

基于双振子模型在线 Low-E 玻璃 功能层光学常量的确定*

黄水平^{1,2}, 徐剑¹, 王占山^{1, **}, 鲁大学³, 苑同锁³

(1 同济大学 精密光学工程技术研究所, 上海 200092)

(2 宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211)

(3 中国耀华玻璃集团公司, 河北 秦皇岛 066013)

摘 要:从光与物质相互作用的微观机理出发, 综合考虑了在线低辐射镀膜玻璃(Low-E 玻璃)功能层材料中自由电子和束缚电子与光的相互作用, 采用双振子模型描述了在线 Low-E 玻璃功能层材料的色散特性. 用双振子模型所得出的理论公式对在线 Low-E 玻璃的透射谱进行了拟合, 得到了 Low-E 玻璃功能层的光学常量. 结果表明, 双振子模型比 Drude 模型可以更准确描述在线 Low-E 玻璃功能层材料的光学特性, 在可见光低频区和红外波段, 用 Drude 模型描述在线 Low-E 玻璃功能层材料的光学特性也能得到较好的结果.

关键词:双振子模型; 在线 Low-E 玻璃; 光学常量

中图分类号: O434; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2008)03-0473-5

0 引言

低辐射镀膜玻璃(Low-E 玻璃)是一种在可见光波段具有高透射率、在远红外波段具有高反射率(80%以上)和低吸收的镀膜玻璃. 它既可满足建筑物良好的采光要求, 又具有很好的隔热性能, 是一种新型的绿色、节能、环保玻璃. 根据生产工艺的不同, Low-E 玻璃分为在线和离线两类. 在线 Low-E 玻璃是指在浮法玻璃生产线上采用化学气相沉积工艺(CVD)生产的镀膜玻璃; 离线 Low-E 玻璃是指在平板玻璃出厂后, 利用磁控溅射设备, 在高真空条件下对某种金属进行等离子体轰击, 使金属从靶表面溅射出来并沉积在玻璃表面而形成的镀膜玻璃. 由于在线 Low-E 玻璃的低辐射层是高温下形成的金属氧化物, 膜层坚硬耐磨, 因而具有很好的化学稳定性和热稳定性, 可以像普通浮法玻璃那样进行清洗、热弯、钢化. 这些特性是离线 Low-E 玻璃无法比拟的.

本文研究的在线 Low-E 玻璃是由耀华玻璃公司生产的, 有两个膜层. 第一层为功能层(即低辐射层), 主体成分是 F 掺杂的 SnO_2 -n-型导电薄膜. 由于功能层中含有高浓度的(10^{20} cm^{-3})自由电子, 其导电性质与金属接近, 在中远红外区有 80% 以上的反射率. 第二层为过渡层, 是以 SiO_xC_y 为主体的膜层. 过渡层的作用主要是抑制热玻璃基体中的碱金

属离子以受主杂质的形式扩散到功能层, 以免引起功能层导电率降低和 Low-E 玻璃雾度的增加. 在可见光和近红外波段, 过渡层材料的折射率为 1.7 左右.

在文献[1]中, 作者曾用 Drude 模型对 Low-E 玻璃的透射曲线进行了拟合, 得到了与实验结果基本相符的相关参量. 但从拟合透射谱线与测量透射谱线的比较中可以看出, 在 400 nm~435 nm 的波长范围内, 两者之间存在明显的差别. 究其原因, 主要是 400 nm~435 nm 这一波长范围位于功能层材料($\text{SnO}_2 : \text{F}$)的基本吸收边附近, 位于该波长范围的入射光除了与功能层中的自由电子发生相互作用外, 还与价带束缚电子发生相对较大的相互作用. Drude 模型仅仅描述了自由电子与光的相互作用, 没有考虑束缚电子与光的相互作用. 因此, 在 Low-E 玻璃的性能拟合中, 如果同时考虑功能层中自由电子、束缚电子与光的相互作用, 可望得到更精确的拟合结果. 基于上述分析, 本文将采用双振子模型来确定在线 Low-E 玻璃功能层的光学常量.

