

透射光谱法测试双面薄膜的光学参数

王 铿¹, 贾宏志^{1*}, 夏桂珍²

1. 上海理工大学光学与电子信息工程学院, 上海 200093

2. 武警上海政治学院实验室管理中心, 上海 200435

摘 要 由于普通的化学气相沉积法制作高掺 Sn 的二氧化硅薄膜比较容易产生结晶, 而溶胶-凝胶法制备薄膜化学组成比较容易控制, 可以制作出掺 Sn 浓度较大的材料。文章采用了溶胶-凝胶的方法制备出了 66 mol % 和 75 mol % 两种不同浓度的掺 Sn 的 SiO₂ 薄膜, 用浸渍法多次提拉薄膜以增加薄膜的厚度, 之后用紫外-可见分光光度计测量了薄膜的透射光谱。之前基于透射光谱的方法计算玻璃基底上薄膜的光学参数都是针对单面薄膜, 该文针对浸渍法产生的双面薄膜, 建立了相对应的薄膜模型, 并分别用包络线法计算出了两种不同薄膜样品的光学参数。计算结果表明两种不同薄膜样品的折射率随着波长的增加而增加, 薄膜的厚度都为 900 nm 左右。

关键词 透射光谱法; 溶胶-凝胶; 二氧化硅薄膜

中图分类号: O484.5

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2713-04

引 言

玻璃材料的光敏性, 主要是指某些玻璃材料受光照作用后, 其折射率会产生持久稳定的变化。目前利用玻璃材料的光敏性, 可以制作出大量基于折射率调制的光子学器件, 这些器件已经广泛地应用于光通讯及光传感等等各个领域^[1]。此外, 近年的研究还表明掺 Sn 的 SiO₂ 薄膜也具有强烈的光敏特性^[2], 展示了利用薄膜性能发展新型的光纤光栅和光纤通信器件的可能性^[1]。

由于传统的化学气相沉积法 (CVD)^[3] 通过挥发物气体分解或化合反应后在基体材料的表面沉积成膜, 可以用金属有机物化学气相沉积技术来进行掺 Sn, 但是其沉积速率低, 如果浓度比较大的话, CVD 容易出现结晶。如果制得的薄膜厚度达不到一定要求, 也就无法用透射光谱来测量薄膜的光学参数。相比之下, 溶胶-凝胶法^[4-7] 制备薄膜化学组成比较容易控制^[8], 可以制作掺 Sn 浓度较大的材料, 同时也可以通过多次提拉的方法来获得实验所需的厚膜。

本文采用溶胶凝胶工艺 (Sol-Gel) 制备了 SnO₂ 薄膜, 进一步采用紫外-可见光谱的表征手段对薄膜的光学特性进行了测试, 并给出了测试结果以及计算后的光学参数。

1 透射光谱法测量薄膜的原理

在空气中薄膜透射光谱的计算原理在之前的一些文章里都有阐述, 其计算的模型是基于在空气中一厚基底上的单面薄膜。而在本文中, 这个模型是根据溶胶-凝胶的浸渍法建立的位于基底上的双面薄膜, 这种基于几何光学的透射光谱的计算通常是先求出 4 个在各自不同光学介质下表面的菲涅尔系数 (如图 1)。然后, 上下两层的薄膜可以等效为一个具有有效折射率和透射率菲涅尔系数的单一面, 实际上也就等同于一介于两种不同光学介质间的反射和透射系数 (如图 2)。最后, 由以前算出的两个界面的有效的菲涅尔系数, 计算最后空气中基底的透射光谱。这个有双层薄膜的透射光谱的透射率 T 可以表示为^[9],

$$T = \frac{T_1' T_3' e^{-\alpha_s d_s}}{1 - R_3' e^{-2\alpha_s d_s}} \quad (1)$$

其中,

$$R_3' = r_{33} \cdot r_{33}^*; T_3' = \frac{t_{33} \cdot t_{33}^*}{n_s}; T_1' = |n_s|_{t_{11}} \cdot t_{11}^*$$

