研究玻璃表面层参数的一种新方法*

——平板双面偏振光反射光强比的测量

梁培辉 马燕燕 杨本祺 王之江 (中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

力偏振光在玻璃或其它透明材料平行平板前后表面反射光强比值与入射角的关系。对样品表面层的物理参数(折射率、厚度和吸收)很敏感,特别是当表面层的折射率与平板基底的折射率很接近时,尤其明显。本文给出的薄膜光学为基础的数字模拟和初步实验结果。采用数值拟合的方法,根据比值与角度的实验曲线可以得出样品表面层的物理状态。本法设备简单,结果直观。

一、引言

玻璃和其它光学透明材料的表面层与界面状态的研究是很有意义的,它已成为一些学术会议的专题^[23]。

通常在光学玻璃平面上很容易形成表面层。为了形成稳定的玻璃表面或者在玻璃表面产生一个平面光学波导,可以采用回火的方法或在碱溶液中浸蚀的方法^{12,37}。但是,即使不经任何特殊处理,玻璃表面处也会自然地形成表面层。在玻璃被加工成平面和球面的光学加工过程中,由于机械的作用使表面具有较高的密度或应力,往往导致该处的折射率变高。而加工好的光学元件暴露在大气中,由于大气中的水气和别的杂质的存在以及表面附近化学键断裂造成的力的作用,引起较复杂的化学反应,最后使表面层有不同的化学结构,从而有与体内不同的物理参数。

研究表面态有许多方法,例如电子微探针、俄歇电子谱等先进的物理探测技术。但这些仪器都过于贵重,相比之下,光学测试方法则具有设备简单的优点。椭偏法就是一种测量表面参数的常用方法,近年来已经发展成为研究晶体、非晶体表面的实用工具^[4]。1969 年 Yokota 等^[5] 用椭偏法测出了一些玻璃表面层的参数。 得出表面与体内折射率相差约 1%,表面层的厚度小于 10^3 A。1983 年 Neuman^[6] 在改进椭偏仪的基础上,测得 BK7 玻璃表面层折射率与体内的相对偏差在 1% 附近,层厚约 2000 A 左右,测量的精度受到方法本身的限制。 虽然作者们也给出 SK16 玻璃的吸收(消光系数) k_s =0.008 的数据,但显然,用椭偏法测量消光系数比 10^{-4} 小的数值是很困难的。

在这篇文章中,我们提出一种研究玻璃表面层状态的新方法:测量 p 偏振光在透明材料平板样品前后表面的反射光强比与入射角的函数关系,并与理论计算曲线进行比较,即运用数字拟合的方法,得出表面层的三个重要参数。

收稿日期: 1984年4月24日

^{*} 本工作曾为1984年在日本召开的第13届国际光学委员会大会录用。

二、基本原理

为了使分析简单化,我们对样品作如下假定:

(1) 样品是平行平板,表面理想光滑;

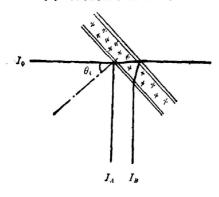


图 1 光路图

Fig. 1 Schematic diagram of reflectance ratio

- (2) 表面层是均匀介质, 平板的两个表面具有相同 参数, 厚度为 d, 折射率为 ns, 消光系数为 ks;
- (3) 基板即体材料没有光吸收, 折射率为 n_b , 如图 1 所示。令空气的标号为 1, 表面层为 2, 体内基质为 3。脚标 ab(a, b=1, 2, 3) 表示从 a 到 b。

设强度为 I_0 的光入射,入射角为 θ_i ,从前表面反射 出的光强为 I_A ,经后表面反射并透过前 表面的光强为 I_B ,比值为 γ , $\gamma = I_A/I_B$ 。