1 原理

光与物质的相互作用实质上是光与物质中微观粒子的相互作用. 自由电子与光的相互作用可用 Drude 模型来描述, 束缚电子与光的相互作用可用 Lorentz 模型来描述^[2-4]. 因此, 综合考虑自由电子和价带束缚电子对介电常量的共同贡献时, Low-E 玻璃功能层材料的复介电常量可写成^[5-8]

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} \left(1 + \frac{A^2}{E_C^2 - E^2 - iEB_L} - \frac{E_P^2}{E^2 + iEB_D} \right) \quad (1)$$

* 国家自然科学基金(60544005)资助

** Tel: 021-65984652 Email: wangzs@mail.tongji.edu.cn

收稿日期: 2007-03-05

式中括号内的第二项代表束缚电子对复介电常量的贡献,第三项代表自由电子对复介电常量的贡献. 其中, $E = h\nu$ (h 为普朗克常量, ν 为入射光的频率) 为入射光子能量, ϵ_∞ 为高频介电常量, A, E_C, B_L 分别为 Lorentz 振子的振幅、中心能和线宽, E_p, B_D 分别为 Drude 模型中的振幅和线宽. 除 ϵ_∞ 外, 式(1)中各量的单位均为能量单位.

根据电磁场理论有^[5,9]

$$n_1 = \left[\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$k_1 = \left[\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (3)$$

根据在线 Low-E 玻璃的膜层结构, 在线 Low-E 玻璃膜系的特征矩阵可表示为^[10-12]

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & i \sin \delta_1 / (n_1 - ik_1) \\ i(n_1 - ik_1) \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \delta_2 & i \sin \delta_2 / n_2 \\ i n_2 \sin \delta_2 & \cos \delta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_s - ik_s \end{bmatrix} \quad (4)$$

式中, $n_1 - ik_1$ 和 $n_s - ik_s$ 分别为功能层和浮法玻璃基底的复折射率 (k_s 在 400 nm ~ 2 000 nm 波段很小, 可不计), n_2 为过渡层的折射率 (根据厂家提供的数据, 在 400 nm ~ 2 000 nm 波段取 1.7); $\delta_1 = 2\pi(n_1 - ik_1)d_1/\lambda$, $\delta_2 = 2\pi n_2 d_2/\lambda$ 分别为功能层和过渡层的位相厚度; d_1, d_2 分别为功能层和过渡层的厚度; λ 为光波长.

进入玻璃基底的光透过率为^[12]

$$T' = \frac{4n_0 n_s}{|n_0 B + C|} \quad (5)$$

考虑基底后表面反射后的透射率为

$$T = \frac{T' T_s}{1 - R_s R} \approx T' T_s \quad (6)$$

式中, T_s, R_s 分别为浮法玻璃基底的单面透射率和单面反射率.

由式(1)~(6)可得双振子模型下 Low-E 玻璃的透射率 T 与光波长 λ , 基底折射率 n_s , 及功能层材料的高频介电常量 ϵ_∞ , 厚度 d_1 , 振子参量 A, E_C, B_L, E_p, B_D 之间的关系式. 其中 $\epsilon_\infty, d, A, E_C, B_L, E_p, B_D$ 为常量, 可通过理论公式对测量数据的拟合得到.

玻璃基底的折射率 n_s , 消光系数 k_s , 单面反射率 R_s , 单面透射率 T_s 由未镀膜浮法玻璃基底的透射谱和反射谱联合计算得到. 所用关系式为^[2]

$$R_0 = R_s \left(1 + \frac{(1 - R_s)^2 e^{-2\alpha d}}{1 - R_s^2 e^{-2\alpha d}} \right) \quad (7)$$

$$T_0 = \frac{(1 - R_s)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R_s^2 e^{-2\alpha d}} \quad (8)$$

$$T_s = 1 - R_s \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k_s}{d} \quad (10)$$

$$R_s = \frac{(n_s - 1)^2 + k_s^2}{(n_s + 1)^2 + k_s^2} \quad (11)$$

式中, α 为基底的吸收系数, d 为基底厚度.

