

SiO<sub>2</sub> 薄膜红外波段介电常数谱的高斯振子模型研究

刘华松 杨霄 王利栓 姜承慧 刘丹丹 季一勤 张锋 陈德应

Gaussian oscillator model of the dielectric constant of SiO<sub>2</sub> thin film in infrared range

Liu Hua-Song Yang Xiao Wang Li-Shuan Jiang Cheng-Hui Liu Dan-Dan Ji Yi-Qin Zhang Feng  
Chen De-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 054211 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.054211

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.054211>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锗在吸收边附近的压力-折射率系数

Pressure dependence of refractive index of Ge near the absorption edge

物理学报.2016, 65(16): 167801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.167801>

平面环形谐振腔微光学陀螺结构设计与优化

Design and optimization of integrated micro optical gyroscope based on a planar ring resonator

物理学报.2015, 64(10): 107802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107802>

激光二极管抽运氦气冷却钕玻璃叠片激光放大器热致波前畸变和应力双折射的数值模拟和实验研究

Theoretical and experimental investigations on wavefront distortion and thermal-stress induced birefringence in a laser diode pumped helium gas-cooled multislabs Nd:glass laser amplifier

物理学报.2015, 64(8): 087801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087801>

多孔金属薄膜阻尼减振微观机理研究

Micro-mechanism of damping vibration attenuation on porous metal coating

物理学报.2015, 64(14): 146801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.146801>

铈镁交替掺杂 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 薄膜高调谐性能

High tunable dielectric properties of Ce and Mg alternately doped Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> films

物理学报.2016, 65(14): 147701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.147701>

# SiO<sub>2</sub> 薄膜红外波段介电常数谱的高斯振子模型研究\*

刘华松<sup>1)2)</sup> 杨霄<sup>1)</sup> 王利栓<sup>1)2)</sup> 姜承慧<sup>1)</sup> 刘丹丹<sup>1)</sup>  
季一勤<sup>1)2)†</sup> 张锋<sup>1)</sup> 陈德应<sup>2)</sup>

1) (中国航天科工飞航技术研究院, 天津航技术物理研究所, 天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300308)

2) (哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 可调谐激光技术国防科技重点实验室, 哈尔滨 150080)

(2016年8月10日收到; 2016年12月5日收到修改稿)

在无定形 SiO<sub>2</sub> 非晶材料红外波段反常色散区介电常数研究中, 复合高斯振子模型是介电常数重要的色散模型之一, 复合振子中振子的数量和物理意义是重要的研究内容. 基于化学计量学中的因子分析技术, 提出将 SiO<sub>2</sub> 薄膜特征振动峰的数量等效为化学组分的振子数量的方法. 采用离子束溅射沉积方法制备了厚度分别为 100, 200, ..., 800 nm 的 8 种 SiO<sub>2</sub> 薄膜样品, 以这 8 个样品的红外光谱透射率作为光谱矩阵元素. 通过因子分析技术确定了 400—4000 cm<sup>-1</sup> 波数范围内高斯振子数量为 9 个, 使 SiO<sub>2</sub> 薄膜的介电常数反演计算结果具有明确的物理意义. 通过对 3000—4000 cm<sup>-1</sup> 波数范围内介电常数的分析, 确定了薄膜中具有明显的含水 (或羟基) 化学缺陷, 并且这种缺陷影响到整个红外波段内的介电常数.

**关键词:** SiO<sub>2</sub> 薄膜, 因子分析, 高斯振子模型, 红外波段介电常数

**PACS:** 78.20.-e, 68.60.-p, 77.55.-g

**DOI:** 10.7498/aps.66.054211

## 1 引言

SiO<sub>2</sub> 薄膜是光学薄膜领域内最重要的低折射率材料之一, 具有低吸收、低散射、高热稳定性和耐腐蚀等特性, 广泛应用于各类光学多层膜的设计和制备, 如减反膜、高反膜、分光膜和滤光膜等. SiO<sub>2</sub> 薄膜的制备方法有热蒸发、离子辅助、离子束溅射、磁控溅射、溶胶-凝胶、等离子体增强化学气相沉积法、原子层沉积和热氧化等<sup>[1,2]</sup>. SiO<sub>2</sub> 薄膜的介电常数是光学多层膜设计的关键特性, 由于不同工艺所制备的 SiO<sub>2</sub> 薄膜具有不同的介电常数, 因此介电常数的测量是 SiO<sub>2</sub> 薄膜特性表征的重要工作之一.

