

3534
周炳琨
莫小成

860901
清华大学无线电电子学系
上海交通大学物理系

论文
860903
860903

金属块料衬底上淀附介质层的光学性质研究

杨心亮 齐继宁 郭红 章志鸣

(复旦大学物理系)

提要: 本文介绍利用 ATR 方法决定在金属块料衬底上淀附介质膜层的厚度及介电常数, 用 Otto 结构测量样品的 ATR 谱, 并利用计算机和理论值进行拟合运算, 从而获得较好的结果。

Study on optical properties of superficial layers on bulk metal surfaces

Yang Xinliang, Qi Jining, Guo Hong, Zhang Zhiming

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

Abstract: Optical properties of superficial layers on bulk metal surface are determined by ATR technique with the Otto configuration. The measured ATR spectra are fitted with the theoretical calculations and their optical constants and thickness of the superficial layers are determined.

一、引言

从固体的量子理论知, 凝聚态物质的电子结构是与其光学特性密切相关的。因而利用某些光学手段可以获得物质薄膜和其表面状态的大量信息, 衰减全反射法 (Attenuated Total Reflection 简称 ATR) 与传统光学探测法不同, 它是利用光子与密集在固体表面上元激发之间的耦合来获得表面状态信息的。由于它基于共振效应克服了传统光学的缺点, 具有灵敏度高、设备简单、无接触测量等特点, 因而具有广泛的应用前景。Otto 曾

提出利用全反射时产生的倏逝波与无辐射表面等离子波 (Surface Plasma Wave 简称 SPW) 相耦合, 在一定的条件下将入射光能量耦合到 SPW 中, 使全反射区域呈现一明显的吸收峰即衰减全反射, 对衰减峰的测量可以获得有关表面状态的信息。我们在实验中利用所建立的一套 ATR 装置测量了银衬底和银衬底上淀附极薄透明介质层的 ATR 谱, 并利用计算机和理论值进行拟合运算, 从而对淀附的极薄介质膜层的光学性质进行研究。

收稿日期: 1986年9月1日。

二、原 理

无辐射表面等离子波 (SPW) 是一种非均匀的沿着金属-介质界面传播的横向磁场电磁波, 其振幅随离开界面法线方向距离的增大而成指数式的衰减。SPW 存在于 $\epsilon'_3(\omega) < -1$ 的频率区域之中, 其中 $\epsilon'_3(\omega)$ 是金属复介电常数 $\epsilon_3(\omega) = \epsilon'_3(\omega) + i\epsilon''_3(\omega)$ 的实部。SPW 是 TM 波, 入射光波只有 TM 波才可能激发 SPW。在金属-介质界面, 一束 TM 光波以 θ 角入射到金属表面, 在金属表面激起的电荷波动, 其相速度大于介质中光的相速度, 二者不能匹配。因此, SPW 不可能通过从入射到介质中的 TM 波与它直接耦合而获得能量。Otto 提出了一种利用一个耦合棱镜在全反射时产生的倏逝波来和金属介质界面的 SPW 相耦合的方法。这种方法即可以通过改变入射角(角度扫描)来使两波发生耦合, 也可以通过改变入射光频率(频率扫描)来达到耦合。本文采用的是角度扫描法。并用倏逝波激励表面等离子体波来测量 ATR 谱。

设一束 TM 波入射到棱镜、空气隙、金属系统上, 入射光频率为 ω , 入射角为 θ , 棱镜的折射率 n_0 。当入射角 $\theta > \theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{1}{n_0}\right)$ 时, 入射光波矢的切向分量 $K_x(\theta)$ 可能与 SPW 的波矢 K 满足耦合条件而发生耦合。由于 SPW 的波矢 K 为复数, 而倏逝波波矢 $K_x(\theta)$ 为实数, 故耦合条件只能近似满足, 即 $K_x(\theta) \approx R_0(K)$ 。当入射角 $\theta = \theta_{ATR}$ 时, 由于入射光的部分能量耦合到了 SPW, 因而在反射率曲线上呈现出了一个衰减峰, 即 ATR 谱, 并在 $K_x(\theta) \approx R_0(K)$ 处有一极小值。如图 1 示出了在介电常数为 ϵ_3 的金属衬底上淀附一层厚度为 d_f 、介电常数为 ϵ_2 的薄层介质, 构成棱镜、空气隙、薄层介质、金属衬底的四介质结构。四介质系统中的极薄介质层 d_f

