

# 椭圆偏光谱法研究溶胶-凝胶 $\text{TiO}_2$ 薄膜的光学常数<sup>\*</sup>

王晓栋 沈 军<sup>†</sup> 王生钊 张志华

(同济大学 波耳固体物理研究所,上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室,上海 200092)

(2009年3月24日收到,2009年4月13日收到修改稿)

以钛酸丁酯为前驱体,采用溶胶-凝胶工艺成功制备了  $\text{TiO}_2$  薄膜.利用反射式椭圆偏振光谱仪测量了薄膜的椭圆偏参量  $\Psi$  和  $\Delta$ ,并用 Cauchy 模型对椭圆偏参数进行数据拟合,得到了薄膜的厚度和光学常数在 380—800 nm 的色散关系.用分光光度计测量了薄膜的反射率,并用干涉法计算薄膜的厚度.使用原子力显微镜观测了薄膜的表面微结构,分析讨论了不同退火温度处理的薄膜微结构与光学常数之间的关系.研究表明,Cauchy 模型能较好地符合溶胶-凝胶  $\text{TiO}_2$  薄膜的光学常数色散关系,得到了薄膜的折射率和消光系数随波长的变化规律.薄膜光学常数的大小与薄膜的微结构有关,理论模拟的反射率与实际测量的反射率非常符合,干涉法计算得到的薄膜厚度,与椭圆偏光谱测试的结果也一致,两者相对偏差仅为 2.5% 左右.

关键词:光学常数,  $\text{TiO}_2$  薄膜,溶胶-凝胶,椭圆偏振

PACC: 7865, 7820D, 8270G

## 1. 引言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup>以  $\text{TiO}_2$  电极成功进行水的光电解实验以来,  $\text{TiO}_2$  已受到越来越多的学者关注. 纳米  $\text{TiO}_2$  是一种无机功能材料,具有高光催化活性、化学稳定性、耐腐蚀性强、强紫外屏蔽等独特性能,在废水处理、抗菌材料、自清洁、太阳能、防晒护肤、电致变色、功能陶瓷等领域备受关注<sup>[2-4]</sup>. 另外,  $\text{TiO}_2$  由于具有较高的折射率、较高的机械强度和稳定的化学特性,被广泛应用于红外和可见光反射膜<sup>[5,6]</sup>.

在众多的薄膜制备方法中,溶胶-凝胶法制备薄膜具有折射率可调、结构可控、激光损伤阈值高<sup>[7,8]</sup>、成本低、可以在不规则形状、不同材料的基底上实现大面积镀膜等许多优点,因而被广泛应用于纳米薄膜的制备.

薄膜的光学常数( $n, k, d$ )决定了薄膜光学性能的优劣. 精确的光学常数对于设计和制备高品质的光学薄膜非常重要<sup>[9,10]</sup>. 由于溶胶-凝胶法制备的

光学薄膜具有较高的气孔率,因此其光学常数与对应的致密薄膜或体材料有很大差异,而这方面的系统研究还未见报道. 本文采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{TiO}_2$  薄膜,利用椭圆偏光谱法对不同条件下薄膜的厚度及光学常数色散关系进行了研究,将获得的光学常数代入膜系设计软件进行了反射光谱的反演,得到了令人满意的结果.

## 2. 实验过程

### 2.1. 样品制备

以钛酸丁酯(TPOT)为有机醇盐前驱体,去离子水( $\text{H}_2\text{O}$ )为反应物,乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )为溶剂,醋酸(HAC)为催化剂,乙酰丙酮(ACAC)为络合剂,按照摩尔比 1:3:50:2:1 混合搅拌均匀后制得  $\text{TiO}_2$  溶胶. 制备好的溶胶在室温下老化 5—7 d 以备用.

在相对湿度环境 < 50% 的清洁环境下,用 CHEMAT DIPMASTER 200 在洁净的单晶硅基片上提拉镀膜. 提拉速度可以依据所需的厚度要求在 0—

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划(批准号 2008AA8041606)和国家自然科学基金(批准号 50752001, 50802064)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: shenjj@online.sh.cn

12 inch/min 之间调节. 将制备好的样品放入烘箱中进行适当热处理, 即可得到最终的样品.

