

文章编号: 1001-3806(2015)06-0776-04

TiO₂ 薄膜的宽光谱特性椭偏法研究

唐帆斌¹, 肖峻^{1*}, 马孜²

(1. 西南民族大学 电气信息工程学院, 成都 610041; 2. 西南技术物理研究所, 成都 610041)

摘要: 为了获得 TiO₂ 薄膜的光学常数, 采用德国 SENTECH 生产的 SE850 宽光谱反射式光谱型椭偏仪, 测量和分析了用光控自动真空镀膜机沉积在 K9 玻璃上的单层 TiO₂ 薄膜, 得到了 TiO₂ 薄膜在 300nm ~ 2500nm 宽谱上的光学常数曲线和薄膜厚度。根据 TiO₂ 的薄膜特性及成膜特点, 考虑了表面粗糙层和界面层对薄膜性能的影响, 建模时采用 Cauchy 指数模型和 Tauc-Lorentz 模型, 对建立的各种模型测量得到的数据进行了分析和比较。结果表明, 模型“基底/Tauc-Lorentz 模型/表面粗糙层”可以得到最小的均方差为 0.5544, 得到的 TiO₂ 薄膜的厚度的测量值与 TFCalc 软件的计算值最接近。该研究结果对 TiO₂ 薄膜多层膜系设计和制备有参考价值。

关键词: 薄膜; TiO₂ 薄膜; 椭偏仪; 薄膜厚度; 光学常数

中图分类号: O484.5

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2015.06.009

Study on wide spectrum characteristics of TiO₂ film with ellipsometry

TANG Fanbin¹, XIAO Jun¹, MA Zi²

(1. College of Electrical & Information Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China; 2. Southwest Institute of Technical Physics, Chengdu 610041, China)

Abstract: In order to obtain optical constants of TiO₂ thin film, single-layer TiO₂ film deposited on K9 glass with an optical automatic vacuum coating machine was measured and analyzed with a SE850 broadband ellipsometer produced by SENTECH, Germany, and the optical constant curve and thickness of TiO₂ thin film in 300nm ~ 2500nm spectrum were obtained. Based on the film characteristics and film forming characteristics of TiO₂ film, taking the influence of the intermix layer and rough surface layer into account, models were set up with Cauchy index model and Tauc-Lorentz model and the measurement data were analyzed and compared. The smallest mean square error of 0.5544 was obtained with a so called model of “substrate/Tauc-Lorentz model/rough surface layer”. The measured TiO₂ thickness was closest to calculation value of TFCalc software. The results have certain reference value for the design and preparation of TiO₂ thin multilayer film.

Key words: films; TiO₂ film; ellipsometer; film thickness; optical constant

引言

TiO₂ 在可见和近红外波段具有较高的折射率和良好的化学稳定性和机械性能, 在光学薄膜的设计中得到广泛的应用^[1]。精确获取薄膜厚度和光学常数(折射率 n , 消光系数 k) 是多层膜设计的关键基础数据, 随着设计消偏振膜^[2]、带通滤波片^[3]、多层膜反射镜薄膜^[4]和光通信用光学薄膜的膜系层数的增加, 微小的光学常数变化会使薄膜的性能发生明显的变化, 因而, 对薄膜厚度的测量精度要求很高。通常测量薄膜光学常数有光度法、椭偏法和利用波导原理的棱镜

耦合法等。椭偏法具有对样品的非破坏性、对环境的非苛刻性和测量的高灵敏度及高精度等优点, 还可以获得薄膜的分层结构, 逐渐成为测量超薄薄膜和多层膜的厚度和光学常数的一种重要手段。WANG^[5] 等人利用反射式椭偏仪采用 Cauchy 色散模型, 得到了单层溶胶-凝胶 TiO₂ 薄膜在 380nm ~ 800nm 光谱范围内的厚度和光学常数。WANG^[6] 等人采用反射式椭偏仪用 Cauchy 模型较好地描述了溶胶-凝胶制备的 SiO₂ 和 ZrO₂ 薄膜在 300nm ~ 800nm 的光学性能。WANG^[7] 等人考虑膜层的缺陷和非均匀性问题, 建立精细的数学模型得到了 TiO₂ 薄膜更高精度的厚度和光学常数。国产自制的反射式椭偏仪测量的光谱范围窄, 无法覆盖近红外范围, 作者使用德国 SENTECH 生产的 SE850 反射式光谱型椭偏仪得了单层 TiO₂ 薄膜 300nm ~ 2500nm 的椭偏曲线, 用不同的模型对测得的厚度和光学常数进行了分析和比较。