获得 SiO<sub>2</sub> 薄膜介电常数的常用方法是基于测试光谱的反演计算, 即通过测量得到薄膜的红外光

谱透射率或椭圆偏振光谱, 使用介电常数色散模型对薄膜的光谱进行反演计算<sup>[3]</sup>, 经典振子模型是介电常数在红外区域重要的色散物理模型. SiO<sub>2</sub> 薄膜原子之间存在化学键振动或杂质, 在红外波段 (400—4000 cm<sup>-1</sup>) 出现具有一定物理意义的特征振动峰<sup>[4-9]</sup>. 在无定形随机网络结构的 SiO<sub>2</sub> 玻璃研究中, Meneses 等<sup>[10]</sup> 提出了复合高斯振子介电常数色散模型, 成功用于 SiO<sub>2</sub> 玻璃红外波段介电常数的精确表征. SiO<sub>2</sub> 材料在 400—1500 cm<sup>-1</sup> 之间存在多个相近独立共振峰的叠加现象, 每个振动峰均有一定的物理意义. 因此如何精确确定复合共振峰内的独立振子数量是介电常数模型建立的关键.

本文采用离子束溅射沉积技术, 在 Si 基底上制备了 8 种不同厚度的 SiO<sub>2</sub> 薄膜样品 (厚度范围为

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61405145, 61235011)、天津市自然科学基金 (批准号: 15JCZDJC31900) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2014M560104, 2015T80115) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [ji\\_yiqin@yahoo.com](mailto:ji_yiqin@yahoo.com)

100—800 nm), 使用傅里叶变换光谱仪测试了这8种样品的红外光谱透射率, 基于化学组分分子分析方法, 精确确定了400—4000  $\text{cm}^{-1}$  波段范围内  $\text{SiO}_2$  薄膜介电常数模型中的振子数量, 并通过光谱透射率的反演计算方法获得了  $\text{SiO}_2$  薄膜在该波段内的介电常数.

## 2 基本理论

薄膜介电常数的主要测量方法有椭圆偏振光谱法和透射/反射光谱法等<sup>[3]</sup>. Meneses等<sup>[10]</sup>在研究无定形玻璃的红外介电常数时, 提出了介电常数虚部的高斯线型方程, 基于复合高斯振子模型成功表征了玻璃在红外波段的介电常数. 第  $j$  个振子的介电常数虚部  $\epsilon_j''(\omega)$  用高斯线型函数表示为

$$\epsilon_j''(\omega) = \frac{A_j}{\gamma_j} \left\{ \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{\omega - \omega_j}{\gamma_j} \right)^2 \right] - \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{\omega + \omega_j}{\gamma_j} \right)^2 \right] \right\}, \quad (1)$$

式中  $\omega$  为光频率,  $A_j$ ,  $\gamma_j$  和  $\omega_j$  分别为第  $j$  个振子的强度、线宽和振动频率, 在后续讨论中所有涉及频率和阻尼系数变量的单位都为  $\text{cm}^{-1}$ . 由  $m$  个振子组成的介电常数虚部为

$$\epsilon''(\omega) = \sum_{j=1}^m \frac{A_j}{\gamma_j} \left\{ \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{\omega - \omega_j}{\gamma_j} \right)^2 \right] - \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{\omega + \omega_j}{\gamma_j} \right)^2 \right] \right\}, \quad (2)$$

根据 Kramers-Kronig 变换原理, 从 (2) 式中获得介电常数实部  $\epsilon'(\omega)$  为

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3)$$

式中  $P$  为主值积分,  $\epsilon_\infty$  为高频介电常数,  $\omega'$  为光频率变量. 由 (1)—(3) 式可知, 由  $A_j$ ,  $\gamma_j$ ,  $\omega_j$ ,  $m$  和  $\epsilon_\infty$  惟一确定了光谱的介电常数. 因此, 最重要的研究工作是如何确定振子数量  $m$ , 其他的参数通过光谱反演计算的方法得到<sup>[11,12]</sup>, 整个反演过程的最终拟合变量分别为  $A_j$ ,  $\gamma_j$ ,  $\omega_j$ ,  $\epsilon_\infty$ .

## 3 实验和测量

薄膜样品基底使用超光滑表面的硅片(表面粗糙度约为0.5 nm, 尺寸为  $\Phi 40 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ ). 采用离子束溅射沉积方法制备8种不同厚度的

$\text{SiO}_2$  薄膜样品, 具体工艺参数如下: 本底真空度为  $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ , 离子束溅射沉积采用高纯石英靶材(纯度大于99.99%), 离子束电压为1250 V, 离子束电流为550 mA, 氧气流量为35 sccm (L/min, 标准状态), 沉积厚度分别为100, 200,  $\dots$ , 800 nm. 利用 PerkinElmer 公司傅里叶光谱仪分别测量这8种厚度的  $\text{SiO}_2$  薄膜红外光谱, 波数间隔为  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , 波数范围为400—4000  $\text{cm}^{-1}$ , 红外光谱透射率和吸光度曲线分别如图1和图2所示.