## 2.2. 样品测试

使用反射式椭圆偏振光谱仪( ELLIP-A 型)测量薄膜的厚度和折射率. 光源波长范围为 200—800 nm, 入射角在 30—90°范围内可调. 由于椭圆偏振光谱仪灵敏度的缘故, 实验中选取测量波段为 380—800 nm, 入射角为 65°. 使用紫外-可见-近红外分光光度计( JASCO V-570 型)测量薄膜的反射率光谱. 使用原子力显微镜( Nanoscope III )( atomic force microscope, AFM)观测薄膜的表面形貌特征.

## 3. 实验结果和讨论

### 3.1. 薄膜的光学常数测量

椭圆偏振光谱测量是研究薄膜或块体材料光学性能的重要手段. 它通过光波与物质相互作用后偏振状态的改变来测定样品的光学常数, 具有原子级的灵敏度, 是目前测量材料光学常数精度最高的方法. 此外椭圆偏振测量还具有对样品非破坏性、非扰动性、可进行原位测量以及对被测对象及测试环境要求不高等优点<sup>[11,12]</sup>. 椭圆偏振光谱仪的原理是通过光在样品表面反射后相位和振幅的变化来表征薄膜的性能的. 由偏振光学理论<sup>[13]</sup>可知,

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\psi \cdot e^{i\Delta}, \quad (1)$$

$$N_2 = N_1 \sin\varphi \left[ 1 + \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2\varphi \right]^{1/2}, \quad (2)$$

式中,  $N_2$  和  $N_1$  分别为样品和环境的复折射率,  $\varphi$  为入射角.  $\Delta$  是椭圆法的位相参量, 反映了反射前后 p 波和 s 波位相差的变化;  $\psi$  是椭圆法的振幅参量, 反映了 p 波与 s 波的振幅比在反射前后的变化. 通过测量不同波长下的  $\psi$  和  $\Delta$ , 就可以得到相应波段被测样品的光学常数谱.

在 380—800 nm 波段,  $\text{TiO}_2$  薄膜是透明的, 基底 Si 是不透明的, 入射光透过薄膜到达基底, 反射光中同时涵盖了薄膜和基底的光学信息, 必须通过膜系计算将薄膜本身的光学信息提取出来. 忽略  $\text{TiO}_2$  表面层的影响, 采用三相结构( Air/TiO<sub>2</sub>/衬底 Si)模型<sup>[14]</sup>, 使用 SCI 公司的光学薄膜软件 Film Wizard 对

实验数据进行拟合. 拟合的主导思想是将测量的椭圆偏参数  $\psi$  和  $\Delta$  作为目标文件, 通过适当的参数设置和模型设计, 然后用恰当的算法进行拟合. 如果拟合结果精度足够高, 就认为所设置的参数和模型是被测量材料的真实值, 同时得到样品的光学常数和厚度.  $\text{TiO}_2$  薄膜光学常数的数据拟合使用 Cauchy 模型<sup>[15]</sup>. 折射率  $n$  和消光系数  $k$  可以分别表示为

$$n(\lambda) = A_n + 10^6 B_n / \lambda^2 + 10^{12} C_n / \lambda^4, \quad (3)$$

$$k(\lambda) = A_k + 10^6 B_k / \lambda^2 + 10^{12} C_k / \lambda^4, \quad (4)$$

其中  $\lambda$  为波长, 单位为 nm.

$A_n, B_n, C_n$  为折射率柯西膜型的系数,  $A_k, B_k, C_k$  为消光系数柯西膜型的系数.