此处, d_s , α 和 n 是薄膜的厚度, 吸收系数和基底的折射率, 在不须计算薄膜吸收的情况下, 可以不考虑基板的反射和吸收, 直接计算出膜厚和折射率^[10]。在这里, 我们取 $\alpha = 0$,

收稿日期: 2008-03-02, 修订日期: 2008-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60777035), 上海市重点学科建设课题 (T0501) 和上海理工大学大学生创新基金资助

作者简介: 王 铿, 1984 年生, 上海理工大学光电学院研究生 e-mail: wangkeng629@163.com

*通讯联系人 e-mail: hzjia@usst.edu.cn

$n = 1.52$ 。

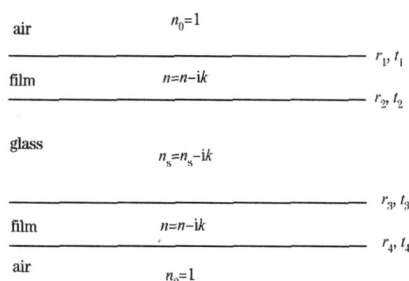


Fig. 1 The complex Fresnel coefficients at the four interfaces and the index of refraction

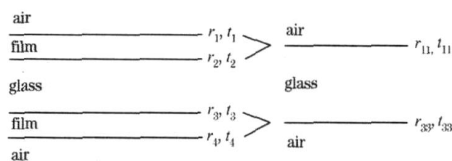


Fig. 2 The films 'collapsed' to two respective interfaces with effective Fresnel coefficients

根据薄膜透射率变化的一般趋势, 可将其透射光谱划分为弱吸收区域和强吸收区域^[11], 在弱吸收区域中, 多个奇、偶极值点的 T_{λ_4} 和 T_{λ_2} 分别形成的包络线可认为是波长 λ 的连续函数。根据透射率包络线^[12], 可以得到对于同一波长的 T_{λ_4} 和 T_{λ_2} 。其中一个值可根据所测量的透射率得到, 而另一个值则可利用抛物线插值法计算得到。得到了特定波长的 T_{λ_4} 和 T_{λ_2} 后, 就可以由公式计算出对应点的折射率。

有关薄膜干涉条纹的公式为,

$$nd = m \frac{\lambda}{4} \quad (2)$$

式中, m 为一整数。(2) 式显然满足于透射率曲线极值条件, 而且, 如果 n_1 和 n_3 分别为波长 λ_4 和 λ_2 所对应的两个连续奇极值点(或偶极值点)的折射率, 则薄膜厚度为:

$$d = \frac{\lambda_4 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_3 \lambda_4)} \quad (3)$$

由于透射光谱是薄膜的干涉产生的, 因此在每个极值点的干涉级数 m 理论上应该相差 1。我们用求出的干涉级数代回到(2)式后, 就可以求出每个点对应的薄膜厚度, 然后取平均厚度, 这个平均厚度将更接近于实际值。

2 实 验

实验中所用的薄膜是通过溶胶-凝胶法制备的, 采用二氯化锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为原料、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 为溶剂, 分别制得 SnO_2 和 SiO_2 溶胶, 然后按一定比例混合两种溶胶来获得所需的浓度的 SnO_2 - SiO_2 溶胶。在这里, 我们分别制备了浓度分别为 66 % 和 75 % 的两种样品。样品薄膜通过浸渍法提拉产生, 提拉完成后, 在 30 °C 环境下干燥 30 min, 再于 110 °C 下加热 15 min, 550 °C 高温下进行高温致密 30 min。由于测量透射光谱时, 需要薄膜形成干涉条纹, 这就要求薄膜必须要有一定的厚度。因此, 我们采用反复提

