

# 单波长光激励 SPW 测定金属膜厚度 与介电常数

周骏·崔春翔\* 贾振红 陈益新

(上海交通大学应用物理系·材料科学系, 上海, 200030)

**提要** 采用衰减全反射(ATR)技术, 单波长激励金属膜表面等离子激元波(SPW)的共振吸收峰, 在考虑金属膜表面粗糙度的情况下, 用非线性最小二乘曲线拟合同时确定出了金属膜厚度与介电常数, 并在另一波长下获得验证。

**关键词** 衰减全反射, 表面等离子激元波, 曲线拟合

## 1 引言

在与薄膜有关的许多近代技术领域, 人们对薄膜表面和界面表征技术的兴趣日益增长, 而激励金属膜表面等离子激元波(SPW)的衰减全反射(ATR)技术已经证明特别适用于几十纳米厚的薄金属膜的研究<sup>[1]</sup>。Lopez-Rios 和 Vuye<sup>[2]</sup> 在事先预知金属膜介电常数  $\epsilon(\omega)$  的实部和虚部关系的情况下, 利用 ATR 技术激励表面等离子激元波(SPW)测定了金属膜厚度与介电常数。W. P. Chen 与 J. M. Chen<sup>[3]</sup> 和杨傅子等人<sup>[4]</sup> 分别用双波长法和双介质法从 SPW 的共振吸收峰中同时确定出金属膜厚度与介电常数的实部和虚部。L. M. Kocharyan<sup>[5]</sup> 还提出了激励非线性表面波测金属膜厚度的双强度法。然而, 上述工作在寻求适合 SPW 共振吸收峰的金属膜厚度与介电常数时均采用迭代拟合算法, 需要特别解出一个初始迭代值, 而且没有考虑金属膜表面粗糙度的影响。最近, D. S. Nethl 和 R. Kovacs<sup>[6]</sup> 采用光栅耦合激励金属膜表面等离子激元波测定 TiN 膜的介电常数时, 在拟合计算中也忽略了膜表面粗糙度的散射影响。本文采用衰减全反射(ATR)技术, 用单一波长激光激励待测金属膜的表面等离子激元波的共振吸收峰, 应用 Debye-Waller 因子<sup>[7,8]</sup> 考虑金属膜表面粗糙度的影响, 采用非线性最小二乘曲线拟合同时确定出了金属膜厚度与介电常数, 放宽了对初始迭代值的要求, 实验结果也在另一波长下获得, 并由扫描电子显微镜作了验证。

## 2 理论分析

我们采用图 1 所示的棱镜-金属-介质结构的 Kretschmann<sup>[9]</sup> 激励方式。设金属膜厚度为  $d$ , 介电常数  $\epsilon_m(\omega) = \epsilon'_m(\omega) + i\epsilon''_m(\omega)$  [一般有  $\epsilon'_m(\omega) < 0$ ,  $\epsilon''_m(\omega) \ll |\epsilon'_m(\omega)|$ ], 棱镜折射率为  $n_p$ , 则  $\epsilon_p$

$= n_p^2$ , 介质为空气, 折射率  $n_e = 1, \epsilon_e = n_e^2$ 。自棱镜一侧入射频率为  $\omega$  的 TM 偏振光, 当入射角  $\theta$  大于临界全反射角  $\theta_c$  后, 在  $\theta = \theta_{ATR}$  角度将在金属与空气界面上激励出表面等离子激元波, 其波矢为

$$K = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_m \epsilon_e}{\epsilon_m + \epsilon_e} \right)^{1/2} \quad (1)$$

当入射光在界面处产生迅衰波 ( $\theta > \theta_c$ ) 时, 其平行界面的波矢分量为

$$K_{//} = \frac{\omega}{c} n_p \sin(\theta) \quad (2)$$

当迅衰波与表面等离子激元波达到相位匹配时, 即  $K = K_{//}$  时, 就会产生一共振衰减全反射峰, 入射光能量被耦合成表面波传输。由于  $K$  是复数,  $K_{//}$  是实数, 所以它们只能近似相位匹配, 即在  $\theta = \theta_{ART}$  处有  $(\omega/c)n_p \sin\theta_{ART} = \text{Re}(K)$ , 所以

$$\theta_{ATR} = \sin^{-1} \left[ \frac{c}{n_p \omega} \text{Re}(K) \right] \quad (3)$$