为了在实验中方便判断一个模型与材料实际结构的符合程度, 引入一个简单的线性回归算法<sup>[16,17]</sup> (liner regression algoirthm)来判定模型与实际情况的偏离, 见下式:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{2N - M - 1} \sum_{j=1}^N [(\psi_j^{\text{Exp}} - \psi_j^{\text{Cal}})^2 + (\Delta_j^{\text{Exp}} - \Delta_j^{\text{Cal}})^2]}, \quad (5)$$

其中 RMSE( root mean squared equation)是均方根误差的缩写,  $\Delta_j^{\text{Exp}}$  和  $\psi_j^{\text{Exp}}$  为测量的椭圆参量值,  $\psi_j^{\text{Cal}}$  和  $\Delta_j^{\text{Cal}}$  为模型拟合的椭圆参量值.  $N$  是拟合时采用的实验数据点的数目,  $M$  是拟合过程中模型参数的数目. RMSE 的值越小, 拟合的结果与测量值越接近, 也验证了所建立模型的正确性. 在一般的应用中, 当 RMSE 的值小于 1 时, 我们就认为所采用的模型是可靠的.

图 1 给出了椭圆光谱的实验数据点(方点)和拟合数据点(圆点)对比. 在 380—800 nm 可以看出椭圆偏测量数据与理论计算结果基本上能较好地符合. 拟合得到的理论模型的参数如表 1 所列.

图 2 为不同温度退火的  $\text{TiO}_2$  薄膜的折射率  $n$  和消光系数  $k$  的椭圆测试拟合结果. 如图所示, 380—800 nm 范围内, 薄膜光学常数的色散关系变化趋势基本相同, 折射率和消光系数均随波长增大呈递减趋势, 且减幅逐渐减小. 另一方面, 两种温度退火条件下的薄膜折射率有较大差异. 200 °C 退火后的薄膜在 590 nm 波长的折射率值为 1.855, 300 °C 退火后的薄膜的折射率变大, 590 nm 波长的折射率值为 2.031. 主要原因是温度升高后薄膜变的更加致密, 孔隙率减小从而导致折射率升高. 此外, 300 °C 退火后的薄膜消光系数也变大. 随着退火温度的升