将薄膜红外吸收光谱按物理意义分为三个区间: 第一区间的波数范围为400—900  $\text{cm}^{-1}$ , 此区间反映了 Si—O—Si 的面内摇摆和对称伸缩振动特征; 第二区间的波数范围为900—1500  $\text{cm}^{-1}$ , 此区间反映了 Si—O—Si 的非对称伸缩振动特性; 第三区间的波数范围为3000—4000  $\text{cm}^{-1}$ , 此区间反映了  $\text{SiO}_2$  薄膜内  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$  基团的振动特性. 从图2可以看出吸光度光谱的线型为非理想的高斯线型, 此吸收峰必为多个独立吸收峰叠加而成. 在600—630  $\text{cm}^{-1}$  之间的吸收峰为基底原子 Si 振动, 对  $\text{SiO}_2$  薄膜的分析中不考虑此吸收峰.

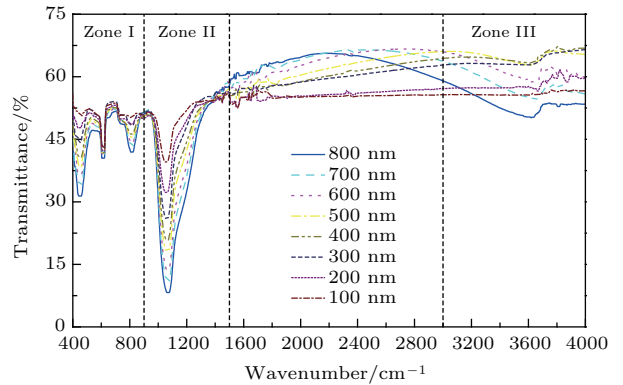


图1 (网刊彩色)  $\text{SiO}_2$  薄膜透射率曲线

Fig. 1. (color online) Transmittance of the  $\text{SiO}_2$  thin film.

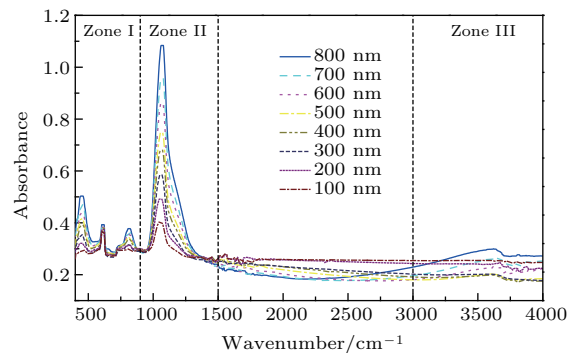


图2 (网刊彩色)  $\text{SiO}_2$  薄膜吸光度曲线

Fig. 2. (color online) Absorbance of the  $\text{SiO}_2$  thin film.

### 4 振子数量的确定

因子分析是化学计量学领域内的一种多元统计分析方法, 在分析化学及整个化学领域内有着广泛的应用. 该方法的基本原理是通过对纯化合物的混合物红外光谱矩阵进行解析, 获得混合物中各纯化合物组分的光谱和化合物组分的相对浓度<sup>[13,14]</sup>. 将介电常数中的复合振子等效为混合物, 而独立的振子则为混合物中的组分, 通过改变膜层厚度来改变混合物吸光度. 将  $a$  个波数下的  $n$  条光谱数据 ( $n$  条光谱保证混合物成分相同而强度不同) 记为如下光谱矩阵:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{a1} & A_{a2} & \cdots & A_{an} \end{bmatrix}. \quad (4)$$

矩阵元素下标  $1, 2, \dots, n$  代表不同厚度的薄膜;  $1, 2, \dots, a$  代表不同的光波长. 测量的  $\text{SiO}_2$  光谱波数范围为  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , 波数间隔为  $0.1\text{ cm}^{-1}$ , 则  $a = 36001, n = 8$ . 光谱矩阵  $\mathbf{A}$  的秩可以通过  $\mathbf{A}$  的协方差矩阵  $\mathbf{B}$  得到:

$$\mathbf{B} = \mathbf{S}'\mathbf{S}, \quad (5)$$

式中矩阵  $\mathbf{B}$  为  $n \times n$  阶的方阵, 矩阵  $\mathbf{S}'$  为矩阵  $\mathbf{S}$  的转置矩阵, 由于矩阵  $\mathbf{B}$  和矩阵  $\mathbf{S}$  的秩相同, 利用线性代数求出  $\mathbf{B}$  的特征值矩阵为

$$\mathbf{L}'\mathbf{B}\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & & \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_n \end{bmatrix}, \quad (6)$$

对角线矩阵中对角线上的元素  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  为矩阵  $\mathbf{B}$  的特征值, 对角线外元素全部为零, 特征值不为零的个数就是复合高斯振子的独立振子数  $m$ . 实际上, 矩阵  $\mathbf{B}$  的特征值不可能有完全等于零的数, 只能近似于零, 通过引入真实误差函数 ( $f_{\text{RE}}$ ) 和指数误差函数 ( $f_{\text{IND}}$ ) 的方法<sup>[15]</sup>, 确定近似非零本征值数量.