根据 Fresnel 公式和介质膜理论<sup>[10]</sup>, 我们可以把棱镜-金属-介质结构下的反射率表示成入射角  $\theta$  的函数

$$R = \left| \frac{r_{pm} + r_{me} \exp(i2K_{m\perp}d)}{1 + r_{pm}r_{me} \exp(i2K_{m\perp}d)} \right|^2 \quad (4)$$

其中

$$r_{pm} = \frac{\epsilon_m K_{p\perp} - \epsilon_p K_{m\perp}}{\epsilon_m K_{p\perp} + \epsilon_p K_{m\perp}}$$

$$r_{me} = \frac{\epsilon_e K_{m\perp} - \epsilon_m K_{e\perp}}{\epsilon_e K_{m\perp} + \epsilon_m K_{e\perp}}$$

$$K_{j\perp} = \left( \epsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} - K_{//}^2 \right)^{1/2} \quad (j = p, m, e)$$

上式中的  $K_{j\perp}$  是与介质  $j$  垂直的波矢分量,  $r_{pm}$  和  $r_{me}$  分别是棱镜-金属和金属-介质界面的反射系数。

由于界面处的不平整性会诱导光的散射损耗, 使激励的表面等离子激元波共振吸收峰的位置相对于“平滑(smooth)”表面的峰位置产生位移以及 Lorentzian 线型的展宽<sup>[11]</sup>。同时考虑到文献[11]中描述粗糙度影响的高斯相关函数的局限, 我们采用 Debye-Waller 因子<sup>[7]</sup>描述介质  $i$  和介质  $j$  之间界面粗糙度的影响

$$F_{ij} = \exp \left\{ -2 \left( \frac{2\pi\sigma_{ij}\epsilon_j^{1/2} \cos\theta_i}{\lambda} \right)^2 \right\} \quad (i, j = p, m, e) \quad (5)$$

式中  $\sigma_{ij}$  是介质之间界面的方均根粗糙度。我们这里设棱镜-金属界面的  $\sigma_{pm} = \sigma_m = \sigma_1$ , 金属-介质界面的  $\sigma_{me} = \sigma_m = \sigma_2$ ,  $\theta_i$  是光在介质界面处的折射角, 且  $n_p \sin\theta = \sqrt{\epsilon_m} \sin\theta_m = n_e \sin\theta_e$ 。

因此, 表示反射率与入射角关系的(4)式应修改为

$$R = \left| \frac{F_{pm}r_{pm} + F_{me}r_{me} \exp(i2K_{m\perp}d)}{1 + F_{pm}r_{pm}F_{me}r_{me} \exp(i2K_{m\perp}d)} \right|^2 \quad (6)$$

由前述可知, 当  $\theta = \theta_{ATR}$  时, 反射率  $R$  有一极小值  $R = R_{min}$ 。因此, (6) 式是表征表面等离子激元

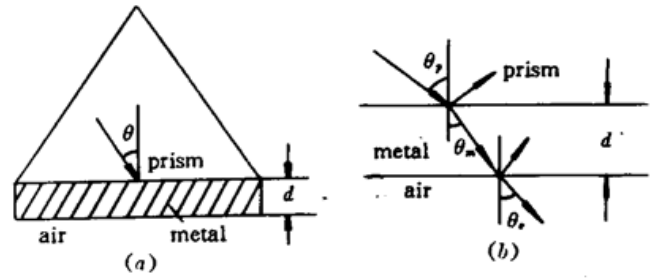


Fig. 1

(a) the configuration of prism-metal-dielectric medium;

(b) the plane parallel slab model of metal film

波共振吸收峰曲线的理论公式。

### 3 实验过程

本实验采用角度扫描方法,在图 2 所示的实验装置上测量反射光的光强  $I_r(\theta)$ ,从而获得反射率的实验曲线  $R(\theta)$ ,由此可求得金属膜厚度和介电常数。实验中,我们还同时测量了透射光强  $I_t(\theta)$ ,由此可比较精确地确定  $R(\theta)$  曲线上全反射临界角  $\theta_c$  的位置。

