

p -偏振双面反射法测定偶氮染料掺杂 PMMA 薄膜光学参数

顾铮无 王光斌 梁培辉 侯立松

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 基于 p -偏振光双面反射法,提出了一种新的测量单面涂膜不对称膜系光学参数的方法,理论上分析了反射光强比 γ 随膜层折射率、消光系数及膜厚变化的规律,实验上测量了两种不同入射方式下偶氮染料掺杂聚甲基丙烯酸甲脂(PMMA)薄膜反射光强比 γ 的角度调制曲线,通过数值模拟与结果修正,准确地获得了该薄膜的光学参数。实验结果与理论模拟符合得很好。

关键词 p 偏振光,反射比,光学参数,偶氮染料薄膜

1 引言

有机光存储材料以其独有的特性为人们所关注:存储密度高,可实现分子记忆;热导性小,信噪比大;熔点及软化温度低,有较高的记录灵敏度;分子结构的可调性大等^[1]。虽然目前用作光盘记录介质的有机染料种类较多,偶氮染料由于具备良好的光学性能、热稳定性、溶解性和制备方法简单等优点,特别是偶氮染料具有短的吸收波长,有望作为高密度光盘存储材料^[2]。然而,有关偶氮染料薄膜的光学参数测定的报道较少^[3]。

薄膜的光学参数(即薄膜的折射率 n_f ,消光系数 k_f 及厚度 d_f)是设计光学器件、光电子器件以及各种功能薄膜器件所必须的重要参数。椭偏法是测定光学参数最常用的方法,其测量灵敏度高,特别适合于较薄膜层光学参数的测量。但椭偏仪价格较贵、椭偏法的计算比较复杂,对于多层膜系及弱吸收薄膜的测量也较为困难,必须对计算模型等进行修正,或者结合透射谱的测量才能完成^[4~6]。就有机薄膜而言,采用表面轮廓仪进行测试,由于薄膜较软,台阶层次不明显,测量的膜厚误差较大,且无法给出折射率和消光系数两个重要参数。本文报道了一种精确测量有机高分子膜光学参数的简易方法。

p -偏振光双面反射法最初是作为玻璃表面层参数的研究方法提出的,对消光系数的分辨率可达 10^{-4} 以上^[7],其原理简单、测量方便,尤其适合于多层膜系的参数测量。但是,由于受最初数学模型的限制,以往工作中所研究的对象均为平板两面对称的薄膜系统^[8~10]。为此,我们对原有的模型作进一步的改善和推广,将 p -偏振光双面反射法应用于单面涂膜的不对称薄膜系统,测量了偶氮染料掺杂聚甲基丙烯酸甲脂(PMMA)薄膜在两种不同入射方式下的反射光强比的角度调制曲线,考虑到玻璃表面层的影响,对结果作了进一步的修正,精确地给出了偶

氮染料薄膜的光学参数值。

2 测量原理

如图 1, 一束强度为 I_0 的入射光以 θ_i 角入射到镀膜平板玻璃上, 其前后表面反射光强 I_a 和 I_b 之比表示为

$$\gamma = I_a/I_b = R_{13}/T_{13}R_{31}T_{31} \quad (1)$$

式中, R, T 分别表示反射率和透射率, 下标 1, 2, 3 分别代表入射介质、膜层和基质材料, 根据多层吸收膜组合导纳理论, 基片与第 j 层膜组合导纳 Y_j 为

$$Y_j = \frac{Y_{j+1}\cos\delta_j + i\eta_j\sin\delta_j}{\cos\delta_j + (iY_{j+1}/\eta_j)\sin\delta_j} \quad (2)$$

式中, δ_j, η_j 分别表示第 j 层膜的位相厚度和修正导纳, 从基片开始逐层递推到顶层, 求得整个膜系的组合导纳, 从而得到整个膜系的反射率 R 和透射率 T , 再利用 (1) 式计算 $\gamma \sim \theta_i$ 的关系^[10]。显然, 反射光强比 γ 为 θ_i, n_f, k_f, d_f 等参数的复杂的多元函数, 可借助于计算机模拟 $\gamma \sim \theta_i$ 曲线。

