

文章编号: 1001-3806(2022)02-0288-05

基于原位共角椭偏与反射谱的 TiO₂ 薄膜光学常数分析

孙晓娟, 韩培高*, 隽方莹, 郝殿中
(曲阜师范大学 物理工程学院 物理系, 曲阜 273165)

摘要: 为了分析溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 薄膜的光学常数, 采用旋涂法制备了多层 TiO₂ 薄膜, 利用扫描电镜对表面形貌进行了分析, 利用椭圆偏振光谱对薄膜的折射率色散和孔隙率进行了拟合分析, 并利用原位共角反射光谱对拟合结果进行了验证, 得到了 TiO₂ 薄膜厚度、孔隙率和折射率色散曲线。结果表明, TiO₂ 薄膜厚度与旋涂层数成线性关系, 薄膜孔隙率约为 15% 且与旋涂层数无关, New Amorphous 色散模型可以较好地拟合溶胶-凝胶旋涂方法制备的 TiO₂ 薄膜在 1.55eV ~ 4.00eV 波段的椭偏光谱。该研究为溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 薄膜的光学常数测量提供了参考。

关键词: 光谱学; 光学常数; 椭圆偏振光谱; 二氧化钛薄膜

中图分类号: O484.5 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2022.02.022

Analysis of optical constants of TiO₂ thin film based on in-situ common angle ellipsometry and reflection

SUN Xiaojuan, HAN Peigao, JUAN Fangying, HAO Dianzhong

(Department of Physics, College of Physical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract: In order to analyze the optical constants of the TiO₂ thin film prepared by the sol-gel method, multi-layer TiO₂ thin films were prepared by spin-coating, and the surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy. The refractive index dispersion and porosity of the film were analyzed by ellipsometry. The fitting analysis was carried out, and the fitting results were verified by in-situ common-angle reflectance spectroscopy. The TiO₂ thin film thickness, porosity, and refractive index dispersion curves were then obtained. The results show that the thickness of the TiO₂ thin film has a linear relationship with the number of spin coatings. The porosity of the film is about 15% and has nothing to do with the number of spin coatings. The New Amorphous dispersion model can fit the ellipsometric spectrum of TiO₂ thin film prepared by the sol-gel spin coating method in the 1.55eV ~ 4.00eV band. This study provides a reference for the measurement of the optical constants of the TiO₂ thin film prepared by the sol-gel method.

Key words: spectroscopy; optical constants; spectroscopic ellipsometry; TiO₂ thin film

引言

近年来, TiO₂ 以其高催化性、高稳定性、强氧化性以及强紫外线吸收能力, 且无毒无害、无刺激性、低成本和不会造成二次污染等优点, 被广泛应用于废水处理、自清洁、空气净化、太阳能、光电转化、光催化、防晒护肤等众多领域^[1]。同时, 因 TiO₂ 较大的带隙、较高的折射率, 又是常用的可见和红外介质膜镀膜材料^[2-5]。TiO₂ 薄膜的制备方法包含电子束蒸发法、溶

胶-凝胶法、浸渍提拉法、气相合成法、平面磁控溅射法、分散法等^[4-10]。其中溶胶-凝胶法具有操作简单、成本低、制作周期短、适合大面积镀膜等优点^[4,6-7], 但相较于原子层沉积、电子束蒸发、磁控溅射等方法制备的较致密 TiO₂ 薄膜, 溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 薄膜通常存在一定的孔隙率, 且孔隙率、折射率等受溶胶-凝胶制备方法中前驱体选择、温度、旋涂速率等多种因素的影响, 因而不同的制备条件得到的 TiO₂ 薄膜通常具有不同的孔隙率、折射率色散等光学特性^[7,9], 影响薄膜的反射、透射等性能。因此, 对溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 薄膜光学常数的检测分析具有重要意义。