$f_{\text{RE}}$  的表达式为

$$f_{\text{RE}}(k) = \left[ \sum_{i=k+1}^n \frac{\lambda_i}{a(n-k)} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

式中  $k$  为正整数, 当特征值  $\lambda$  大于  $f_{\text{RE}}$  值即为非零本征值, 此时对应的  $k$  值则为独立高斯振子数  $m$ .  $f_{\text{IND}}$  的表达式为

$$f_{\text{IND}}(k) = \left[ \sum_{i=k+1}^n \frac{\lambda_i}{a(n-k)^5} \right]^{1/2}. \quad (8)$$

当  $f_{\text{IND}}$  由大到最小再由最小到最大, 在转折点处对应的  $k$  值即为独立高斯振子数  $m$ .

对图 2 中  $\text{SiO}_2$  薄膜红外吸光度光谱的三个区域分别进行光谱矩阵因子分析. 表 1 给出了三个区域内光谱矩阵的  $\lambda, f_{\text{RE}}$  和  $f_{\text{IND}}$ . 根据上述高斯

表 1 不同物理厚度下  $\text{SiO}_2$  薄膜吸收光谱分析结果  
Table 1. Analysis results of  $\text{SiO}_2$  film absorbance spectra for different physical thickness.

| Factor | 400—900 $\text{cm}^{-1}$ |                       |                       | 900—1500 $\text{cm}^{-1}$ |                       |                       | 3000—4000 $\text{cm}^{-1}$ |                       |                       |
|--------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
|        | $\lambda$                | $f_{\text{RE}}$       | $f_{\text{IND}}$      | $\lambda$                 | $f_{\text{RE}}$       | $f_{\text{IND}}$      | $\lambda$                  | $f_{\text{RE}}$       | $f_{\text{IND}}$      |
| 1      | $1.16 \times 10^{-2}$    | $2.32 \times 10^{-4}$ | $4.73 \times 10^{-6}$ | $1.94 \times 10^{-1}$     | $5.25 \times 10^{-4}$ | $1.07 \times 10^{-5}$ | $2.97 \times 10^{-3}$      | $1.75 \times 10^{-4}$ | $3.57 \times 10^{-6}$ |
| 2      | $1.46 \times 10^{-4}$    | $1.19 \times 10^{-4}$ | $3.29 \times 10^{-6}$ | $1.09 \times 10^{-3}$     | $1.45 \times 10^{-4}$ | $4.02 \times 10^{-6}$ | $3.37 \times 10^{-4}$      | $8.67 \times 10^{-5}$ | $2.41 \times 10^{-6}$ |
| 3      | $2.08 \times 10^{-5}$    | $9.26 \times 10^{-5}$ | $3.71 \times 10^{-6}$ | $5.43 \times 10^{-4}$     | $8.37 \times 10^{-5}$ | $3.35 \times 10^{-6}$ | $7.94 \times 10^{-5}$      | $3.29 \times 10^{-5}$ | $1.32 \times 10^{-6}$ |
| 4      | $1.38 \times 10^{-5}$    | $6.18 \times 10^{-5}$ | $3.86 \times 10^{-6}$ | $1.57 \times 10^{-4}$     | $4.72 \times 10^{-5}$ | $2.95 \times 10^{-6}$ | $5.11 \times 10^{-6}$      | $2.67 \times 10^{-5}$ | $1.67 \times 10^{-6}$ |
| 5      | $3.34 \times 10^{-6}$    | $5.36 \times 10^{-5}$ | $5.95 \times 10^{-6}$ | $3.23 \times 10^{-5}$     | $3.44 \times 10^{-5}$ | $3.82 \times 10^{-6}$ | $3.67 \times 10^{-6}$      | $1.84 \times 10^{-5}$ | $2.05 \times 10^{-6}$ |
| 6      | $3.16 \times 10^{-6}$    | $3.40 \times 10^{-5}$ | $8.49 \times 10^{-6}$ | $1.36 \times 10^{-5}$     | $2.53 \times 10^{-5}$ | $6.32 \times 10^{-6}$ | $1.19 \times 10^{-6}$      | $1.46 \times 10^{-5}$ | $3.64 \times 10^{-6}$ |
| 7      | $8.08 \times 10^{-7}$    | $2.64 \times 10^{-5}$ | $2.64 \times 10^{-5}$ | $5.09 \times 10^{-6}$     | $2.08 \times 10^{-5}$ | $2.08 \times 10^{-5}$ | $5.93 \times 10^{-7}$      | $1.13 \times 10^{-5}$ | $1.13 \times 10^{-5}$ |
| 8      | $3.48 \times 10^{-7}$    |                       |                       | $2.60 \times 10^{-6}$     |                       |                       | $2.56 \times 10^{-7}$      |                       |                       |