对于单面涂膜的薄膜系统, 由于平板两面膜系不对称性, 光线可选择从涂膜面或玻璃面两个方向入射(以下简称为 F-P 和 P-F 方式), 相应的 $\gamma \sim \theta_i$ 曲线也不同。由于在玻璃的布儒斯特角 θ_B 处 p -偏振光的反射光强为零, 因此, F-P 方式采用 $\gamma^{-1} \sim \theta_i$ 曲线来描绘。实验同时测量 P-F 和 F-P 方式下的 $\gamma(\gamma^{-1}) \sim \theta_i$ 的关系, 选择不同的参数与实验曲线进行数值逼近, 取平均值作为待测薄膜的光学参数, 以消除角度偏移、探测器线性度不良等引起的系统误差。

3 数值模拟

为方便薄膜参数的快速拟合、了解测量方法的特点, 必须考察 p -偏振光反射比的角度调制曲线 $\gamma(\gamma^{-1}) \sim \theta_i$ 的性状与膜层参数的依赖关系。以下就 F-P 方式加以讨论, 其定性结果对 P-F 方式同样成立。

图 2 反映了 $\gamma^{-1} \sim \theta_i$ 曲线随膜层折射率 n_f 的变化情况。可以清楚地看到, 当 d_f 和 k_f 不变时, 随着 n_f 的变化, $\gamma^{-1} \sim \theta_i$ 平面内对应 γ_{\max}^{-1} 的入射角 θ_p 迅速偏离基底材料的布儒斯特角 θ_B , 说明 $|\theta_p - \theta_B|$ 对 n_f 的变化非常灵敏。

图 3 反映了 $\gamma^{-1} \sim \theta_i$ 曲线随膜层消光系数 k_f 的变化情况。显然, 相对于图 2 来说, k_f 的变化对 $|\theta_p - \theta_B|$ 的大小影响很小, 但 k_f 的微小变化将会导致 γ_{\max}^{-1} 的显著变化, 即便在 $k_f < 10^{-4}$ 的情况下也可观测到。因此, 利用这种方法可测量吸收很小的薄膜。

由于薄膜干涉效应导致的多峰特性, 在以往利用数据拟合来确定膜层厚度时, 均使用了两个波长的入射光测量 $\gamma \sim \theta_i$ 曲线。但是, 对于单面涂膜的薄膜系统, 可以利用 P-F 和 F-P 两种方式下 $\gamma(\gamma^{-1}) \sim \theta_i$ 曲线间的差异, 唯一地确定膜层厚度, 无需两个波长的入射光参与测量。图 4 描绘了两种方式下膜厚为 80 nm, 159 nm 时的 $\gamma(\gamma^{-1}) \sim \theta_i$ 曲线, 虽然在 F-P 方式下两种膜厚的拟合曲线差异甚微, 但 P-F 方式下拟合曲线差异非常明显, 从而避免了确定膜厚的多值性。

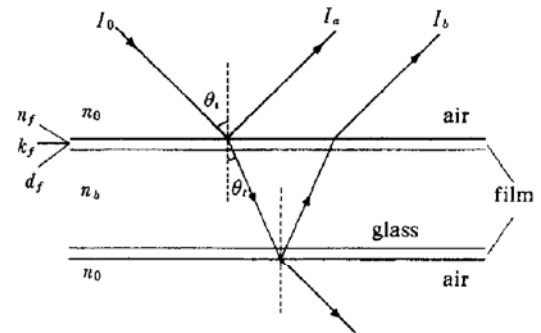


图 1 反射比测量原理图

Fig. 1 Schematic diagram of measurement of the reflectance ratio

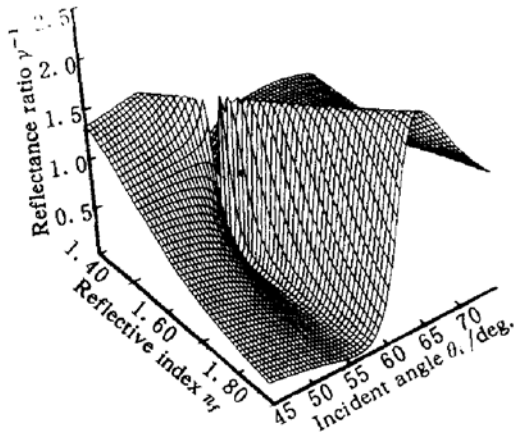


图 2 $\gamma^{-1} \sim \theta_i$ 随 n_f 在 1.4~1.9 范围内的变化关系

Fig. 2 Dependence of γ on θ_i for n_f ranging from 1.4 to 1.9 ($k_f = 0.0002, d_f = 50 \text{ nm}$)