目前, 测量薄膜光学常数的方法有椭偏测量法、干涉法、光度法和棱镜耦合法等^[7]。其中, 椭偏法测量具有对样品无破坏性、灵敏度高、精度高、对环境的非

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11104160)

作者简介: 孙晓娟(1996-), 女, 硕士研究生, 现主要从事椭圆偏振光谱技术的研究。

* 通讯联系人。E-mail: pghan@foxmail.com

收稿日期: 2021-01-18; 收到修改稿日期: 2021-03-30

苛刻性等优点,逐渐成为薄膜光学常数测量的一种重要手段,为薄膜和光电器件结构与性能调控提供了有力的基础光学数据和理论指导^[11-16]。在椭偏光谱分析中,薄膜的色散模型选择非常重要,对 TiO₂ 薄膜的椭偏分析通常采用 Cauchy 色散模型^[1],关于 New Amorphous 色散模型应用于溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 薄膜椭偏光谱分析的研究较少,本文中介绍利用 New Amorphous 模型在 1.55eV ~ 4.00eV 波段对溶胶-凝胶法制备的不同厚度 TiO₂ 薄膜椭偏光谱的拟合分析,研究了薄膜折射率色散、孔隙率及厚度随旋涂层数的变化关系。薄膜光学常数的椭偏光谱拟合测量方法是一种间接测量方法,除薄膜色散模型的选择之外,对拟合结果的验证也是椭偏法的重要内容。作者提出了原位共角椭偏与反射谱的测量方法,通过原位测量反射谱与椭偏拟合结果反演理论反射谱的对比,对椭偏拟合结果进行验证,为微区、非均匀薄膜情况下光学常数的椭偏测量与验证提供了参考。

1 实验

1.1 样品制备

以正丁醇和二异丙基钛酸酯配置溶胶。将 10mL 正丁醇(质量分数为 0.998)和 0.75mL 的二异丙基钛酸酯(质量分数为 0.75)混合,搅拌均匀后得到 TiO₂ 溶胶,将制备好的溶胶在室温下老化 24h 以备用。在清洁的环境下,用匀胶机在清洁的单晶硅基片上镀膜,采用多步旋涂法制备 TiO₂ 薄膜,分步旋涂转速分别为 700r/min 和 4000r/min,旋涂时间分别为 5s 和 25s,每次旋涂结束后立即将样品放在 120℃ 的加热板上加热 10min,待样品冷却至室温后重复上述操作,制备不同旋涂层数的薄膜,涂完最后一层膜以后,将样品放入 200℃ 的烘干箱中干燥 30min,然后放入 500℃ 的马弗炉里加热 30min,得到最终样品。本实验中针对旋涂层数为 1 层 ~ 6 层的样品进行研究,对应样品分别用 d₁ ~ d₆ 表示。

1.2 样品测试

采用热场发射扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM) (Sigma 500, ZEISS)对 TiO₂ 薄膜表面形貌进行观察。使用椭圆偏振光谱仪(UVISEL 型)测量薄膜的椭偏光谱,光源为 150W 氙灯,实验中选取测量的波段为 1.55eV ~ 4.00eV,入射角为 70°,起偏棱镜方位为 45°,光弹调制器光轴方位为 0°,调制频率为 50kHz,检偏器方位为 45°。利用椭偏光谱仪,在相同的 70°入射角度下,原位测量样品的反射光谱,参考片

为单晶硅片。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

通过对样品薄膜表面的 SEM 测量,发现 d₁ ~ d₆ 样品的 TiO₂ 薄膜表面形貌基本相同,即旋涂薄膜表面形貌基本不受旋涂层数影响。图 1 是 d₃ 样品的 SEM 表面形貌图。从图 1 中可以看出,薄膜表面较均匀的分布着溶胶-凝胶方法制备的薄膜中常见的孔隙,薄膜表面整体比较平整,在薄膜表面观察不到明显的裂纹存在。