2 结果与讨论

图 1 为利用式(7)~(11)计算得到的玻璃基底折射率和消光系数. 从图 1 可以看出, 在 400 nm ~ 2 000 nm 波长范围内, 玻璃基底的消光系数在 10^{-6} 数量级, 因而, 在此波长范围内玻璃基底的消光系数可以忽略不计.

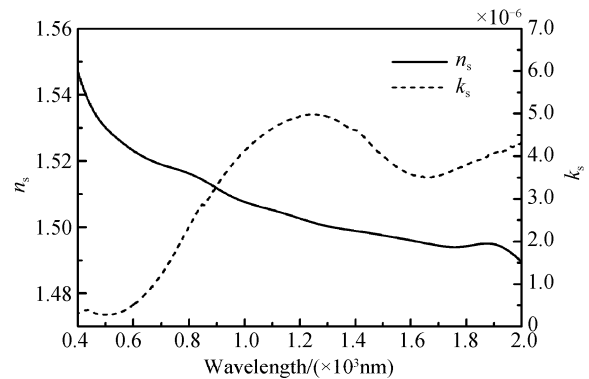


图 1 玻璃基底的折射率(n_s)和消光系数(k_s)

Fig. 1 Refractive index (n_s) and extinction coefficient (k_s) of substrate

利用式(1)~(6)计算得到了 Low-E 玻璃透射率 T 与光波长 λ 及功能层光学常量间的关系式, 再用所得的关系式对测量得到的 Low-E 玻璃透射谱进行拟合 (如图 2), 可得到 Low-E 玻璃功能层的光学常量. 从图 2 可以看出, 双振子模型拟合出的透射光谱曲线要比 Drude 模型拟合出的透射光谱曲线更接近测量结果, 尤其是在吸收边附近. 这也说明了入射光波长离基本吸收边越近, 光与束缚电子的作用越强.

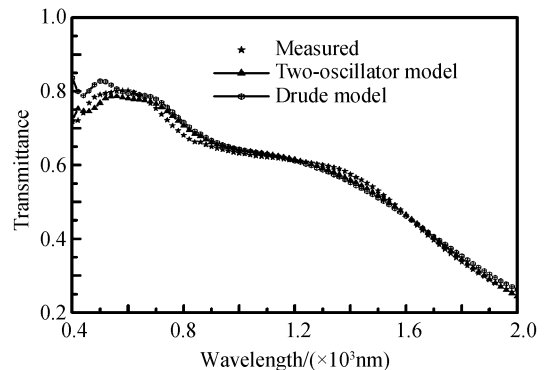


图 2 在线 Low-E 玻璃的测量透射谱和拟合透射谱

Fig. 2 Measured transmittance and calculated transmittance of online Low-E glass

上述拟合得到的在线 Low-E 玻璃功能层的光学常量为: $\epsilon_\infty = 4.06, A = 0.442$ eV, $E_C = 3.77$ eV,

$B_L=0.588\text{ eV}, E_p=0.669\text{ eV}, B_D=0.177\text{ eV}, d_1=316\text{ nm}$.