振子数量的判断方法, 从  $f_{RE}$  的结果判断可知, 在  $400\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  区间有 2 个振子, 在  $900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  区间有 4 个振子, 在  $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  区间有 3 个振子. 对  $f_{IND}$  分析的结果也是一致的. 因此, 在  $\text{SiO}_2$  薄膜的介电常数反演计算中, 介电常数高斯振子数量  $m = 9$ .

### 5 结果与讨论

将 (2) 式中振子数量  $m$  取为 9, 对厚度为  $800\text{ nm}$  的  $\text{SiO}_2$  薄膜红外透射谱进行反演计算, 理论计算与实际测量的符合程度和残差分别如图 3 和图 4 所示. 介电常数中振子的特性如表 2 所示, 同时列出了  $\text{SiO}_2$  薄膜和熔融石英块体材料振子特征的对比.

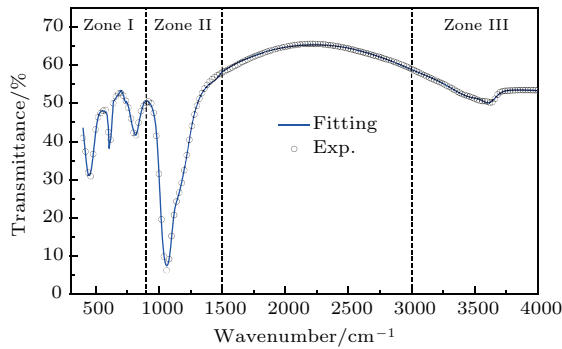


图 3  $\text{SiO}_2$  薄膜红外透射率曲线

Fig. 3. Infrared transmittance of the  $\text{SiO}_2$  thin film.

$\text{SiO}_2$  薄膜的介电常数如图 5 所示, 在图 5 中同时列出了熔融石英块体材料的介电常数. 在

$400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  波数区间内, 由于  $\text{Si}\text{--O}\text{--Si}$  伸缩振动特征的 6 个振子叠加效应,  $\text{SiO}_2$  薄膜表现出 3 个反常色散区; 在  $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  波数区间内, 由于  $\text{SiO}_2$  薄膜中水和羟基的存在, 出现 3 个振子叠加的现象, 表现出 1 个反常色散区. 对振子的物理意义进行分析.

1) 在  $400\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  波数区间,  $\text{SiO}_2$  薄膜的  $\text{Si}\text{--O}\text{--Si}$  键对称伸缩振动频率和面内摇摆频率分别为  $809.3\text{ cm}^{-1}$  和  $439.2\text{ cm}^{-1}$ , 而熔融石英的面内摇摆和对称伸缩振动频率分别为  $803.7\text{ cm}^{-1}$  和  $451.9\text{ cm}^{-1}$ . 主要是由于在  $\text{SiO}_2$  薄膜中, 应变导致薄膜的对称伸缩振动频率和摇摆振动频率分别向高波数和低波数方向移动, 并且振子的线宽  $\gamma$  具有展宽的趋势 [16].

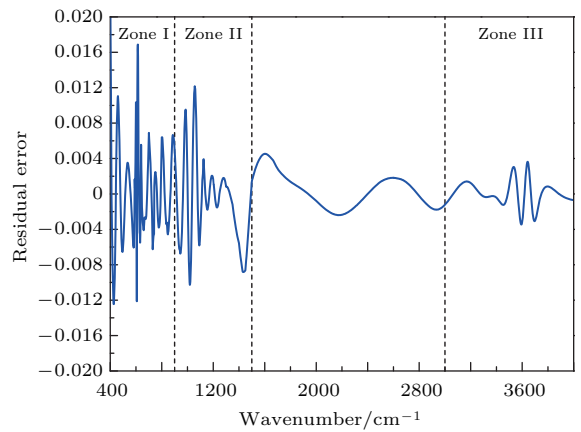


图 4 透射率拟合结果与测试结果残差

Fig. 4. Residual error of transmittance between fitting and measured results.