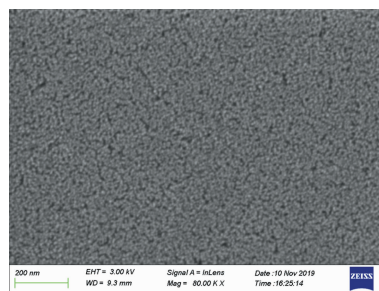


Fig. 1 SEM image of TiO₂ thin films surface

2.2 TiO₂ 薄膜的椭偏光谱分析

椭偏光谱测量技术作为一种灵敏的、非接触、无损测量技术,通过测量偏振光经过样品反射或透射后偏振态的改变得到椭偏光谱,然后根据样品结构建立结构模型,对结构模型中的材料选择合适的色散模型,对椭偏光谱进行拟合分析,来获取样品的光学参量,是一种间接测量技术。在通常的反射测量情况下,椭偏参量 ρ 定义如下^[17-18]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \exp(i\Delta) \quad (1)$$

式中, r_p 和 r_s 分别代表 p 光和 s 光的振幅反射系数; $\tan\Psi$ 是振幅反射系数比的模, $\Psi \in [0^\circ, 90^\circ]$; Δ 是振幅反射系数比的幅角, $\Delta \in [0^\circ, 360^\circ]$ 。UVISEL 型椭偏光谱仪光路元件的设置顺序为氙灯光源、起偏器、样品、光弹调制器、检偏器、单色仪,在起偏器、光弹调制器、检偏器相对入射平面的方位分别为 45°, 0°, 45° 的设置情况下,椭偏光谱中间参量 I_s, I_c 分别为:

$$I_s = \sin(2\Psi) \sin\Delta \quad (2)$$

$$I_c = \sin(2\Psi) \cos\Delta \quad (3)$$

椭偏参量 Ψ 和 Δ 由 I_s 和 I_c 算得出,因此 Ψ, Δ 为间接参量,非直接测量参量,同时受限于 $\sin(2\Psi)$ 在 Ψ 接近 45° 时随 Ψ 变化不明显,计算误差较大,以及数值上关于 45° 的镜像效应,在椭偏光谱拟合分析中通常

采用对 I_s, I_c 色散曲线进行拟合的方法,而不是对 Ψ, Δ 色散曲线进行直接拟合计算。

采用起偏器、光弹调制器、检偏器相对入射平面的方位分别为 $45^\circ, 0^\circ, 45^\circ$ 的设置,在 70° 入射角下,分别测量了 $d_1 \sim d_6$ 样品在 $1.55\text{eV} \sim 4.00\text{eV}$ 区间的椭圆偏反射光谱。

考虑到 TiO_2 薄膜含有一定的孔隙率,且 SEM 观察到的薄膜表面形貌基本不受旋涂层数影响,建立了如图 2 所示的样品结构模型,用来对样品的椭圆偏光谱进行拟合分析。在材料色散模型选择中,单晶硅、 SiO_2 天然氧化层均为常规标准材料,采用标准参考文件,环境空气取折射率 $n=1$,空气消光系数 $k=0$ 。 TiO_2 层的色散模型采用 New Amorphous 色散模型,该色散模型是由 Fourouchi & Bloomer 的 Amorphous 模型发展来的^[18],该色散模型可以看作是带带隙之上的单振子模型,带隙之下消光系数 $k=0$,视为无吸收,折射率 n 和消光系数 k 可以分别表示为:

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B(\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad (4)$$

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, & (\omega > \omega_g) \\ 0, & (\omega \leq \omega_g) \end{cases} \quad (5)$$

$$B = \frac{f_j}{\Gamma_j} [\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2] \quad (6)$$

$$C = 2f_j\Gamma_j(\omega_j - \omega_g) \quad (7)$$

式中, n_∞ 为长波折射率, ω_g 为带隙能量, ω_j 为最大吸收能量, f_j 为振子强度, Γ_j 为展宽因子。



Fig. 2 Model of film structure with voids for ellipsometry fitting

图 3a、图 3b 分别是对 $d_1 \sim d_6$ 样品椭圆偏光谱 I_s, I_c 色散曲线的测量和拟合结果。可以看出,在 $1.55\text{eV} \sim 4.00\text{eV}$ 波段内,拟合得到的 I_s 与 I_c 色散曲线与实测曲线均吻合较好。