拟合得到的 E_p 为自由电子等离子体共振频率对应的能量,由此求得功能层自由电子的等离子体共振频率为^[13-14]

$$\omega_p = E_p/\eta = 1.01 \times 10^{15}\text{ rad/s} \quad (12)$$

拟合得到的 B_D 为自由电子弛豫频率对应的能量,由此求得功能层自由电子弛豫频率为

$$\gamma = B_D/\eta = 2.68 \times 10^{14}\text{ rad/s} \quad (13)$$

由上述等离子体共振频率和弛豫频率可求得 Low-E 玻璃透射区与反射区的分界波长为

$$\lambda_d = \frac{2\pi C}{(\omega_p^2 - \gamma^2)^{1/2}} \approx 1.936\ \mu\text{m} \quad (14)$$

此结果与测量结果(1.935 μm)相符.图 3 示出了 Low-E 玻璃的透射光谱和反射光谱曲线,透过率和反射率相等的波长为透射区与反射区的分界波长^[15].

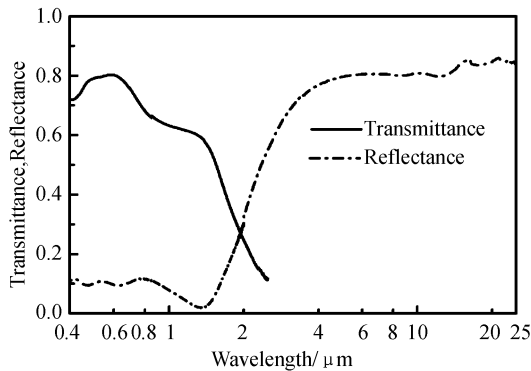


图 3 在线 Low-E 玻璃的光谱特性
Fig. 3 Spectral properties of online Low-E glass

由拟合出的光学常量及式(1),得到了功能层材料的介电常量实部和虚部的色散特性,见图 4. 由计算出的介电常量和式(2),(3),得到了功能层材料的折射率和消光系数的色散特性,见图 5. 由图 5 可知,在可见光波段,功能层材料的折射率在 1.86 ~ 2.01 之间.

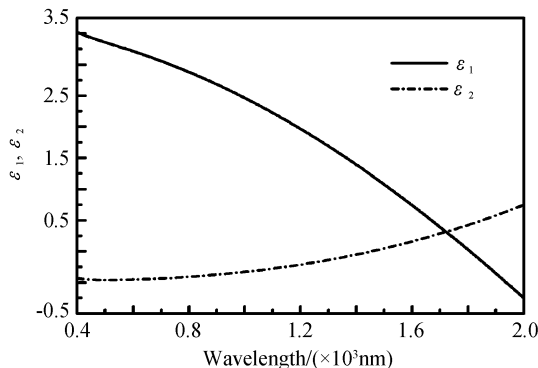


图 4 在线 Low-E 玻璃功能层介电常量实部(ϵ_1)与虚部(ϵ_2)的色散曲线
Fig. 4 Real part (ϵ_1) and imaginary part (ϵ_2) of dielectric constant of functional layer

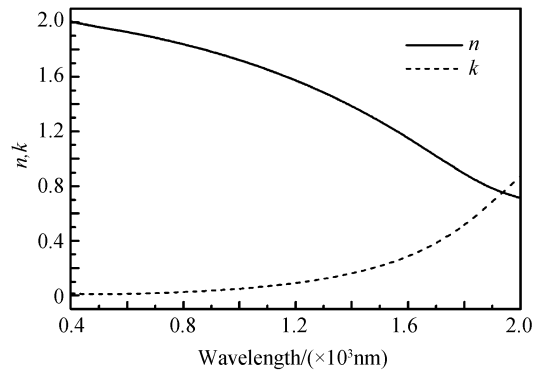


图 5 在线 Low-E 玻璃功能层的折射率和消光系数色散曲线
Fig. 5 Refractive index (n) and extinction coefficient (k) of functional layer