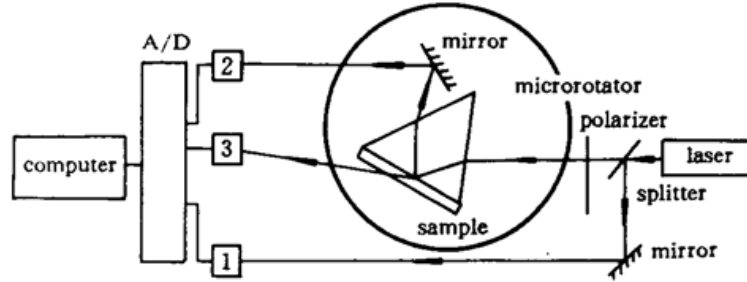


Fig. 2 Schematic of the experimental setup

在图 2 中,我们分别使用了 He-Ne 激光器(632.8 nm)和 Ar<sup>+</sup> 激光器(514.5 nm)进行实验,分束镜分出两束光,一束作为探测光,另一束监视激光器功率稳定情况,探测器 2,3 分别探测经过样品后的反射光强和透射光强,探测器 1,2,3 的信号均由计算机作数据采集和处理。实验样品是银膜,采用真空蒸镀法制备在棱镜底面上。棱镜由 ZF<sub>7</sub> 玻璃制作,在  $\lambda = 632.8$  nm 入射光下,  $n_p = 1.799$ ,在  $\lambda = 514.5$  nm 下,  $n_p = 1.822$ 。棱镜经丙酮、乙醇初步处理后在超声波下用清洗液清洗,再浸泡于去离子水中送到烘箱中干燥,最后在  $2.666 \times 10^{-3}$  Pa 的真空中蒸镀银膜,蒸镀速率约 2 nm/s。

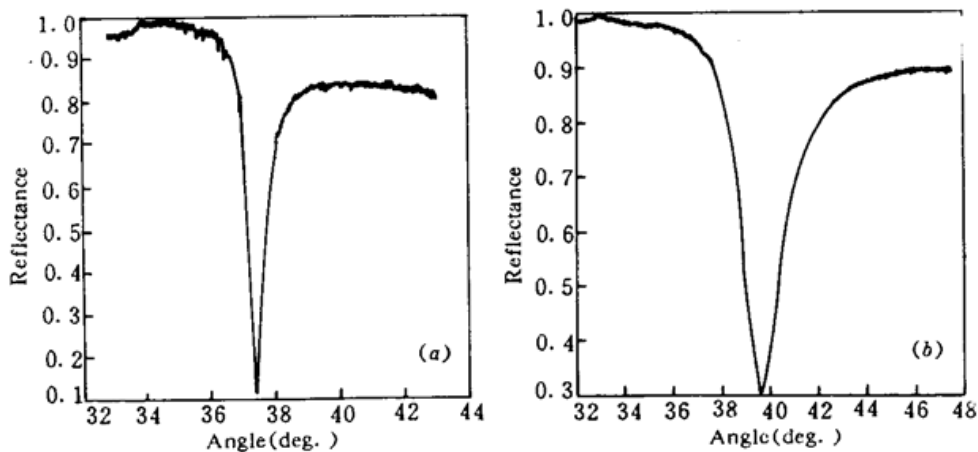


Fig. 3 The experimental curves of  $R-\theta$  at (a)  $\lambda = 632.8$  nm; (b)  $\lambda = 514.5$  nm

### 4 结果与讨论

实验得到的两种波长下表面等离子激元波共振吸收峰曲线如图 3 所示。为了用非线性最小二乘法处理图 3 中某一波长下的实验曲线,利用(6)式构造曲线拟合误差函数为

$$Q(\omega) = \sum_{i=1}^M g_i [R_m(\theta_i, \omega) - R_c(\theta_i, \omega)]^2 \quad (7)$$