作者简介: 唐帆斌(1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事光学薄膜材料的研究。

* 通讯联系人。E-mail: xiaojun@swun.cn

收稿日期: 2014-09-03; 收到修改稿日期: 2015-01-07

1 测量原理

根据椭圆偏振光谱反射光度法理论,偏振光以一定角度入射到薄膜样品时与样品发生相互作用,光的偏振态就会发生变化,椭圆偏振参量(ψ, Δ)通常用下式描述^[8]:

$$\rho = r_p/r_s = \tan\psi \cdot \exp(j\Delta) \quad (1)$$

式中, r_p 和 r_s 分别为在 p 分量和 s 分量的菲涅耳反射系数, ψ 为偏振角, Δ 为 p 光和 s 光的反射相位之差。

由测量原理知,从椭圆偏振仪直接得到的是椭圆偏振参量 ψ 和 Δ ,但所需要的是光学薄膜的厚度和光学常数(折射率 n 和消光系数 k)等物理量,(1)式是一个超越方程,无法得到解析表达式,一般通过曲线拟合的方法反演得到薄膜的厚度和光学常数。

Cauchy 指数模型适用于非金属透明材料光学常数的拟合^[9],折射率 $n(\lambda)$ 和消光系数 $k(\lambda)$ 的计算公式为:

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

$$k(\lambda) = D' \exp[E'(1.24/\lambda - F')] \quad (3)$$

式中, A', B', C', D', E' 和 F' 都为常数,表征了薄膜的折射率和消光系数的色散特性,也是光学常数反演计算的基本拟合变量; λ 是波长。

JELLISON 和 MODINE 于 1996 年提出了适用于低吸收介质材料和非晶材料色散关系的 Tauc-Lorentz 模型^[10](简称为 TL),是基于 Tauc 联合态密度和 Lorentz 振子模型的关系得到的。模型中薄膜的介电函数实部 ε_1 和虚部 ε_2 的表达式为:

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\tau \varepsilon_2(\tau)}{\tau^2 - E^2} d\tau \quad (4)$$

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{ACEE_0}{(E^2 - E_0^2) + C^2 E^2} \frac{(E - E_g)^2}{E^2}, (E > E_g) \\ 0, (E \leq E_g) \end{cases} \quad (5)$$

式中, P 为表示积分的柯西主值, τ 为时间, $\varepsilon_1(\infty)$ 为常数, E 为光子能量, E_0 为跃迁能量, E_g 为带隙能量, A 为振幅参量, C 为展宽参量。TL 模型需要拟合的参量有: $\varepsilon_1(\infty), E_0, E_g, A$ 和 C 。

对于拟合结果的评价包括两个方面:一是拟合的结果是否符合材料本身的特性;二是看均方差(mean square error, MSE)的大小。MSE 的表达式为:

$$E_{MSE} = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_{i,f} - \Psi_{i,m}}{\sigma_{\Psi_{i,m}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{i,f} - \Delta_{i,m}}{\sigma_{\Delta_{i,m}}} \right)^2 \right]} \quad (6)$$