为进行定量比较,在表 1 和表 2 中分别列出了 Drude 模型和双振子模型在 400 nm~2 000 nm 波段部分波长处的复介电常量和复折射率的具体数据.从两表中的数据可以看出,对于复介电常量,在靠近基本吸收边的短波区间,复介电常量虚部相对实部较小,起主要作用的是复介电常量实部,此时两种模型所得结果相差相对较大;而在远离基本吸收边的长波区间,复介电常量实部相对虚部较小,起主要作用的是复介电常量虚部,此时两种模型所得结果相差相对较小.对于复折射率,在靠近基本吸收边的短波区间,复折射率虚部相对实部较小,在光学性质中起主要作用的是复介电常量实部,此时两种模型所得结果相差相对较大;而在远离基本吸收边的长波区间,复折射率实部与虚部大小相当,材料的光学性质由折射率实部和虚部共同决定,此时两种模型所得结果相差相对较小.这一点从两种模型拟合出的透射光谱曲线也能看出.由此可知,分析 Low-E 玻璃在可见光低频区和红外波段的光学特性时,采用相对

表 1 Drude 模型拟合结果

波长 λ/nm	n	k	ϵ_1	ϵ_2
400	1.905 1	0.002 9	3.629 5	0.011 2
405	1.904 0	0.003 1	3.625 2	0.011 6
410	1.902 9	0.003 2	3.620 9	0.012 1
415	1.901 7	0.003 3	3.616 5	0.012 5
1985	0.725 1	0.831 1	-0.165 0	1.205 2
1990	0.722 2	0.840 3	-0.184 5	1.213 8
1995	0.719 5	0.849 6	-0.204 1	1.222 5
2000	0.716 8	0.858 8	-0.223 7	1.231 3

表 2 双振子模型拟合结果

波长 λ/nm	n	k	ϵ_1	ϵ_2
400	2.005 2	0.017 4	4.0205	0.069 8
405	2.002 8	0.016 2	4.0108	0.064 8
410	2.000 4	0.015 1	4.001 4	0.060 5
415	1.998 1	0.014 3	3.992 3	0.057 0
1985	0.722 8	0.845 9	-0.193 1	1.222 8
1990	0.720 0	0.855 3	-0.213 2	1.231 6
1995	0.717 2	0.864 7	-0.233 4	1.240 5
2000	0.714 6	0.874 2	-0.253 6	1.249 3

简单的经典 Drude 模型也能得到较好的结果.

3 结论

以耀华玻璃集团生产的在线 Low-E 玻璃为样品,在综合考虑自由电子和束缚电子对介电常量贡献的情况下,用双振子模型描述了在线 Low-E 玻璃功能层材料的色散特性,并由此得到了在线 Low-E 玻璃的透射率与功能层光学常量之间的关系式.用所得的理论公式对测得的透射光谱曲线进行拟合,得到了 Low-E 玻璃功能层的光学常量.结果表明,与经典 Drude 模型相比,采用双振子模型可更全面、更准确地描述在线 Low-E 玻璃的光学特性.此外,在分析 Low-E 玻璃在可见光低频区和红外波段的光学特性时,采用相对简单的经典 Drude 模型也能得到较好的结果.