表 2  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  波段内  $\text{SiO}_2$  薄膜振子特性计算结果

Table 2. Calculated results of oscillator properties for  $\text{SiO}_2$  films in wavenumber range of  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ .

| Oscillator No. | $\text{SiO}_2$ film |                           |                           | Fused quartz [17] |                           |                           |
|----------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|
|                | $A_j$               | $\omega_j/\text{cm}^{-1}$ | $\gamma_j/\text{cm}^{-1}$ | $A_j$             | $\omega_j/\text{cm}^{-1}$ | $\gamma_j/\text{cm}^{-1}$ |
| 1              | $4.314 \pm 0.040$   | $439.2 \pm 0.3$           | $77.4 \pm 0.9$            | 8.42              | 446                       | 49                        |
| 2              | $1.109 \pm 0.017$   | $809.3 \pm 0.6$           | $85.1 \pm 0.5$            | 0.96              | 810                       | 69                        |
| 3              | $1.246 \pm 0.110$   | $1030.7 \pm 3.9$          | $214.4 \pm 5.1$           |                   |                           |                           |
| 4              | $7.005 \pm 0.100$   | $1048.1 \pm 0.3$          | $67.4 \pm 0.8$            | 9.40              | 1063                      | 75                        |
| 5              | $0.357 \pm 0.446$   | $1133.9 \pm 0.9$          | $64.3 \pm 6.0$            | 0.85              | 1164                      | 80                        |
| 6              | $0.549 \pm 0.401$   | $1171.0 \pm 7.9$          | $114.0 \pm 8.4$           | 0.33              | 1228                      | 65                        |
| 7              | $0.029 \pm 0.002$   | $3294.5 \pm 9.4$          | $769.8 \pm 3.3$           |                   |                           |                           |
| 8              | $0.028 \pm 0.003$   | $3617.0 \pm 0.3$          | $109.7 \pm 1.7$           |                   |                           |                           |
| 9              | $0.039 \pm 0.003$   | $3488.4 \pm 1.0$          | $319.0 \pm 1.4$           |                   |                           |                           |

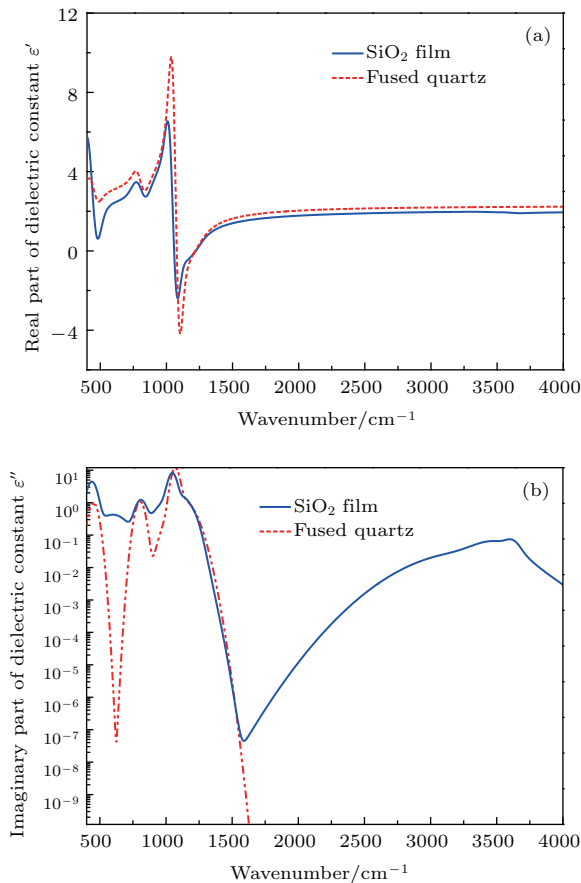


图5 400—4000  $\text{cm}^{-1}$  波段内  $\text{SiO}_2$  薄膜的介电常数曲线 (a) 介电常数的实部; (b) 介电常数的虚部

Fig. 5. Dielectric constant of the  $\text{SiO}_2$  thin film in the range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ : (a) Real part of dielectric constant; (b) imaginary part of dielectric constant.