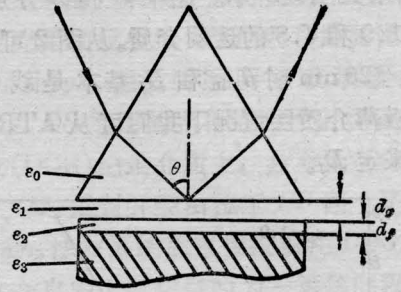


图 1

是对棱镜、空气隙、金属的 Otto 结构耦合条件的一个微扰, 这对满足共振耦合条件的波矢 K 来说需作一个修正。这一点可以从 ATR 谱极值位置的漂移中看出。利用 Fresnel 公式对图 1 所示四介质结构反射率关系表示如下:

$$R = |r_{0123}|^2 = \left| \frac{r_{01} + r_{123}e^{2i\delta_1}}{1 + r_{01} \cdot r_{123}e^{2i\delta_1}} \right|^2$$

其中

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\delta_2}}{1 + r_{12} \cdot r_{23}e^{2i\delta_2}},$$

$$\delta_1 = K_1 d_g, \quad \delta_2 = K_2 d_f,$$

$$r_{ij} = \frac{\epsilon_j K_i - \epsilon_i K_j}{\epsilon_j K_i + \epsilon_i K_j},$$

$$K_i = \frac{\omega}{c} (\epsilon_i - \epsilon_0 \sin^2 \theta)^{1/2}.$$

用上述反射率公式编制程序对图 1 所示的四介质系统在不同入射角下的反射率进行计算, 可得到 ATR 谱的极值位置随 d_f 的变大大将向角度增大的方向移动, 同时 ATR 谱的耦合深度则由空气隙厚度 d_g 和薄层介质厚度 d_f 所决定。由于激发 SPW 的倏逝波的强度随棱镜和空气界面法线方向距离增大而指数衰减, 故 d_g 和 d_f 必须控制在一定的厚度使 ATR 耦合最深。当薄层介质的厚度 d_f 增大时, 空气隙厚度 d_g 必须减少, 反之 d_g 就必须增大。我们对 $d_g = 0$ 的特殊情况作了计算, 若入射光波长 632.8 nm, 棱镜折射率 $n_0 = 1.7254$, 银衬底介电常数 $\epsilon_3 = -17 + 0.5i$, 要使 ATR 谱耦合最深, d_f 必须为 1000 nm。我们还对 ATR 谱极值位置随 d_f 的变化作了计

算,结果如图2所示。图中A和B分别表示 ϵ_2 为1.9和4.8的透明介质。从图2可看出,当 $D_f < 20$ nm时 θ_{min} 和 D_f 基本是线性的,即在极薄介质层情况下我们可从ATR谱的位移来定 D_f 。