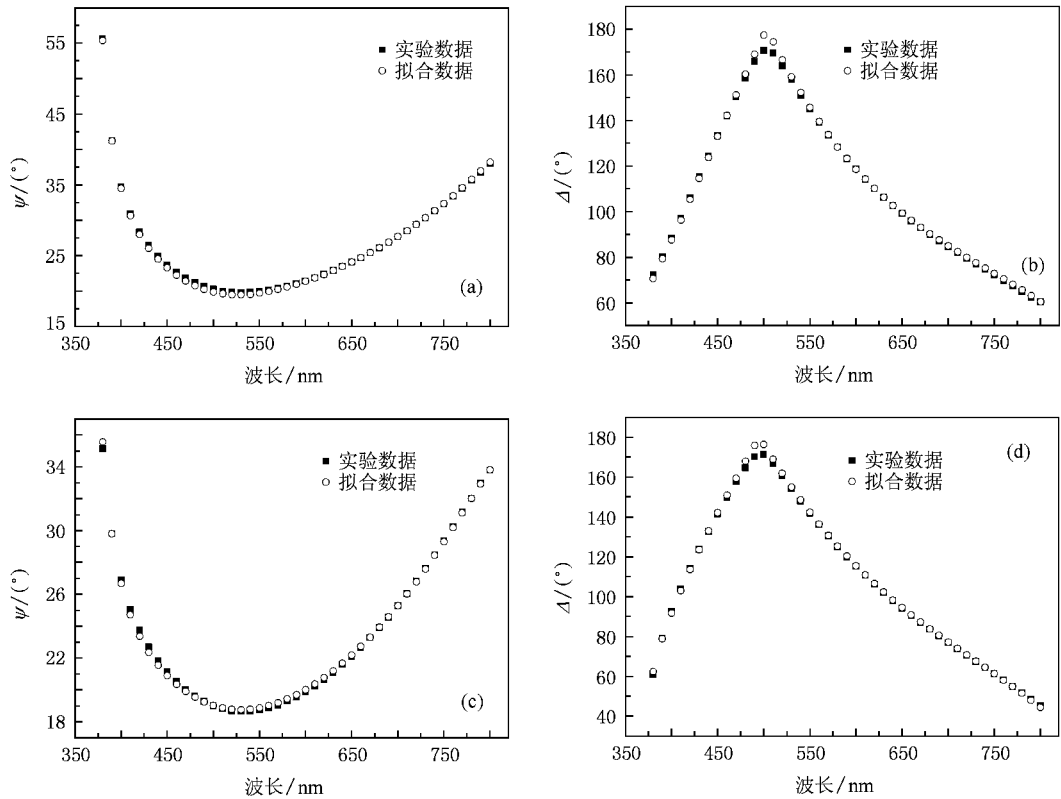


图 1 不同温度退火的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的椭偏参量测量和拟合结果 (a) (b) 200 °C 退火 (c) (d) 300 °C 退火

表 1 拟合得到的 TiO<sub>2</sub> 薄膜折射率的各个参数及厚度的数值

	$A_n$	$B_n$	$C_n$	$A_k$	$B_k$	$C_k$	$d/\text{nm}$	RMSE
200 °C	1.80	0.012	$2.4563 \times 10^{-3}$	$1.7741 \times 10^{-3}$	$1.5356 \times 10^{-6}$	$1.5067 \times 10^{-4}$	151.509	0.5372
300 °C	1.91	0.042	$1.3305 \times 10^{-11}$	$2.5366 \times 10^{-3}$	$2.026 \times 10^{-8}$	$1.0855 \times 10^{-3}$	131.632	0.2402

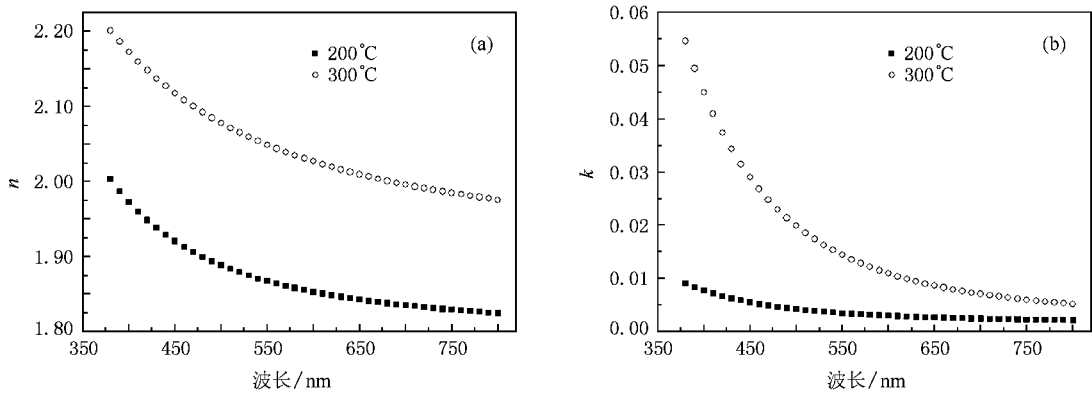


图 2 经过不同温度退火的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率和消光系数 (a) 折射率 (b) 消光系数

高, 薄膜的吸收边带“红移”。

### 3.2. 光学常数的反演

将实验测得的光学常数代入膜系设计软件模拟

其透过率或反射率光谱能验证测量结果的准确性。本实验由于采用的硅基底在可见光区域不透明, 因此采用测量样品的反射率的方法来反演椭偏仪测试的结果。将椭偏仪测量的数据(表 1)代入 Film Wizard

光学薄膜软件进行模拟, 得出其反射率曲线(入射角  $5^\circ$ ), 与用紫外-可见分光光度计测量结果符合得很好(如图 3 所示), 从而很好地验证了测量结果的准

确性. 模拟曲线与实际曲线存在微小差异的原因主要在于实验仪器存在的一定误差以及膜层厚度的不均匀性导致.