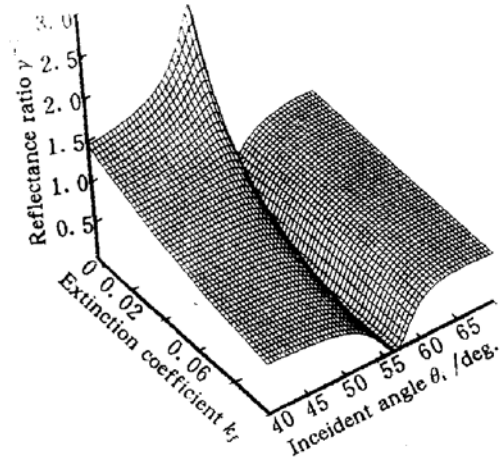


图 3 $\gamma^{-1} \sim \theta_i$ 随 k_f 在 0~0.1 范围内的变化关系

Fig. 3 Dependence of γ on θ_i for k_f ranging from 0 to 0.1 ($n_f = 1.45, d_f = 75 \text{ nm}$)

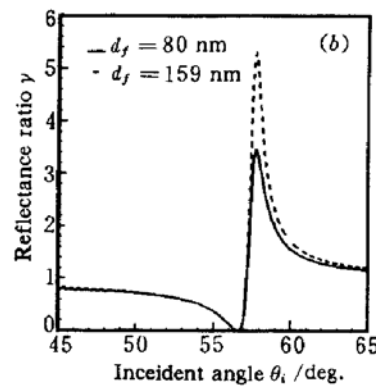
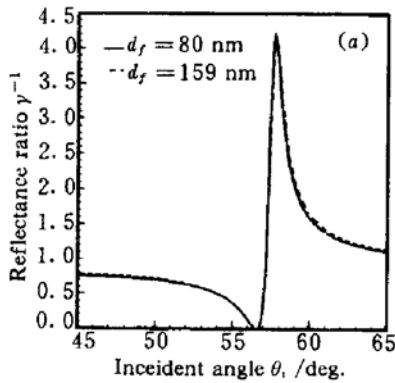


图 4 P-F 和 F-P 方式下对应于两种膜厚 80 nm, 159nm 的 $\gamma(\gamma^{-1}) \sim \theta_i$ 曲线

Fig. 4 $\gamma(\gamma^{-1}) \sim \theta_i$ curve corresponding to different film thickness(80 nm, 159 nm) under two modes of P-F and F-P

(a) F-P mode; (b) P-F mode ($n_f = 1.55, k_f = 0.001$)

4 实验结果及讨论

4.1 实验装置

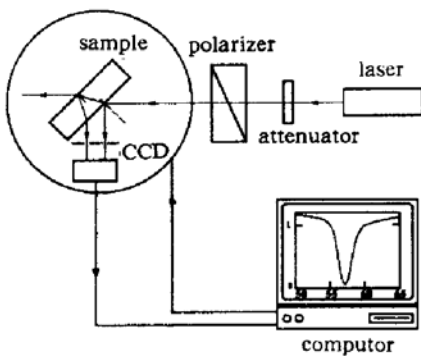


图 5 实验装置图

Fig. 5 Schematic diagram of the experimental arrangement

如图 5, 光源采用功率 1 mW, 波长 632.8 nm 的 He-Ne 激光器, 使用消光比为 10^{-6} 的洛匈棱镜作起偏器, 样品和探测器放置在一个 $\theta-2\theta$ 机械联动的载物台上。样品前后表面反射的两束光由 CCD 同时探测, 以消除激光功率和模式不稳定引起的测量误差。载物台的角度精度为 0.1° , 由此产生的测量误差低于 0.2% , 实验中所用激光器的发散角为 2 mrad, 统计修正结果表明^[8], 它不会影响实验和数据拟合结果。