表 1 为拟合得到的不同旋涂层数的 TiO_2 薄膜的厚度和孔隙率结果。可以看出,在实验采用的旋涂参量下, TiO_2 薄膜每层旋涂的厚度约为 8.9nm ,旋涂层数的增加与薄膜厚度的增加成较好的线性关系,因此可以在一定程度上通过控制旋涂层数实现对薄膜厚度

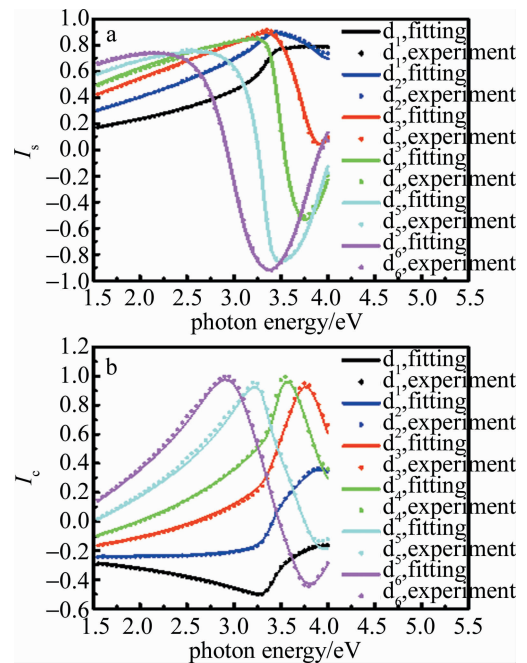


Fig. 3 Results of elliptic polarization measurement and fitting of TiO_2 thin films with different spin coating layers

a—measurement and fitting results of I_s dispersion curve of ellipsometric spectrum b—measurement and fitting results of I_c dispersion curve of ellipsometric spectrum

Table 1 Thickness and porosity of TiO_2 thin films with different spin coating layers

sample	thickness/nm	$\text{TiO}_2/\%$	void/%
d_1	8.88	84.2	15.8
d_2	17.50	84.8	15.2
d_3	27.08	84.7	15.3
d_4	36.06	84.4	15.6
d_5	44.26	84.1	15.9
d_6	53.58	84.2	15.8

的控制。同时可以看到,薄膜的孔隙率均为 $15\% \sim 16\%$,即薄膜孔隙率基本不随旋涂层数变化,这与 SEM 观察到的不同旋涂层数样品表面形貌基本相同是一致的。

椭圆偏光谱拟合得到的 TiO_2 薄膜 New Amorphous 色散模型中参数值如表 2 所示。

Table 2 Fitted parameter values of new amorphous dispersion model

parameter	value
n_∞	1.9417520 ± 0.2259548
ω_g/eV	3.1120360 ± 0.0452856
f_j/eV	0.2010251 ± 0.0538058
ω_j/eV	4.1955300 ± 0.0326773
Γ_j/eV	0.4761398 ± 0.0235010

拟合得到的 TiO_2 薄膜的带隙 $\omega_g \approx 3.1\text{eV}$,这一参量跟参考文献[19]和参考文献[20]中 TiO_2 薄膜的带