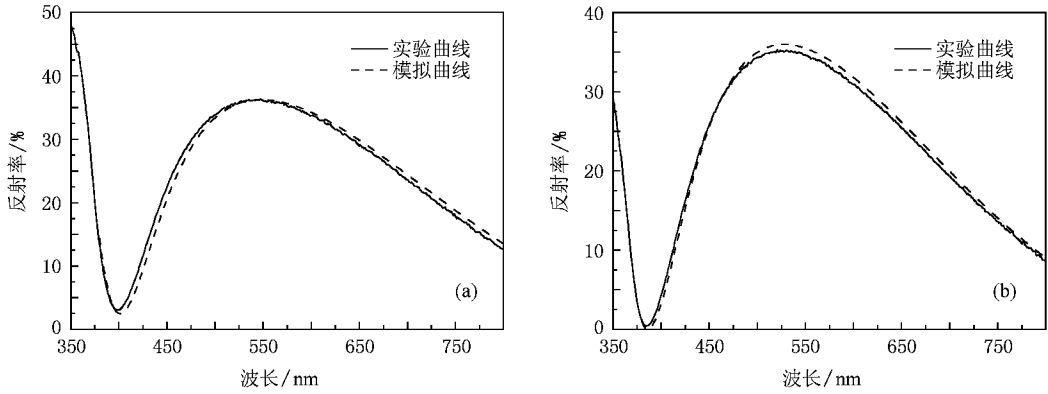


图 3 单层  $\text{TiO}_2$  薄膜的反射率模拟值和测量值对比 (a)  $200^\circ\text{C}$  (b)  $300^\circ\text{C}$

另外, 测量结果的准确性还可以由光的干涉现象考察. 由于光在  $\text{TiO}_2$  薄膜与硅衬底界面上发生干涉, 反射光谱中干涉部分相邻极小值和极大值对应的波长  $\lambda_1, \lambda_2$  满足以下关系式:

$$2n_1 d \cos\theta = \left(k + \frac{1}{2}\right) \lambda_1, \quad (6)$$

$$2n_2 d \cos\theta = (k + 1) \lambda_2, \quad (7)$$

其中,  $d$  是薄膜的厚度,  $n_1, n_2$  分别是薄膜在  $\lambda_1, \lambda_2$  处的折射率,  $k$  是干涉峰的级数. 则由上式可得薄膜厚度的计算公式

$$d = \left| \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4 \cos\theta (n_2 \lambda_1 - n_1 \lambda_2)} \right|. \quad (8)$$

在不同退火温度下, 分别由反射谱得相邻波峰和波谷的位置, 对应波长处的折射率利用椭圆偏振光谱得到的色散关系求得, 代入(8)式计算薄膜的厚度. 结果见表 2.  $d_c, d_e$  分别表示由(8)式计算得到的薄膜厚度和由椭偏光谱法拟合得到的厚度.

表 2 不同退火温度的薄膜的厚度计算结果

$\theta / (^\circ)$	$n_1$	$\lambda_1 / \text{nm}$	$n_2$	$\lambda_2 / \text{nm}$	$d_c / \text{nm}$	$d_e / \text{nm}$	偏差 / %	
$200^\circ\text{C}$	5	1.974	398	1.864	557	155.093	151.509	2.37
$300^\circ\text{C}$	5	2.193	385	2.057	535	134.943	131.632	2.52