拉的方法, 来得到我们所需要的厚膜。本次实验中的两个薄膜样品, 都是提拉 12 次的厚膜。

薄膜光学参数的测量使用上海光谱公司的 SP-1720 分光光度计进行研究, 分别测量两组不同二氧化锡浓度薄膜样品的透射率, 并计算出了折射率和厚度等光学参数。

3 结果及讨论

实验测出的两种不同浓度的 SiO_2 薄膜的紫外可见透射光谱如图 3 和图 4, 这两个图是分光光度计所测的薄膜-基片系统的透过率曲线。由图可见, 薄膜在可见和近红外区透过率可达 80 %~90 %, 在 350 nm 左右透过率急剧下降。对透明膜来说, 分光光度计能精确测量透过率, 但难以精确测量绝对反射率^[13]。因此只能利用薄膜的透过率来研究薄膜的光学参数, 而且透射率的测量值稳定, 测量数据精确^[14, 15]。

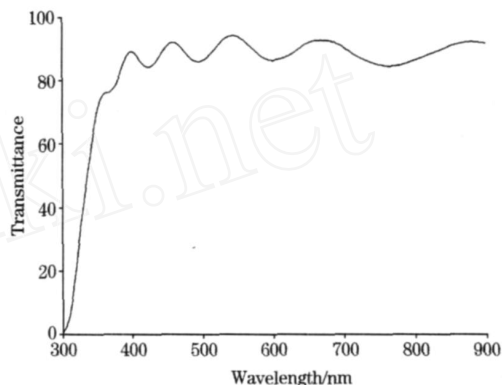


Fig. 3 The transmission spectrum of the sample with concentration of 66 mol%

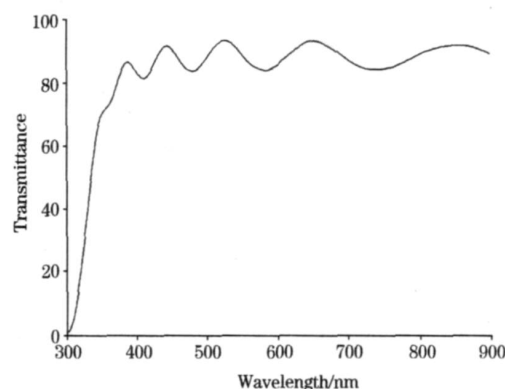


Fig. 4 The transmission spectrum of the sample with concentration of 75 mol%

在透射光谱的计算中, 可以粗略地把透射谱分成透明振荡区和强吸收区, 透明振荡区表明薄膜在此光谱范围内基本上是透明的, 正因为如此, 才会出现周期性的振荡。随着波长减小(即能量增大), 薄膜进入强吸收区。而在弱吸收区, 利用包络线法取出每个波峰波谷的值, 然后利用函数插值计算出所对应的包络线, 根据每个 T_{λ_4} 和 T_{λ_2} 所对应的透射率, 就可以求出每个极值点所对应的折射率和薄膜的厚度。

Table 1 The calculated results of the sample
with concentration of 66 mol %

λ /nm	$T\lambda_4$	$T\lambda_2$	折射率	平均厚度/nm
399.0	0.835 401	0.893 730	1.639 54	902.358 1
424.0	0.844 744	0.907 719	1.644 97	
458.0	0.854 884	0.923 266	1.651 03	
493.0	0.862 231	0.935 084	1.655 98	
600.0	0.865 249	0.944 875	1.665 23	
667.0	0.852 22	0.930 797	1.667 40	

Table 2 The calculated results of the sample
with concentration of 75 mol %

λ /nm	$T\lambda_4$	$T\lambda_2$	折射率	平均厚度/nm
388.0	0.799 346	0.865 108	1.662 23	856.498
410.0	0.812 593	0.890 427	1.678 37	
443.0	0.826 892	0.915 880	1.690 93	
479.0	0.836 122	0.929 987	1.694 95	
525.0	0.840 567	0.933 954	1.692 76	
583.0	0.839 063	0.929 483	1.688 97	
647.0	0.835 319	0.932 499	1.699 97	

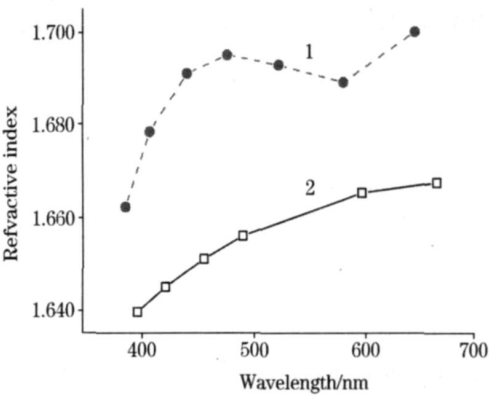


Fig 5 The refraction index with two different
sample concentrations
1: 75 mol %; 2: 66 mol %