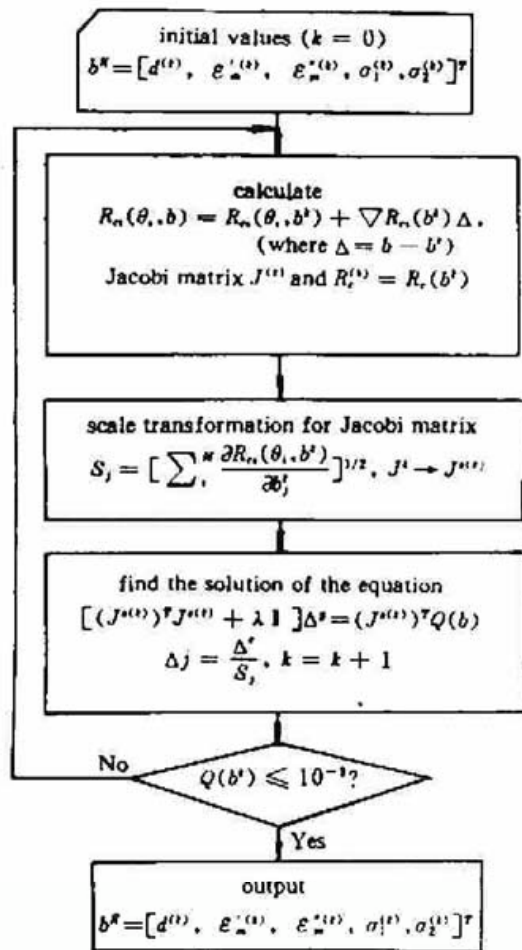


Fig. 4 Flow chart of the curve-fitting procedure

Table 1 The measured and fitting values of Ag film

$\lambda$ (nm)	$d$ (nm)	$\epsilon_m$	$\epsilon_n$	$\sigma_1$ (nm)	$\sigma_2$ (nm)
632.8	56.5	-10.16	1.59	1.53	2.16
514.5	55.8	-4.05	0.14	1.72	2.51
Decktack	58.0				
SEM	57.0			$\approx 2 \sim 3$	$\approx 3 \sim 4$

从上可以看出,利用单一波长激励金属膜表面等离子激元波实验曲线,非线性最小二乘法曲线拟合已可同时给出较好的银膜厚度与光学常数值。这里,以第二种波长入射光进行实验,对此作出了验证。在表 1 中,两种入射光下所得银膜厚度和方均根粗糙度的拟合值几乎相等,说明我们考虑到粗糙度的影响所得结果很好,因为银膜厚度应当与入射光波长无关,而两种波长下所得方均根粗糙度的值稍有不同,可能是界面处的微细银粒对不同波长的光散射有所差异造成的。另外,表 1 中银膜的拟合值与 Dektak 测厚仪测出的膜厚值及扫描电子显微镜的测量值之间的差异是实验误差造成的,膜的不均匀性也有一定的影响,特别是在高倍放大下的薄膜样品照片的景深较差,使粗糙度测量值的误差较大。综上所述,采用单一波长的衰减全反射技术,非线性最小二乘法拟合表面等离子激元波的共振吸收峰曲线,可同时确定该波长下金属膜的厚度与介电常数。采用 Levenberg-Marquardt 算法时,降低了选取初始迭代值

式中  $R_n(\theta_i, \omega)$  和  $R_c(\theta_i, \omega)$  分别是入射角  $\theta_i$  和入射光频率  $\omega$  下的反射率实验测量值和理论计算值。不失一般性,可令式(7)中的权重因子  $g_i = 1$ 。

我们采用 Levenberg-Marquardt 的非线性最小二乘拟合算法<sup>[12]</sup>,在实验曲线  $R(\theta_i)$  的最小值  $R_{\min}(\theta_{\text{ATR}})$  两边对称地取 10 个实验点 ( $M = 21$ ) 进行曲线拟合。Levenberg-Marquardt 算法对拟合初值的选取要求不高,各拟合参数的初值均可经验性地给出,但初值的估计与实验值也不能相差太远,要求在数量级上是正确的,以使拟合成功。考虑到金属膜的介电常数受膜厚的影响较大<sup>[13,14]</sup>,膜厚初值的选取相对重要,一般可由镀膜机上厚度计的读数给出,或者作经验估计。表 1 给出了两种入射光波长 ( $\lambda_j = 632.8 \text{ nm}, 514.5 \text{ nm}$ ) 下的银膜厚度与介电常数以及方均根粗糙度的拟合结果,同时还给出了由美国 SLOAN 公司的 Dektak 测厚仪测出的膜厚值与 PHILIPS 公司 S515 型扫描电子显微镜所得的结果。图 4 给出了算法流程框图,图 5 为电镜照片。