由表 2 可知, 两种方法得到的薄膜厚度的相对偏差仅为 2.5% 左右. 这主要是由不同仪器间的精

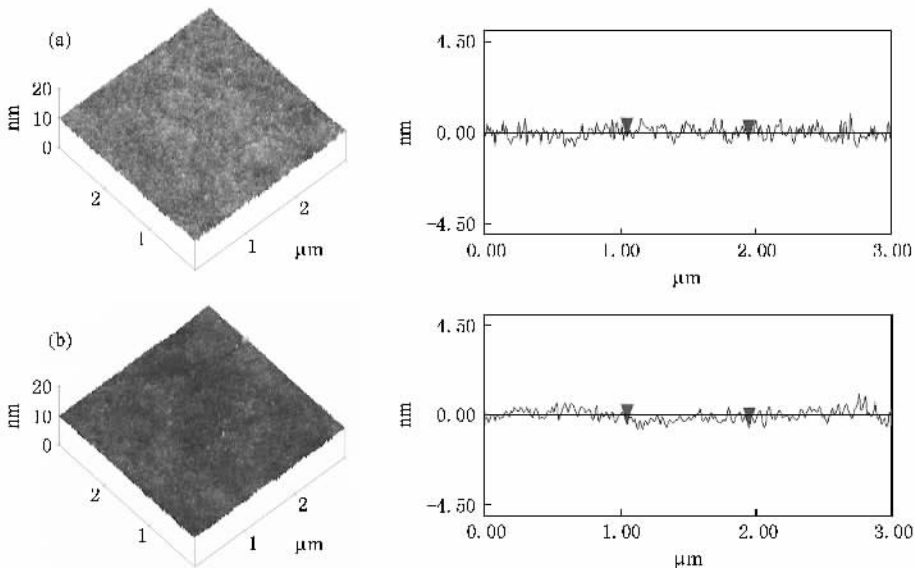


图 4 不同退火温度的  $\text{TiO}_2$  薄膜的 AFM 表面形貌照片和粗糙度 (a)  $200^\circ\text{C}$  (b)  $300^\circ\text{C}$

度误差、椭偏参数拟合中的计算误差, 溶胶-凝胶薄膜厚度的均匀性以及干涉法计算厚度时  $n_1 - \lambda_1, n_2 - \lambda_2$  并非严格对应等原因综合造成。

### 3.3. 薄膜的结构与形貌

图 4 为不同退火温度下的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 照片。由图可知退火后的 TiO<sub>2</sub> 薄膜比较致密, 表面较为平整, 无明显的晶粒。随着退火温度的升高, 薄膜变得越来越致密, 孔洞越来越小, 孔洞的收缩导致了薄膜折射率的增大, 这与 3.1 节中的结果也保持一致。另外, 从 AFM 线扫描图上可以看出, 随着退火温度的升高, 薄膜表面粗糙度也越来越小。退火后薄膜的均方根粗糙度  $R_q < 1 \text{ nm} \ll$  光波波长, 因此不易在薄膜表面发生散射, 非常适宜应用于光学系统中。

## 4. 结 论

采用溶胶凝胶工艺在单晶硅基底上成功制备了 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 对薄膜进行了不同温度的退火处理。通过 AFM 观察发现薄膜表面平整、致密。在 380—800 nm 波段范围内用椭圆偏振光谱仪研究了薄膜的光学性能, 得到了不同温度退火后薄膜的光学常数色散关系。结果表明, 退火温度越高, 薄膜的折射率越高, 消光系数越大, 且吸收边带随着退火温度的升高而向长波方向移动。利用椭偏测量得到的折射率公式研究了 TiO<sub>2</sub> 薄膜的反射光谱, 计算得到的薄膜厚度和椭偏光谱法得到的结果一致, 两者在不同退火温度下的偏差仅分别为 2.37% 和 2.52%。理论反射率光谱和实际测量光谱也基本符合。