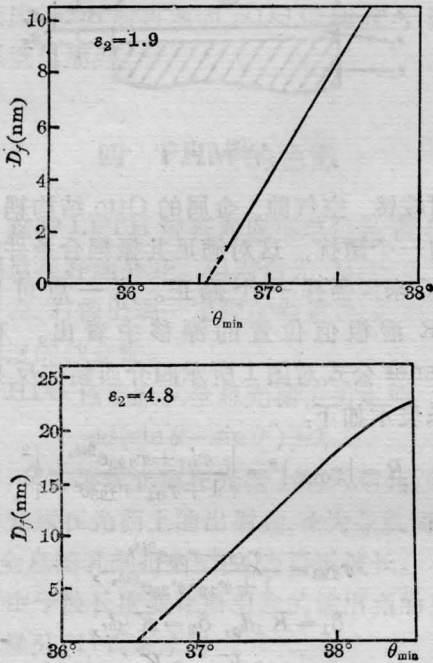


图 2

三、实验方法

系统装置如图3所示。光源为He-Ne激光器,经 P_1 、 P_2 偏振器成TM波,偏振器 P_2 决定偏振方向,偏振器 P_1 控制光强。出射光经衰减器 T 进入光电倍增管。光电倍增管输出信号分别既可送到X-Y记录仪,亦可经I/V变换和A/D变换送入计算机。样品与棱镜之间的空气隙由压电陶瓷来驱动。空气隙厚度 d_g 控制在 10^3 nm范围内。整个棱镜、样品、压电陶瓷安置在一个可以转动的平台上,用步进马达控制进行角度扫描,利用图3装置可以测出金属衬底上淀附介质膜层的ATR谱。在实验中,金属衬底选用的是银,并分别对LiF和ZnS薄层介质进行测量和拟合计算。

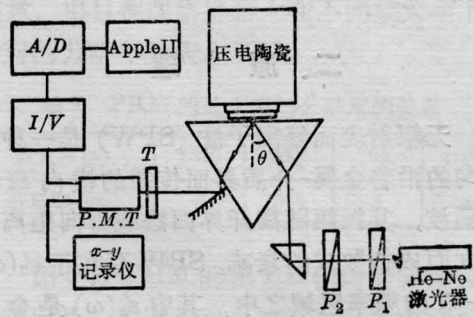


图 3

四、实验结果及讨论

图4是四介质系统的实验曲线,分别表示银衬底和不同厚度LiF薄层介质的ATR谱。根据实验测得的银的ATR谱,利用微分修正法进行最小二乘法拟合。由拟合曲线可求得银的介电常数及空气隙厚度 d_g ,如表1所示。比较拟合点的实验值和拟合值均方差之和为 S_B 。在图4可以看出银衬底上淀附薄层介质LiF后,ATR谱会向角度增大方向位移。根据理论计算,厚度小于20 nm时,ATR谱位移和淀附介质的厚度成正比。所以可以根据ATR谱的位移决定 d_f 值。同样对银衬底上薄层介质ZnS的ATR谱进行了测量和拟合运算,结果如表2所示。可以看出ZnS薄层介质随膜层厚度的增加介电常数的实部也在变大,到了一定的厚度后其变化就不大了。由于薄层介质在极薄情况下,

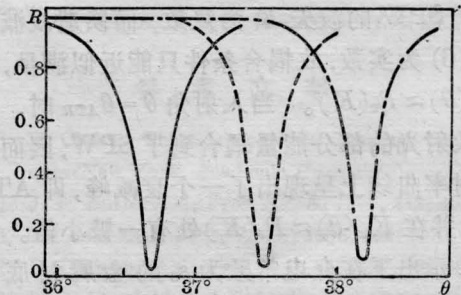


图 4

—Ag, ...LiF10.7 nm, -.-LiF20.9 nm

(下转第 688 页)