4.2 样品制备

以质量比为 1:1 的比例, 将偶氮染料和高分子

PMMA 的混合物,溶解于分析纯氯仿(CHCl_3)中,超声波振荡 1 h,至完全溶解。分别用孔径为 $0.55 \mu\text{m}$ 和 $0.22 \mu\text{m}$ 的微孔过滤器过滤,滤液即为旋涂溶液,利用天津 GKS-121 型匀胶机,在干净的 K9 玻璃基片上匀胶成膜,所得薄膜在室温条件下置于暗处自然干燥。

4.3 测试结果分析

图 6 (a), (b) 给出了 F-P 和 P-F 两种方式下偶氮染料掺杂 PMMA 薄膜的实验测量及理论拟合结果。图中实线为理论拟合的 $\gamma(\gamma^{-1}) \sim \theta_i$ 曲线,它与实验所得的 $\gamma(\gamma^{-1}) \sim \theta_i$ 一组测量点基本吻合,拟合的参数值在图中标明,取两者的平均值,得到的薄膜的光学参数值如下

$$n_f = 1.754 \pm 0.002, \quad k_f = (6.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}, \quad d_f = 71.6 \pm 1.5 \text{ nm}$$

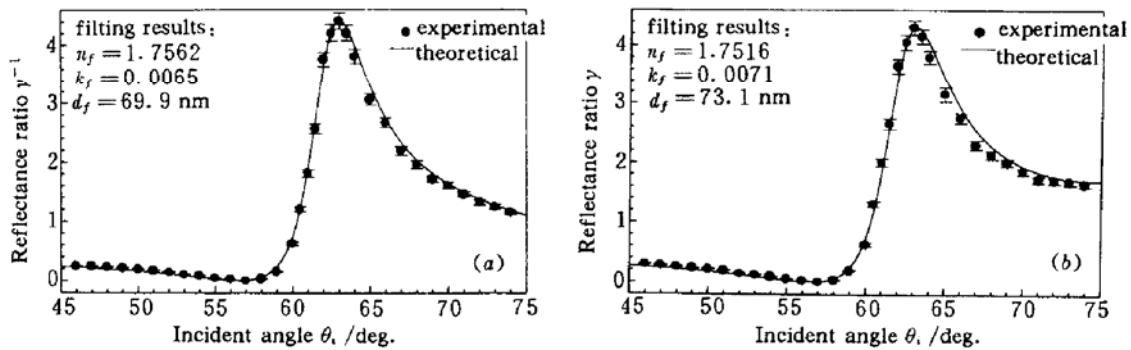


图 6 偶氮染料掺杂 PMMA 薄膜测量结果

Fig. 6 Experimental and theoretical results for azo-dyes doped PMMA films

(a) F-P mode; (b) P-F mode

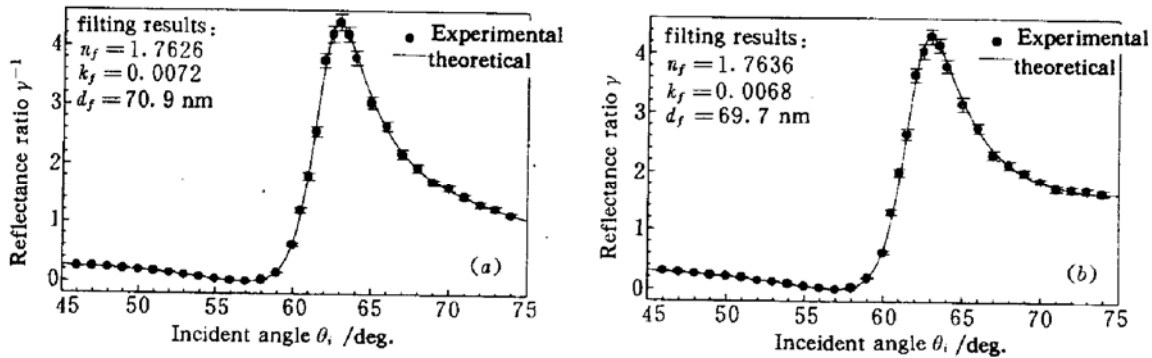


图 7 模型修正后偶氮染料掺杂 PMMA 薄膜测量结果

Fig. 7 Experimental and theoretical results for azo-dyes doped PMMA films through model correction