- [ 1 ] Fujishima A , Honda K 1972 *Nature* **37** 238
- [ 2 ] Shen J , Yang T H , Zhang Q Y , Wang J 2003 *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26** 1029
- [ 3 ] Vanbommel M J , Bernards T N M 1997 *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8** 459
- [ 4 ] Wu Z M , Zhang W Q , Dong C 2003 *Vacuum* **2** 19 ( in Chinese ) [ 吴志猛、张伟强、董 闯 2003 *真空* **2** 19 ]
- [ 5 ] Sheng Y G , Xu Y , Zhang L , Liang L P , Wu D , Sun Y H , Jiang X D , Wei X F 2008 *High Power Laser and Particle Beams* **20** 75 ( in Chinese ) [ 盛永刚、徐 耀、张 磊、梁丽萍、吴 东、孙予罕、蒋晓东、魏晓峰 2008 *强激光与粒子束* **20** 75 ]
- [ 6 ] Tsai R Y , Ho F C , Hua M Y 1997 *Opt. Eng.* **36** 2335
- [ 7 ] Thomas I M 1986 *Appl. Opt.* **25** 1481
- [ 8 ] Liang L P , Zhang L , Sheng Y G , Xu Y , Wu D , Sun Y H , Jiang X D , Wei X F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3596 ( in Chinese ) [ 梁丽萍、张 磊、盛永刚、徐 耀、吴 东、孙予罕、蒋晓东、魏晓峰 2007 *物理学报* **56** 3596 ]
- [ 9 ] Liang L P , Hao J Y , Qin M , Zheng J J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7906 ( in Chinese ) [ 梁丽萍、郝建英、秦 梅、郑建军 2008 *物理学报* **57** 7906 ]
- [ 10 ] Yang Y G , Liu P J , Wang Y , Zhang Y F 2005 *Chin. Phys.* **14** 2335
- [ 11 ] Vedam K 1998 *Thin Solid Films* **313-314** 625
- [ 12 ] Liao N M , Li W , Jiang Y D , Kuang Y J , Qi K C , Li S B , Wu Z M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1542 ( in Chinese ) [ 廖乃镗、李 伟、蒋亚东、匡越军、祁康成、李世彬、吴志明 2008 *物理学报* **57** 1542 ]
- [ 13 ] Shen X C 2002 *Optical Spectroscopy and Properties of Semiconductors* ( 2nd Edition ) ( Beijing : Science Press ) p38 ( in Chinese ) [ 沈学础 2002 *半导体光谱和光学性质 ( 第二版 )* ( 北京 : 科学出版社 ) 第 38 页 ]
- [ 14 ] Azzam R M A , Bashara N M 1977 *Ellipsometry and polarized Light* ( Amsterdam : North-Holland ) p283
- [ 15 ] Synowichi R A 1998 *Thin Solid Films* **313-314** 394
- [ 16 ] Aspnes D E , Theeten J B , Hottier F 1979 *Phys. Rev. B* **20** 3292
- [ 17 ] Aspnes D E 1981 *Proc. SPIE* **276** 188

# Optical constants of sol-gel derived $\text{TiO}_2$ films characterized by spectroscopic ellipsometry\*

Wang Xiao-Dong Shen Jun<sup>†</sup> Wang Sheng-Zhao Zhang Zhi-Hua  
( Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology ,  
Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China )  
( Received 24 March 2009 ; revised manuscript received 13 April 2009 )

## Abstract

Nanostructured titanium oxide films were deposited on silicon substrate via sol-gel dip coating method with tetrabutyl titanate as precursor. With reflective spectroscopic ellipsometry, the ellipsometric parameters  $\Psi$  and  $\Delta$  of  $\text{TiO}_2$  films were measured. Then, with the Cauchy model, the ellipsometric data were fitted, and both the thickness and the optical constants at 380—800 nm wavelength of the films were obtained. A comparison was made between the reflectance of the films derived with the spectrophotometer and the simulated results. Meanwhile, the thickness of the films was calculated by interference method. Moreover, with the atomic force microscopy the surface microstructures of the films annealed at different temperatures were observed, and the relationship between the surface microstructures and optical constants of films was further discussed. The results showed that Cauchy model works well in describing the dispersion relationship of the  $\text{TiO}_2$  films, and the variation rules of optical constants ( the refractive index, the extinction coefficient ) with wavelength were obtained. The optical constants of the films were related with the microstructure. Those simulated reflectance spectrum accorded well with the measured result. And with a deviation of only 2.5%, the calculated value of the thickness was in accordance with which was obtained by spectroscopic ellipsometry.

**Keywords** : optical constants,  $\text{TiO}_2$  film, sol-gel, ellipsometry

**PACC** : 7865, 7820D, 8270G

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China ( Grant No. 2008AA8041606 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50752001 and 50802064 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : shenjj@online.sh.cn