式中, N 是测量次数; M 是模型中可变参量的个数; σ 是实验数据的测量误差。下标 f 和 m 分别表示拟合值

和测量值。由(7)式可知, E_{MSE} 越小就表示拟合模型与实际数据匹配越好。

2 实验与分析

2.1 薄膜制备

实验中采用日本光驰 OTFC-1300 光控自动真空镀膜机,在 K9 玻璃基底上沉积单层 TiO₂ 薄膜,单层薄膜模型简单易于分析。镀膜机的参量如下:监控波长为 700nm,采用光学极值法监控,监控光量信号走值为 19.99nm ~ 83.31nm ~ 20.05nm,沉积速率为 0.4nm/s,起始压强 1.9×10^{-2} Pa,终止压强 1.7×10^{-2} Pa,温度保持在 200℃。其中离子源参量如下:离子加速电压为 1000V,离子流为 900mA。

样品的椭圆偏振测量采用德国 SENTECH 生产的 SE850 宽谱反射式光谱型椭圆偏振仪,入射角为 70°,光谱测量范围为 300nm ~ 2500nm,得到 TiO₂ 的椭圆偏振宽谱曲线。

2.2 薄膜特性分析

使用 TFCalc 膜系设计软件,得到 700nm 的中心波长的单层 TiO₂ 薄膜的厚度为 120.77nm,作为椭圆偏振数据拟合的厚度初始值。

TiO₂ 为低吸收材料,首先采用适用于低吸收材料的 Cauchy 指数模型,记模型 I 为在 K9 玻璃基底上覆盖单层 TiO₂ 薄膜,物理模型如表 1 所示。

Table 1 Three kinds of physical models for TiO₂ film

		air
	air	rough
air	rough	TiO ₂
TiO ₂	TiO ₂	intermix
K9	K9	K9

薄膜厚度初值设为 120nm,对模型中其它参量进行拟合,拟合后得到的 $E_{MSE} = 8.7174$, Ψ 和 Δ 的拟合值与测量值存在较大差异, Ψ 和 Δ 拟合结果如图 1 所示。

基底表面粗糙度会在薄膜生长过程中使表面产生一层很薄的粗糙层,粗糙层的散射会影响薄膜的性能。在模型 I 的 TiO₂ 薄膜上引入描述表面粗糙层(为 50% (按厚度,下同)空气和 50% TiO₂ 空隙的复合体)的有效介质近似中的 Bruggeman 模型^[11],表面粗糙层的厚度拟合初值设为 3nm,记为模型 II,物理模型如表 1 中的第 2 列所示,可以得到的 E_{MSE} 显著减小为 6.3380,引入表面粗糙层是合理的,但是 E_{MSE} 的值还不够小, Cauchy 模型不能很好地描述 TiO₂ 薄膜的宽谱光学特性。

记模型 III 为在 K9 玻璃基底上覆盖单层 TiO₂ 薄

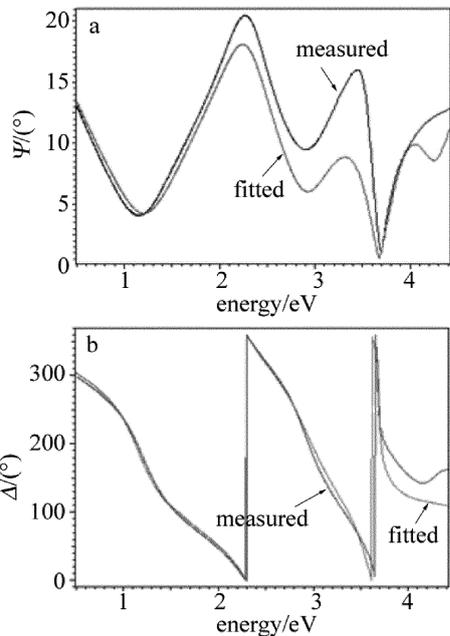


Fig. 1 Measured and fitted results of Ψ and Δ of model I

膜,选用1阶简谐振子的TL模型,薄膜厚度初值设为120nm,对模型中参量 $\epsilon_1(\infty)$, E_0 , E_g , A , C 进行拟合,得到的 E_{MSE} 进一步减小,色散模型与薄膜特性匹配很好。在单层 TiO_2 薄膜上引入表面粗糙层(记为模型IV),物理模型如表1中的第2列所示,厚度拟合初值设为3nm,拟合得到的 E_{MSE} 减小到1.0295,拟合结果非常可信。 Ψ 和 Δ 拟合结果如图2所示。