参考文献

- [1] HUANG Shui-ping, WANG Li, XU Jian, *et al.* Optical property mechanism of online Low-E glass and determination of optical constants of functional coating[J]. *Opt Instrum*, 2006, **28**(4): 129-132.
黄水平, 王利, 徐剑, 等. 在线 Low-E 玻璃光学特性机理及其功能层光学常量的确定[J]. *光学仪器*, 2006, **28**(4): 129-132.
- [2] FANG Rong-chuan. Solid state spectroscopy [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001: 4-35.
方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001: 4-35.
- [3] JIANG Ping, XU Zhi-zhong. Brief course of solid state physics [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2000: 171-196.
蒋平, 徐至中. 固体物理简明教程[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000: 171-196.
- [4] MO Dang. Solid state optics[M]. Beijing: Higher Education Press, 1996: 38-44.
莫党. 固体光学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 38-44.
- [5] HU Z G, WANG S W, HUANG Z M, *et al.* Infrared optical properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by spectroscopic ellipsometry [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **440**: 190-194.
- [6] LAMNI R, MARTINEZ E, SPRINGER S G, *et al.* Optical and electronic properties of magnetron sputtered ZrN_x thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **447~448**: 316-321.
- [7] NOSAL W H, THOMPSON D W, YAN L, *et al.* Infrared optical properties and AFM of spin-cast chitosan films chemically modified with 1,2 Epoxy-3-phenoxy-propane[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2005, **46**: 26-31.
- [8] LOSURDO M. Relationships among surface processing at the nanometer scale, nanostructure and optical properties of thin oxide films[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **455~456**: 301-312.
- [9] WANG Qing-xue, WEI Yan-feng, ZHU Jian-mei, *et al.* Infrared transmission spectroscopy of B^+ implanted HgCdTe epilayers[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(8): 1179-1182.
王庆学, 魏彦锋, 朱建妹, 等. B^+ 注入 HgCdTe 外延材料的红外透射光谱分析[J]. *光子学报*, 2005, **34**(8): 1179-1182.
- [10] CHEN Rui-gai, WANG Qiong-hua, XIN Yan-xia. Interference filters in the optically written display based on Up-conversion of near infrared light [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(6): 863-866.
陈瑞改, 王琼华, 辛燕霞. 近红外光上转换发光显示器中干涉过滤膜的设计[J]. *光子学报*, 2006, **35**(6): 863-866.
- [11] SANG Tian, WANG Zhan-shan, WU Yong-gang, *et al.* Research on guide-mode resonance for sub-wavelength dielectric grating[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(5): 642-645.
桑田, 王占山, 吴永刚, 等. 亚波长介质光栅导模共振研究[J]. *光子学报*, 2006, **35**(5): 642-645.
- [12] MACLEOD H A. Thin-film optical filters [M]. London: Institute of Physics Publishing, 1989: 37-50.
- [13] WOOLLAM J A, MCGAHAN W A, JOHS B D. Ellipsometric measurement of the optical properties and electrical conductivity of indium Tin Oxide thin films [C]. *SPIE*, 1994, **2253**: 962-968.
- [14] SNYDER P G, TIWALD T E, THOMPSON D W, *et al.* Infrared free carrier response of $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}_{0.17}\text{Sb}_{0.83}$ epilayers on GaSb[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **313~314**: 667-670.
- [15] ADNANE M, CACHET H, FOLCHER G, *et al.* Beneficial effects of hydrogen peroxide on growth, structural and electrical properties of sprayed fluorine-doped SnO_2 films[J]. *Thin Solid Films*, 2005, **492**: 240-247.

Determination of Optical Constants of Functional Coating of Online Low-E Glass Based on Two-Oscillator Model

HUANG Shui-ping^{1,2}, XU Jian¹, WANG Zhan-shan¹, LU Da-xue³, YUAN Tong-suo³

(1 *Institute of Precision Optical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

(2 *Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China*)

(3 *Yaohua Glass Group Corporation, Qinhuangdao, Hebei 066013, China*)

Received date: 2007-03-05

Abstract: Based on the micro-mechanism of interaction between light and substance, the two-oscillator model which represents the sum of the contributions of free electrons and bound electrons was used to characterize the dispersion characteristics of functional coating of online Low-E glass. The optical constants of functional coating of online Low-E glass were obtained by fitting the measured transmission spectrum using theoretical formula derived from the two-oscillator model. The fitting results show that the two-oscillator model is preferable to the Drude model to characterize the optical properties of functional coating of online Low-E glass. Good fitting results can also be obtained using the Drude model in the infrared region and the low frequency range of the visible region.

Key words: Two-oscillator model; Online Low-E glass; Optical constants



Huang Shuiping was born in 1965. He received the M. S. degree from Tongji University, in 2002. Now he is an associate professor of Ningbo University and is pursuing Ph. D degree in Optics at Tongji University. His research interests include thin film optics and optoelectronic detection.