2) 在 900—1500  $\text{cm}^{-1}$  波数区间,  $\text{SiO}_2$  薄膜的 Si—O—Si 非对称伸缩振动模式有 4 个, 振动频率分别为 1030.7, 1048.1, 1133.9, 1171.0  $\text{cm}^{-1}$ ; 熔融石英中, 非对称伸缩振动频率分别为 1063, 1164, 1228  $\text{cm}^{-1}$ . 对比  $\text{SiO}_2$  薄膜与熔融石英的振动频率, 1030.7  $\text{cm}^{-1}$  应为 Si—OH 的振动频率, 1048.1  $\text{cm}^{-1}$  和 1133.9  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—O—Si 化学键的非对称伸缩振动和相邻原子的反相非对称伸缩振动频率, 1171.0  $\text{cm}^{-1}$  应为激发的纵光学模式 (LO) 振动频率, 与熔融石英的 1228  $\text{cm}^{-1}$  振动频率较为接近.

3) 由于非对称伸缩振动频率与 Si—O—Si 的键角相关, 根据中心力模型计算平均键角<sup>[18]</sup>,  $\text{SiO}_2$  薄膜的平均键角为 135.1°, 而熔融石英的平均键角为 144°, 这主要是薄膜的致密度高、处于高应力状态所导致.

4) 在 3000—4000  $\text{cm}^{-1}$  波数区间, 熔融石英内无水分子或 OH 基团的影响.  $\text{SiO}_2$  薄膜的振子频

率分别为 3294.5, 3488.4, 3617.0  $\text{cm}^{-1}$ , 分别与含 H 键的  $\text{H}_2\text{O}$  分子和 Si—OH 的振动峰相对应<sup>[19,20]</sup>, 说明  $\text{SiO}_2$  薄膜在制备过程中与大气中的水发生了化学反应或自然吸水现象, 因此产生了上述化学缺陷. 值得注意的是, 在 3000—4000  $\text{cm}^{-1}$  波数区内,  $\text{SiO}_2$  薄膜内水分子和羟基缺陷的存在, 导致介电常数实部比熔融石英块体材料低, 而介电常数的虚部则比熔融石英块体材料高.

## 6 结 论

针对如何确定  $\text{SiO}_2$  薄膜红外波段介电常数的复合振子数量的问题, 使用因子分析技术精确确定复合振子的数量. 以离子束溅射的  $\text{SiO}_2$  薄膜为例, 研究了在 400—4000  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内的独立高斯振子数量, 通过分析不同厚度的  $\text{SiO}_2$  薄膜吸光度光谱矩阵, 确定了该区间内振子数量为 9 个. 对介电常数的分析结果表明: 在 400—1500  $\text{cm}^{-1}$  之间,  $\text{SiO}_2$  薄膜的振子数量为 6 个, 薄膜与空气中的水发生化学反应后, 在 3000—4000  $\text{cm}^{-1}$  范围内出现 3 个振子, 并且这种化学缺陷导致  $\text{SiO}_2$  薄膜与熔融石英块体材料在红外波段的介电常数有较大差别. 本文提出的复合振子中振子数量的确定方法使介电常数反演计算过程具有明确的物理意义, 具有普遍的应用价值, 可应用于固体薄膜材料红外波段的介电常数研究.

## 参考文献

- [1] Pliskin W A 1977 *J. Vac. Sci. Technol.* **14** 1064
- [2] Klembersapieha J E, Obersteberghaus J, Martinu L, Blacker R, Stevenson I, Sadkhin G, Morton D, McEl-downey S, Klinger R, Martin P J, Court N, Dligatch S, Gross M, Netterfield R P 2004 *Appl. Opt.* **43** 2670
- [3] Tsu D V 2000 *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1796
- [4] Boyd I W, Wilson J I B 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 4166
- [5] Hanna R 1965 *J. Am. Ceram. Soc.* **48** 595
- [6] Lisovskii I P, Litovchenko V G, Lozinskii V G, Steblovskii G I 1992 *Thin Solid Films* **213** 164
- [7] Gillette P C, Lando J B, Koenig J L 1982 *Appl. Spectrosc.* **36** 401
- [8] Hu S M 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 5945
- [9] Martinet C, Devine R A B 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4343
- [10] Meneses D D S, Malki M, Echegut P 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 769
- [11] Liu H S, Jiang C H, Wang L S, Liu D D, Jiang Y G, Sun P, Ji Y Q 2014 *Spectrosc. Spect. Anal.* **34** 1163 (in Chinese) [刘华松, 姜承慧, 王利栓, 刘丹丹, 姜玉刚, 孙鹏, 季一勤 2014 光谱学与光谱分析 **34** 1163]