(a) F-P mode; (b) P-F mode

仔细观察图 6,拟合曲线的波峰宽度均大于实验测量值,说明拟合模型与实际模型之间仍存在着一定的差异,这主要是忽略玻璃表面层的影响引起的。为了准确地确定薄膜光学参数值,必须对原有模型作一定的修正。采用文献[7]中的玻璃表面层参数分布,拟合结果如图 7 (a), (b) 所示,拟合曲线与实验结果相符很好,因此,实验测量的偶氮染料掺杂 PMMA 薄膜的光学参数值为

$$n_f = 1.7631 \pm 0.0005, \quad k_f = (7.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}, \quad d_f = 70.3 \pm 0.6 \text{ nm}$$

比较以上两组参数值可知,第二组参数值的均值偏差较小,折射率的测量精度高;第一组参数值虽在两种方式下的偏差较大,其均值与实际值的差距缩小。

5 结 论

将 p -偏振光双面反射法用于单面涂膜薄膜系统光学参数的测量,利用平板两侧膜系的不对称性,分别测量 F-P 和 P-F 两种方式下样品的光强反射比调制曲线,不但可减小系统误差,而且只需单波长的光进行测量,与双面镀膜样品的测试相比,测量仪器、方法更简单方便。实验成功地测量了偶氮染料掺杂 PMMA 薄膜的光学参数,通过对计算模型的理论修正,即考虑玻璃表面层的因素,提高了测量结果准确度,薄膜折射率、消光系数及厚度的测量精度达 10^{-4} , 10^{-1} nm。

参 考 文 献

- 1 A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis. Novel organic ROM materials for optical 3D memory devices. *Opt. Comm.*, 1997, **130**:1~6
- 2 Wang Guangbin, Hou Lisong, Gan Fuxi. Preparation and optical characterization of Push-Pull azo dye-doped poly (methylmethacrylate) thin film as optical recording media. *Proc. SPIE*, 1998, **3562**:51~55
- 3 A. H. M. Holtslag, E. F. McCord, G. H. W. Buning. Recording mechanism of overcoated metallized dye layers on polycarbonate substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(Part 1, 2B):484~493
- 4 G. Bader, P. V. Ashrit, Vo-Van Truong. Transmission and reflection ellipsometry of thin films and multilayer systems. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(7):1146~1151
- 5 B. Dugonille, O. Virlet. Optical profile of surface layers on a float glass determined by ellipsometry. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(25):5853~5858
- 6 Md. Mosaddeq-ur-Rahman, Guolin Yu, Kalaga Murali Krishna *et al.*. Determination of optical constants of sol-gel-derived inhomogeneous TiO_2 thin films by spectroscopic ellipsometry and transmission spectroscopy. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(4):691~697
- 7 Liang Peihui, Ma Yenyen, Yang Beiqi *et al.*. A new method of studing glass surface parameter— k Measurement of reflectance ratio of p -polarized light. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1985, **5**(1):55~60 (in Chinese)
- 8 Xiaolin Liu, Peihui Liang. Determination of the parameters of surface layers on glasses by p -polarized reflectances. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(16):3788~3792
- 9 X. L. Liu, P. H. Liang, Weiqing Zhang *et al.*. Measuring the optical parameters of thin films by p -polarized laser beams. *Opt. & Laser Tech.*, 1998, **30**:85~89
- 10 Liu Xiaolin, Liang Peihui, Zhang Weiqing *et al.*. Study on optical profile of glass surface layer. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1997, **17**(8):1124~1129 (in Chinese)

Measurement of Optical Parameters of Azo-dyes Doped PMMA Films by p -polarized Reflectance

Gu Zhengtian Wang Guangbin Liang Peihui Hou Lisong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract Based on p -polarized reflectance, a novel method for measuring the optical parameters of the films coated on one side of the transparent plane plate is presented. The dependence of the reflectance ratio γ on the refractive index n , extinction coefficient k and thickness h of the films is analyzed. The γ angular modulation curves of azo-dye doped PMMA films with two incident modes was experimentally measured. By data simulation and calculating model correction, the optical parameters of the films are precisely obtained. The experimental results coincide well with the theoretical analysis.

Key words p -polarized light, reflectance ratio, optical parameter, azo-dyes film