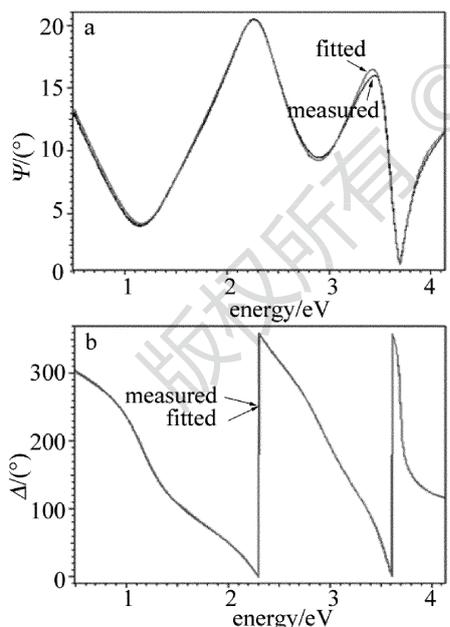


Fig. 2 Measured and fitted results of Ψ and Δ of model IV

在模型IV的基础上,考虑到K9玻璃基底界面的粗糙度会使 TiO_2 薄膜在沉积过程中产生薄膜-基底界面层(等效为50%的K9玻璃和50%的 TiO_2 薄膜),在基底和 TiO_2 薄膜间引入界面层,物理模型如表1中的第3列所示,记为模型V,拟合后的 $E_{MSE} = 1.0151$,和

模型IV的 E_{MSE} 相比差异不是很大,表明薄膜与基底界面之间的杂质和空隙很小,为了减小参量拟合时的关联,认为不存在界面层^[12]。

为了得到精度更高的光学常数和更小的 E_{MSE} 值,当TL模型增加到4阶的Lorentz简谐振子时(记为模型VI),拟合的 E_{MSE} 减小到0.5544。从图3可以看到, Ψ 和 Δ 的拟合曲线与实际测得曲线已经很接近了。同时得到薄膜的折射率随波长的变化曲线,如图4所示。

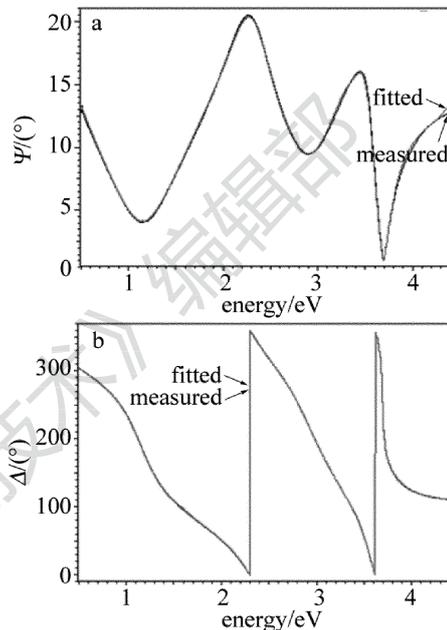


Fig. 3 Measured and fitted results of Ψ and Δ of model VI

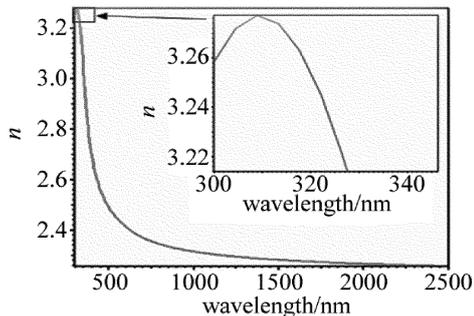


Fig. 4 Calculated refractive index

表2是上述6种模型拟合得到的各参量表。由表2可看出,模型IV比模型II的 E_{MSE} 值明显要小得多,从

Table 2 Fitted results of different models

	E_{MSE}	thickness /nm	refractive index at 632.8nm	extinction coefficient at 632.8nm
model I	8.7174	122.31	2.3593	0.02178
model II	6.3380	120.91	2.3621	0.01525
model III	3.9985	123.22	2.3696	0
model IV	1.0295	121.89	2.3806	0
model V	1.0151	122.38	2.3806	0
model VI	0.5544	120.97	2.3944	0.00694