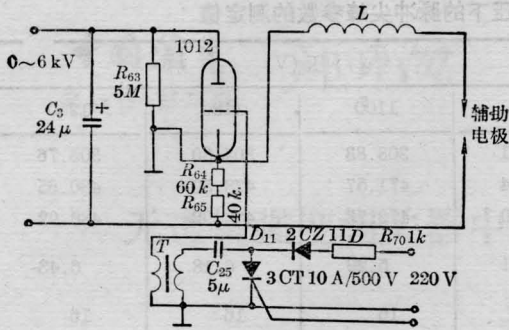


图4 辅助电极可控延时加压电路

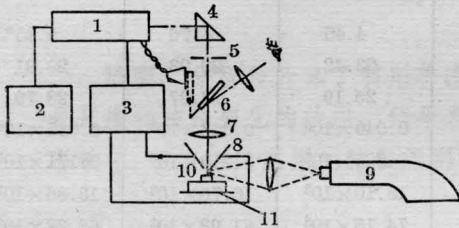


图5 超声调制激光微区光谱仪示意图

- 1—超声调制固体激光器；2—超声振荡器；
3—控制电源；4—棱镜；5—光阑；6—反射镜；
7—物镜；8—辅助电极；9—摄谱仪；
10—样品；11—载物台

(圆柱、阶梯形和悬链形变幅杆)的输出端粘上激光多层介质全反膜片,作为该激光器的全反射镜。

三、分析与讨论

1. 从图1使我们清楚地看到未经超声调制的激光源,由于激光器在多模振荡时,各模式之间没有确定的位相关系,造成了输出激光的波形杂乱无章,

强度呈现出随机、无规则起伏的尖峰群。超声调制后,输出变成了有规则的脉冲尖峰序列,峰值功率提高,减少了传热损耗,从而能更充分地利用辐射能。

2. 由图1和表1看到,光泵电压从950V递增至1250V时,激光输出平均能量递增。由于脉冲个数不变(皆为16),所以其脉冲尖峰平均输出能量以及峰值功率亦递增。此激光输出平均能量或脉冲尖峰平均输出能量与光泵电压的二次方成正比。

3. 通过对图3的测量证实,当光泵电压一定时,脉冲尖峰宽度随着超声振幅的增加而减小,峰值功率相应增大,即增大超声振幅,可提高峰值功率水平。由该图还可见,电压一定,依次增大超声振幅为6 μm、12 μm、24 μm和36 μm时,尖峰个数分别为13、14、15、和16个。这说明“超声调制激光微区光谱仪”在一定范围内,可以通过加大超声振幅来达到提高能量的目的。

4. 辅助电极可控延时加压(可在0~6000V范围内连续可调适时加压)提高了谱线强度,改善了谱线质量,降低了光谱背景,提高了光谱分析灵敏度。

5. 通过正交实验,选定主要参数后,用同一标准样品重复摄取13条光谱。对Mg($\lambda=279.03\text{ nm}$)和Al($\lambda=396.15\text{ nm}$)做了测定,其变异系数CV值分别为6.54%和7.56%,充分证明了该仪器灵敏可靠,性能稳定,重复性好。

参 考 文 献

- [1] Г. Н. Белова; *Кван. электр.*, 1979, 6, №8, 1740.
[2] 富崇大等;《中国激光》,1983, 10, No. 1, 20~25.
(1986年8月20日收稿)

(上接第676页)

表 1

	Ag	LiF(1)	LiF(2)	LiF(3)
$d_f(\text{nm})$		10.7	20.2	21.6
$d_g(\text{nm})$	8.3×10^2	6.9×10^2	6.4×10^2	6.2×10^2
e'	-17.1	1.87	1.88	1.9
e''	1.55	0.01	0.03	0.05
S_B	4×10^{-3}	0.08	0.06	0.06

表面是非连续的岛状集合体,ATR方法研究宏观的光学现象是统计平均的效果,因而薄层介质在极薄情况下(即岛状集合体)的介电常数实部总是偏小的。所以当膜层加厚岛状集合体趋于连续时,介电常数实部变化也

表 2

	Ag	ZnS(1)	ZnS(2)	ZnS(3)	ZnS(4)	ZnS(5)
$d_f(\text{nm})$		1.6	1.7	3.6	10.0	13.0
$d_g(\text{nm})$	7.3×10^2	6.0×10^2	6.0×10^2	6.7×10^2	5.2×10^2	5.0×10^2
e'	-15.6	3.76	3.78	4.34	4.87	4.86
e''	0.8	0.01	0.01	0.02	0.05	0.03
S_B	3×10^{-3}	4×10^{-3}	3×10^{-3}	0.01	5×10^{-3}	5×10^{-3}

就不大了。

参 考 文 献

- [1] A. Otto; *Z. Physik*, 1986, 216, 398.
[2] H. Kitajima et al.; *Appl. Opt.*, 1981, 20, 1005.
[3] 杨心亮等;《中国激光》,1987, 14, No. 2, 81.