隙 $\omega_g \approx 2.9\text{eV} \sim 3.2\text{eV}$ 相吻合。

将表2中所得的参量代入 New Amorphous 色散模型中,得到 TiO₂ 薄膜的折射率 n 和消光系数 k 色散曲线,如图4所示。

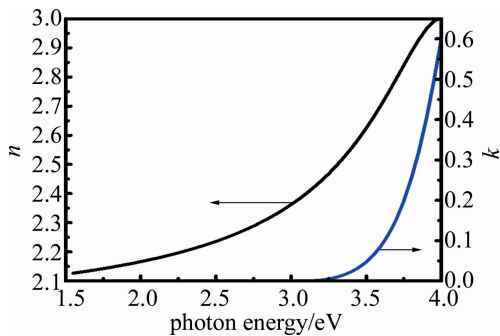


Fig. 4 Refractive index n and extinction coefficient k dispersion curves of TiO₂ thin films

由图4可见,在 1.55eV ~ 4.00eV 波段内, TiO₂ 薄膜的折射率处于 2.1 ~ 3.0 之间,薄膜对于 3.1eV 以下波段消光系数 $k = 0$,是无吸收的。

2.3 光学常数的反演

椭偏光谱作为一种薄膜光学常数的间接测量方法,对拟合结果可靠性有必要进行验证。由椭偏光谱拟合得到的折射率色散及薄膜厚度等光学常数结果,通过计算可以反演得到样品的理论反射光谱,将理论反射光谱与实测反射光谱进行比较,两者的符合程度是检验椭偏光谱拟合结果可靠性的便捷方法之一。

在椭偏光谱测试中,起偏器方位 45°、光弹调制器方位 0°、检偏器方位 45°,由琼斯矩阵分析可知,探测器得到的直流信号与入射光强、样品反射率成正比。实验中以单晶硅片为参考基片,与椭偏光谱测量共角度 70°下,原位测量了样品相对单晶硅的反射光谱 R_r ,得到了样品实际反射率色散曲线 R_r ,换算过程中单晶硅片理论反射率 R_{Si} 的计算采用了单晶硅理论复折射率色散值并考虑了单晶硅表面天然氧化层的影响。

图5为根据椭偏光谱拟合所得光学常数通过薄膜

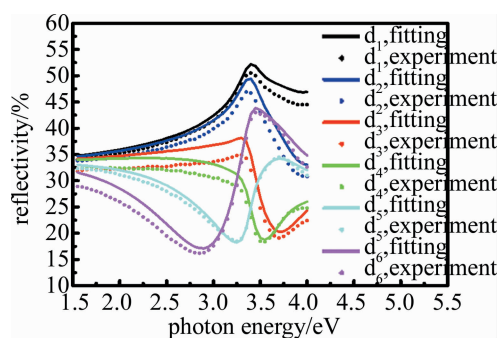


Fig. 5 Comparison of reflectivity fitting value and measurement value of TiO₂ thin film with different thickness

干涉理论计算反演得到反射谱与原位共角实测反射谱的对比。从图中可以看到,不同厚度样品的理论反射率曲线与实测反射率曲线在峰位、形状上总体吻合均较好,表明对椭偏光谱拟合的结果是可靠的。同时注意到,反演得到的反射率曲线与实测反射率曲线在强度值上最大有 3% 左右的偏差,可以认为这是由薄膜表面及内部孔隙界面散射所致,同时表面微尘散射和氙灯光源强度的稳定性也会影响反射率测量值的大小。

3 结论

利用 New Amorphous 色散模型对溶胶-凝胶 TiO₂ 薄膜 1.55eV ~ 4.00eV 波段的椭偏光谱进行了拟合,得到了 TiO₂ 薄膜的带隙、复折射率和色散, TiO₂ 薄膜厚度与旋涂层数成正比,每层的旋涂厚度约为 8.9nm,可以通过旋涂层数控制薄膜厚度,薄膜孔隙率约为 15% ~ 16%,且随旋涂层数变化不明显。利用原位共角反射光谱对椭偏光谱拟合结果进行了验证。