图 4 中右边的折射率内嵌小图可以看出, 折射率在短波区出现了反常色散, 采用 Cauchy 指数模型拟合的结果不好, 表明 TL 模型比 Cauchy 指数模型更好地描述 TiO₂ 薄膜宽光谱椭圆偏曲线。模型 IV 与模型 III 相比, 引入了表面粗糙层的 E_{MSE} 显著减小, 折射率增大, 说明粗糙层对薄膜光学性质有显著的影响, 建立物理模型时不能忽略粗糙层的存在。模型 VI 相对于模型 IV, 加入了 Lorentz 简谐振子后, E_{MSE} 减小, Ψ 和 Δ 的拟合曲线和实际测量曲线的差异进一步缩小。从模型 III ~ 模型 VI, E_{MSE} 值单调减小, 得到的 TiO₂ 薄膜厚度和折射率精度越高。由图 4 可知, 在 400nm 处 TiO₂ 薄膜的折射率随波长的变化趋于平稳, 与参考文献[6]中所测的 TiO₂ 在可见光部分的光学常数测量值变化趋势一致。

3 结 论

作者采用不同的数学散模型对 OTFC-1300 光控自动真空镀膜机沉积在 K9 玻璃基底上的 TiO₂ 单层薄膜 300nm ~ 2500nm 光谱范围的椭圆偏参量进行了拟合和分析。模型“基底/TL 色散模型/表面粗糙层”可准确描述 TiO₂ 薄膜的宽谱光学特性。精确测量了 TiO₂ 薄膜的厚度, 获得了薄膜折射率的宽光谱特性曲线, 是进一步在膜系设计中用 TiO₂ 作为高折射率材料的基础。

参 考 文 献

[1] PAN Y Q, HANG L X, WU Z S, *et al.* Influence of ion beam post-treatment on surface roughness of TiO₂ thin films[J]. Chinese Journal

of Lasers, 2010, 37(4):1108-1113(in Chinese).
 [2] SHI J H. Analysis and designs of thin films used in infrared non-polarizing beam splitters[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2005: 21-23(in Chinese).
 [3] SHEN L, XIONG Sh M, LIU H X, *et al.* Preparation narrow-band pass filter by dual-ion beams sputtering deposition[J]. Optical Instruments, 2004, 26(2): 87-90(in Chinese).
 [4] LEI J H, DUAN H, XING P F, *et al.* Design of soft X-ray multilayer for familiar spacing layer material[J]. Laser Technology, 2011, 35(3): 415-417(in Chinese).
 [5] WANG X D, SHEN J, WANG Sh Zh, *et al.* Optical constants of sol-gel derived TiO₂ films characterized by spectroscopic ellipsometry[J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(11): 8027-8032(in Chinese).
 [6] WANG B Y, YUAN X D, JIANG X D, *et al.* The optical properties of SiO₂ and ZrO₂ films investigated by spectroscopic ellipsometry[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2008, 30(6):747-750(in Chinese).
 [7] WANG Q, SHEN H, WANG W. Ellipsometry by simulated annealing algorithm[J]. Acta Photonica Sinica, 2008, 37(2):63-65(in Chinese).
 [8] AZZAM R M A, BASHARA N M. Ellipsometry and polarized light[M]. Beijing: Science Press, 1986: 103-113(in Chinese).
 [9] SYNOWICHI R A. Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants[J]. Thin Solid films, 1998, 313(1/2): 394-397.
 [10] JELLISON G E, Jr, MODINE F A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region[J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(3): 371-373.
 [11] BRUGGEMAN D A G. The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. I. The dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances[J]. Annals of Physics, 1935, 24(5):639-791.
 [12] HU R. Optical thin film refractive index and thickness testing technology and research[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004:16-17(in Chinese).