\omega_p^2 - \gamma^2)} \approx 1.86 \mu\text{m} \quad (18)$$

由分界波长,可以求出在线Low-E玻璃的反射率最小值所对应的波长^[17]为

$$\lambda_{\min} = \frac{2\pi c}{(\omega_p^2 - \gamma^2)^{1/2} \sqrt{\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty}}} \approx 1.52 \mu\text{m} \quad (19)$$

分界点波长的计算结果与文献[1]给出的1.94 μm 基本吻合,反射率最小值对应波长的计算值与文献[2]中在线Low-E玻璃测量反射谱中给出的1.48 μm 也比较接近.由此可以看出,双振子模型能够很好地描述在线Low-E玻璃功能层的光学特性.

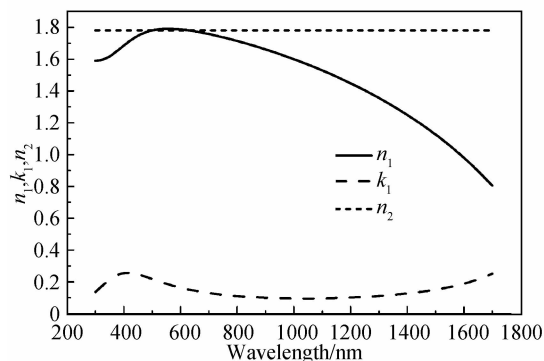


图5 在线Low-E玻璃的功能层和过渡层的折射率与消光系数曲线

Fig. 5 Refractive index and extinction coefficient of functional layer and transition layer of online Low-E glass

由式(5)和(6)可计算出在300~1700 nm波长范围内功能层的折射率 n_1 和消光系数 k_1 ,利用式(7)可得到过渡层的折射率 n_2 ,如图5.从图可以看出,过渡层的折射率随波长变化很小,基本可以看成一条直线,折射率 n_2 的值大约为1.78.在可见光波段,功能层的折射率 n_1 较大,消光系数 k_1 很小,它对波吸收很小,这使其在可见光波段具有较高的透射率.波长在300~400 nm之间,消光系数 k_1 有上升趋势,SnO₂禁带宽度为3.5 eV,本征吸收发生在这一范围,这可能是本征吸收引起的.当波长增加时,功能层折射率 n_1 减小,消光系数 k_1 增大,吸收增加,透过率减少,反射率增加,这些都与在线Low-E玻璃在可见光波段具有高透过率、在中远红外区域具有高反射率的特性相对应.

3 结论

以耀华玻璃公司生产的6mm在线Low-E玻璃为样品,考虑功能层和过渡层材料的特性,分别用Lorentz双振子模型和柯西(Cauchy)模型描述功能层和过渡层的光学色散机理,根据理论公式可以得出样品的椭圆偏振参数.利用上海三科生产的全自动椭圆偏振光谱仪(SC630)测定了样品的椭圆偏振参数,用所得理论公式对测量的椭圆偏振参数进行拟合,得到了功能层和过渡层的膜厚,以及波长在300~1700 nm范围的光学常数,拟合数据与实验数据基本一致.由此可知,通过构建在线Low-E玻璃功能层和过渡层的色散模型,用椭圆偏振法可实现对在线Low-E玻璃各膜层光学常数和膜厚的同时测量.这不仅能为在线Low-E玻璃的生产、应用和其它特性研究提供很好的测量手段,同时,

还能为离线 Low-E 玻璃及其它多层膜系统的光学常数测量提供指导作用.

参考文献

- [1] HUANG Shui-ping, WANG Zhan-shan, *et al.* Simulation of the spectra and determination of the optic constants of online low-emission glass from visible to mid-infrared region [J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(9):2963-2967.
- [2] HUANG Shui-ping, XU Jian, WANG Zhan-shan, *et al.* Determination of optical constants of functional coating of online Low-E glass based on two-oscillator model [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(3):473-476.
黄水平, 徐剑, 王占山, 等. 基于双振子模型的在线 Low-E 玻璃的功能层光学常量的确定 [J]. *光子学报*, 2008, **37**(3):473-476.
- [3] QASRAWI A F. Temperature dependence of the direct allowed transitions band gap and optic constants of polycrystalline α -In₂Se₃ [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **514**(1):267-271.
- [4] KOZLIK M, PAULKE S, GRUENEWALD M, *et al.* Determination of the optical constants of α - and β -zinc (II)-phthalocyanine films [J]. *Organic Electronics*, 2012, **13**(12):3291-3295.
- [5] VARGAS M, RUBIO E J, GUTIERREZ A, *et al.* Spectroscopic ellipsometry determination of the optical constants of titanium-doped WO₃ films made by co-sputter deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**(13):133511.
- [6] TSUBOI T, WASAI Y. Optical constants of platinum octaethyl porphyrin in single-layer organic light emitting diode studied by spectroscopic ellipsometry [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **496**(2):674-678.
- [7] MATSUMOTO N, HOSOKURA T, NAGASHIMA T, *et al.* Measurement of the dielectric constant of thin films by terahertz time-domain spectroscopic ellipsometry [J]. *Optic Letters*, 2011, **36**(2):265-267.
- [8] WEBER J W, CALADO V E. Optic constants of grapheme measured by spectroscopic ellipsometry [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(9):091904.
- [9] RHODES C, FRANZEN S. Surface plasmon resonance in conducting metal oxides [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**(5):054905.
- [10] 方容川. 固体光谱学 [M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2001:7-30.
- [11] 沈学础. 半导体光谱和光学性质 [M]. 科学出版社, 2002:30-45.
- [12] FRANZEN S. Surface plasmon polaritons and screened plasma absorption in indium tin oxide compared to silver and gold [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(15):6027-6032.
- [13] WYNANDS D, ERBER M, RENTEBERGER R, *et al.* Spectroscopic ellipsometry characterization of vacuum-deposited organic films for the application in organic solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2012, **13**(5):885-893.
- [14] SACHET E, LOSEGO M D, GUSKE J, *et al.* Mid-infrared surface plasmon resonance in zinc oxide semiconductor thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(5):051111.
- [15] MENDOZA-GALVAN A, RYBKA M, JARREND AHL K, *et al.* Spectroscopic ellipsometry study on the dielectric function of bulk Ti₂AlN, Ti₂AlC, Nb₂AlC, (Ti_{0.5}, Nb_{0.5})₂AlC, and Ti₃GeC₂ MAX-phases [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109**(1):013530.
- [16] ADNANE M, CACHET G, FOLCHER G, *et al.* Beneficial effects of hydrogen peroxide on growth, structural and electrical properties of sprayed fluorine-doped SnO₂ films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **492**(1):240-247.
- [17] SHANTHI E, BANERJEE A, DUTTA V, CHOPRA K L. Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb + F) [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, **53**(3):1615-1621.