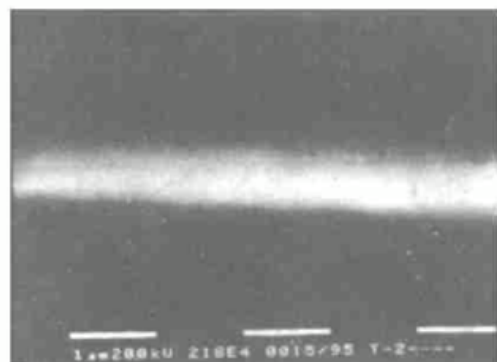


Fig. 5 The photomicrograph of a Ag film



的要求,减少了拟合计算中的麻烦。此外,相对于双波长法、双介质法和双强度法,也减轻了实验的工作量。

致谢 本文工作得到了曹庄琪教授的帮助,特此致谢。

### 参 考 文 献

- 1 M. D. Tillin, J. R. Sambles. A surface plasmon-polariton study of the dielectric constants of reactive metals; Aluminium. *Thin Solid Film*, 1988, 16 : 73; also to see; W. Knoll, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 1991, XVI(7) : 29
- 2 T. Lopez-Rios, G. Vuye. Use of surface plasmon excitation for determination of the thickness and optical constants of very thin surface layers. *Surface Sci.*, 1979, 81 : 529
- 3 W. P. Chen, J. M. Chen. Use of surface plasmon waves for determination of the thickness and optical constants of thin metallic films. *J. Opt. Soc. Am.*, 1981, 71 : 189
- 4 杨傅子, 曹庄琪, 方俊鑫. 用双介质法测定金属薄膜的厚度和光学常数. *光学学报*, 1986, 6 : 948
- 5 L. M. Kocharyan. Excitation of nonlinear surface electromagnetic waves in a frustrated-total-internal prism-metallic-film-dielectric system. *Opt. Spectrosc.*, 1988, 62(6) : 825
- 6 D. Steinmuller-Nethl, R. Kovacs. Excitation of surface plasmons on titanium nitride films; determination of the dielectric function. *Thin Solid Film*, 1994, 237 : 277
- 7 H. E. Bennett, J. O. Porteus. Relation between surface roughness and specular reflectance at normal incidence. *J. Opt. Soc. Am.*, 1961, 51 : 123
- 8 M. Yanagihara, J. Cao, M. Yamamoto *et al.*. Optical constants of very thin gold films in the soft X-ray region. *Appl. Opt.*, 1991, 30 : 2807
- 9 E. Kretschmann. Die beatimmung optischer konstanten von metallen durch anregung von oberflachen plasmaschwingungen. *Z. Physik*, 1971, 241 : 313
- 10 M. 玻恩, E. 沃耳夫. 光学原理, (上册). 北京: 科学出版社, 1978. 58~101
- 11 V. M. Agranovich, D. L. Mills ed. *Surface Polaritons*. North-Holland, Amsterdam, 1982. 10
- 12 刘钦圣. 最小二乘问题计算方法. 北京: 北京工业大学出版社, 1989
- 13 D. E. Aspnes, H. G. Craighead. Multiple determination of the optical constants of thin-film coating materials; a Rh sequel. *Appl. Opt.*, 1986, 25 : 1299
- 14 E. Elizalde, J. M. Frigerio, J. Rivory. Determination of thickness and optical constants of thin films from photometric and ellipsometric measurements. *Appl. Opt.*, 1986, 25 : 4557

## Measurement of the Thickness and Dielectric Constants of Metal Films by Surface Plasma Wave Excited with One Wavelength

Zhou Jun Cui Chunxiang Jia Zhenhong Chen Yixin

(Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030)

**Abstract** In this paper, the surface plasma wave (SPW) on the interface of metal-electric medium was excited with one wavelength by using the angle scanning ATR method and the thickness and dielectric constants of metal films were measured by a nonlinear least-square cure-fitting method.

**Key words** surface plasma wave, ATR technique, dielectric constants, cure-fitting