- [12] Liu H S, Ji Y Q, Zhang F, Liu D D, Leng J, Wang L S, Jiang Y G, Chen D Y, Jiao H F, Bao G H, Cheng X B 2014 *Acta Opt. Sin.* **34** 0831003 (in Chinese) [刘华松, 季一勤, 张锋, 刘丹丹, 冷健, 王利栓, 姜玉刚, 陈德应, 焦宏飞, 鲍刚华, 程鑫彬 2014 光学学报 **34** 0831003]
- [13] Gillette P C, Koenig J L 1984 *Appl. Spectrosc.* **38** 334
- [14] Gillette P C, Lando J B, Koenig J L 2009 *Phys. Rev. D* **79** 107
- [15] Yang X Z, Zhu S N, Zhu S G 1987 *Chem. Online* **6** 58 (in Chinese) [杨小震, 朱善农, 朱善工 1987 化学通报 **6** 58]
- [16] Pulker H K 1999 *Coating on Glass* (2<sup>nd</sup> Ed.) (New York: Elsevier Science) pp352–353
- [17] Mcmillan P F, Remmele R L 1986 *American Mineral.* **71** 772
- [18] Brunetbruneau A, Rivory J, Rafin, Robic J Y, Chaton P 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1330
- [19] Gunde M K 2000 *Physica B* **292** 286
- [20] Kanashima T, Okuyama M, Hamakawa Y 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 1448

# Gaussian oscillator model of the dielectric constant of SiO<sub>2</sub> thin film in infrared range\*

Liu Hua-Song<sup>1)2)</sup> Yang Xiao<sup>1)</sup> Wang Li-Shuan<sup>1)2)</sup> Jiang Cheng-Hui<sup>1)</sup> Liu Dan-Dan<sup>1)</sup>  
 Ji Yi-Qin<sup>1)2)†</sup> Zhang Feng<sup>1)</sup> Chen De-Ying<sup>2)</sup>

1) (Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Technical Physics Institute, HIWING Technology Academy of CASIC, Tianjin 300308, China)

2) (National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

( Received 10 August 2016; revised manuscript received 5 December 2016 )

## Abstract

SiO<sub>2</sub> thin film is one of the most important low refractive index materials in the area of optical thin films. It is always used in the design and preparation of many kinds of multilayer films. The dielectric constant of the SiO<sub>2</sub> thin film is a key characteristic for design of the multilayer thin film. The composite Gaussian oscillator model is one of the most important dispersion models for the dielectric constant of the amorphous SiO<sub>2</sub> in the anomalous dispersion regime in the infrared range. More and more researchers have focused on the number and the physical meaning of the oscillators in the composite oscillator. A method to determine the SiO<sub>2</sub> thin film oscillator quantity was proposed. In this method, the quantity of oscillator peaks was equivalent to the oscillator number of chemical composition, based on the factor analysis technology of chemometrics. Concretely, the composite oscillators of the dielectric constant were equivalent to the mixture, and the independent oscillators were equivalent to the compositions of the mixture. The absorbance of the mixture changed with the physical thickness of the thin film. Eight SiO<sub>2</sub> film samples with different thickness were prepared on the Si substrate by the ion beam sputtering deposition. The infrared transmittances of the eight samples were used as elements in the spectral matrix. There were nine Gaussian oscillators in the range of 400–4000 cm<sup>-1</sup>, which was determined by the factor analysis technology. The dielectric constant of the SiO<sub>2</sub> thin film in this range was obtained by the inverse calculation from the spectral transmittance. It provides the inverse calculation result for the dielectric constant of the SiO<sub>2</sub> thin film with a specific physical meaning. By analyzing the dielectric constant in the range of 400–900 cm<sup>-1</sup>, the symmetric stretching vibrational frequency and the in-plane rocking frequency of the Si—O—Si bond of the SiO<sub>2</sub> thin film can be obtained. Compared with fused silica, the symmetric stretching vibrational frequency increased while the rocking frequency was reduced. In fact, the frequency shifts are caused by the strain of the thin film. By analyzing the dielectric constant in the range of 900–1500 cm<sup>-1</sup>, four anti-symmetric stretching vibrational frequencies of the Si—O—Si bond in the SiO<sub>2</sub> thin film were obtained. They have a certain corresponding relation with the anti-symmetric stretching vibrational frequency of the Si—O—Si bond in the fused silica. What's more, by analyzing the dielectric constant in the range of 3000–4000 cm<sup>-1</sup>, the water-cut (or hydroxyl) chemical defects in the films were confirmed. The chemical defects can influence the dielectric constant in the whole infrared range.

**Keywords:** SiO<sub>2</sub> thin films, factor analysis, Gaussian oscillator model, dielectric constant in infrared range

**PACS:** 78.20.-e, 68.60.-p, 77.55.-g

**DOI:** 10.7498/aps.66.054211

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61405145, 61235011), the Natural Science Foundation of Tianjin (Grant No. 15JCZDJC31900), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. 2014M560104, 2015T80115).

† Corresponding author. E-mail: [ji\\_yiqin@yahoo.com](mailto:ji_yiqin@yahoo.com)