由表 1 和表 2 可以看出,两种多层的薄膜样品的平均厚度分别为 902 和 856 nm,考虑可能是由于每组溶胶的浓度不一样,因此所得的薄膜厚度会不一样。在折射率方面,从图 5 中两个样品的折射率分布曲线我们可以发现,两组样品在不同波长的折射率都是随着波长的增加而增加的。相对来说,二氧化锡浓度越高,薄膜的折射率也越大。

参 考 文 献

[1] Brambilla G, Pruneri V, Reekie L. Applied Physics Letters, 2000, 76(7) : 807.
[2] Li Aiwu, Xing Hua, Zhou Cuiling, et al. Materials Science Forum, 2005, 475-479: 3705.
[3] Mani A, Karuppian N, Mahalingam R. Mater. Res. Bull., 1990, 25(6) : 799.
[4] LIU Xiao-lin, ZHANG Wei-qing, TANG Yong-xing, et al(刘晓林, 张伟清, 唐永兴, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 1998, 27(1) : 29.
[5] LIU Xiao-lin, LIANG Pei-hui, ZHANG Wei-qing, et al(刘晓林, 梁培辉, 张伟清, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 1999, 28(4) : 524.
[6] PAN Qing-yi, ZHANG Jian-ping, DONG Xiao-wen, et al(潘庆谊, 张剑平, 董晓雯, 等). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2001, 29: 6.
[7] Razafimahatratra A D, Benatsou M, Bouazaoui M, et al. Optical Materials, 2002, 13(4) : 439.
[8] Tsuyoshi Furusaki, Junichi Takahashi, Hiroshi Takaha, et al. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1993, 101(4) : 441.
[9] Chrysicopoulou P, Davazoglou D, Trapalis Chr, et al. Thin Solid Films, 1998, 323: 188.
[10] YANG Peng, XU Zhi-ling, XU Lei(杨 鹏, 徐志凌, 徐 雷). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3) : 283.
[11] Cisneros Jorge I. Applied Optics, 1998, 37(22) : 5262.
[12] Swanepoel R. J. Phys. E: Sci. Instrum., 1983, 16: 1214.
[13] WAN Bu-yong(万步勇). Laser Journal(激光杂志), 2007, 28(6) : 18.
[14] Cameron Brent D, Rakovic M J, Mehrubeoglu Mehrube, et al. Optics Letters, 1998, 23(7) : 485.
[15] LI Hui, XIE Shu-sen, LU Zu-kang, et al(李 晖, 谢树森, 陆祖康, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 1999, 19(12) : 1662.

Determination of Optical Parameters in Thin Films by Transmittance Spectra

WANG Keng¹, JIA Hongzhi^{1*}, XIA Gui-zhen²

1. Optical & Electronic Information Engineering College, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

2. Political Institute of Shanghai Armed Police, Shanghai 200435, China

Abstract The high tin-doped SiO₂ films prepared by CVD will bring some crystals, but sol gel can control the accurate chemical component of the films. So it can produce high tin-doped materials. In the present paper, the tin-doped SiO₂ films were prepared by a sol gel dip-coating process on glass substrates at concentrations of 66 mol % and 75 mol %. Then dipping was performed several times to enhance the thickness of the films. The transmittance spectrum was obtained by spectrophotometer. Compared with the films prepared in a thin film on a thick substrate previously, the model here has been modified to describe the transmittance of a thick film (substrate) sandwiched between two thin films (coating method). The authors used the curves method to calculate the film's parameters. The result showed that the refractive index of different samples was increased with the wavelength. And the film thickness was about 900 nm.

Keywords Transmittance spectra; Sol gel; SiO₂ films

(Received Mar. 2, 2008; accepted Jun. 6, 2008)

* Corresponding author