参考文献

- [1] WANG X D, SHEN J, WANG Sh Zh, *et al.* Optical constants of sol-gel TiO₂ thin films by spectroscopic ellipsometry[J]. *Journal of Physics*, 2009, 58(11): 8027-8032(in Chinese).
- [2] XU X Zh, TU J L, SUN X Y, *et al.* Effect of Ag doping on microstructure, optical properties and photocatalytic properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method[J]. *Progress of Solid State Electronics*, 2020, 40(3): 205-210(in Chinese).
- [3] SHENG Y G, XU Y, ZHANG L, *et al.* Preparation of high refractive index TiO₂ thin films by sol-gel method[J]. *Intense Laser and Particle Beam*, 2008, 20(1): 75-78(in Chinese).
- [4] CHEN Y, SHE Q M, WU A L, *et al.* Comparative study on properties of TiO₂ thin films prepared by atomic layer deposition and magnetron sputtering[J]. *Acta Intraocular Lens*, 2016, 45(6): 1555-1559(in Chinese).
- [5] SALEEM M R, HONKANEN S. Temperature induced changes in optical properties of thin film TiO₂-Al₂O₃ bi-layer structures grown by atomic layer deposition[J]. *Proceedings of the SPIE*, 2016, 9749: 974900.
- [6] ZHOU Q G. Preparation and optical properties of TiO₂ thin films by sol-gel method[J]. *World Nonferrous Metals*, 2018(22): 210-211(in Chinese).
- [7] SONAWANE R S, HEGDE S G, DONGARE M K. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2003, 77(3): 744-750.
- [8] WATANABE T, NAKAJIMA A, WANG R, *et al.* Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 351(12): 260-263.
- [9] MIAO L F, BAO Zh H. Factors affecting the preparation of TiO₂ thin films by sol-gel method and the ways to modify them[J]. *Foshan Ceramics*, 2015, 25(12): 22-25(in Chinese).
- [10] TANG F B, XIAO J, MA Z. Study on wide spectrum characteristics

- of TiO₂ thin films by spectroscopic ellipsometry[J]. *Laser Technology*, 2015, 39(6): 776-779(in Chinese).
- [11] SUN Y, WANG H. Analysis of glass surface modification by ion beam based on spectroscopic ellipsometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(10): 3388-3393(in Chinese).
- [12] CAO Ch B, CAI Q, SONG X P, *et al.* Spectroscopic modeling and resolution of ultra thin Ag films by spectroscopic ellipsometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(5): 995-998(in Chinese).
- [13] CHEN X G, LIU Sh Y, ZHANG Ch W, *et al.* Accurate measurement of nanoimprint template and photoresist grating structure based on Mueller matrix ellipsometer[J]. *Journal of Physics*, 2014, 63(18): 152-163(in Chinese).
- [14] GU H, SONG B, FANG M, *et al.* Layer-dependent dielectric and optical properties of centimeter-scale 2D WSe₂: Evolution from a single layer to few layers[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(47): 22762-22771.
- [15] YA J, YANG N N. Preparation and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method[J]. *Functional Materials*, 2015, 46(13): 13014-13017(in Chinese).
- [16] CHANDA A, JOSHI S R, AKSHAY V R, *et al.* Structural and optical properties of multilayered un-doped and cobalt doped TiO₂ thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 536: 147830.
- [17] YANG X W, WANG M Q, WANG J W. Determination of optical constants of TiO₂ thin films by ellipsometry[J]. *Journal of Yunnan Teachers College*, 2011, 31(3): 73-75(in Chinese).
- [18] HINRICHS K, EICHHORN K J. Ellipsometry of functional organic surfaces and films[M/OL]. [2021-03-22]. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75377-5>.
- [19] SHI L Q, ZHAO X C, LIU Ch X, *et al.* First principles calculation of electronic structure and optical properties of S-Pt doped anatase TiO₂[J]. *Journal of Yili Normal University (Natural Science Edition)*, 2020, 14(3): 29-34(in Chinese).
- [20] GU G R, LI Y A, TAO Y Ch, *et al.* Structure and photoelectric properties of TiO₂ thin films[J]. *Journal of Light Scattering*, 2003, 15(1): 38-41(in Chinese).