当 d=0, 问题退化为界面上的费涅耳反射率 R 与透射率 T 的简单运算 $^{(7)}$

$$\gamma = R_{13}/T_{13}R_{31}T_{31} = 1/T_{130}^2 \tag{1}$$

若入射光为 p 偏振或 s 偏振

$$\gamma^{p} = \frac{\sin^{2} 2\theta_{i} \sin^{2} 2\theta_{t}}{\sin^{4}(\theta_{i} + \theta_{t}) \cos^{4}(\theta_{i} - \theta_{t})},$$
(2)

$$\gamma^{s} = \frac{\sin^{2} 2\theta_{i} \sin^{2} 2\theta_{t}}{\sin^{4}(\theta_{t} + \theta_{t})},\tag{3}$$

$$\sin \theta_i = n_b \sin \theta_{to} \tag{4}$$

设 $n_b=1.5163$, 从(2)、(3)式可以算出 $\gamma \sim \theta_B$ 曲线如图 2 所示。从图 2 可见, 在布鲁斯特角 θ_B ($\text{tg }\theta_B=n_b$, $\theta_B=56.6^\circ$) 附近, 具体地说, 在 θ_i 从 48° 到 63° 范围内, 对于 s 偏振, γ 值从

1.255 单调增加到 1.608, 而对于 p 偏振, 在误差为 1% 的精度内, $\gamma \approx 1$ 。

下面, 我们只研究 p 偏振的情况, 因为只要在 $48^{\circ} \sim 63^{\circ}$ 间出现 $\gamma \neq 1$, 就可以判定在样品两面存在表面层。

表面层的光学行为可以看作为单层光学薄膜,并可运用薄膜光学理论进行数学处理。但是,对有吸收的薄膜,要用严格的数学解析式表达马克斯韦方程组导出的结果。是极其困难的。个别专著中做过这种努力,但也只作了弱吸收或强吸收极端情形下的近似处理,而且所得到的表达式还是多重超越函数⁶⁸¹。在我们这一工作中,采用光

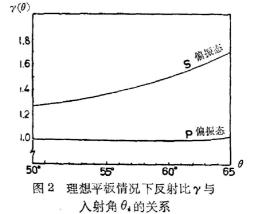


Fig. 2 Reflectance ratio dependence on incident angle in the ideal case

学导纳的方法^[61],编写计算机程序,对不同的表面层参量进行数字模拟,得出一系列的结果。

三、数字模拟

率), 送入不同的 n_s , d 和 k_s 的数值, 运用已有程序便能方 便地算出 $I_A(\theta_i)$ 、 $I_B(\theta_i)$ 和 $\gamma(\theta_i)$ 的大小。 $I_A(\theta_i)/I_0$ 是上 述三个参量的函数, 原则上可以利用来确定样品的表面状 态。若 ks=0, 这就是阿贝勒(Abeles)提出的测量单层光学 膜的办法[10]。但是,具体计算表明,这种方法要求作绝对

测量,由于相对变化不大,测试仪器要有103以上的动态范 围,故实际上难以运用。反之, $\gamma(\theta_i)$ 则对参量变化敏感得

多。 定义 $\Delta n = n_s - n_b$ 。

由图 3、图 4 清楚地看到,若 | In | /no 在 10-2 量级或更 大时, $\gamma(\theta_i)$ 曲线大致上呈 N 形, 极大值 γ_{max} 位于 $\theta_i < \theta_{B_i}$ θ_B 就是基板的布鲁斯特角, 极小值 γ_{\min} 位于 $\theta_i > \theta_{Bo}$ | Δn |, d 和 k_s 愈大, 极值处距 θ_B 愈远。

也可以看出, 当 $\Delta n < 0$ 时, $|\gamma_{\text{max}} - 1| > |\gamma_{\text{min}} - 1|$, 即 峰大于谷。反之, 若 △n>0, 则相反, 即谷比峰大。当然, 这 个规律并不严格。在这些情况下, θ_B 处的 γ 值很接近 1。

但是, 若 | 4n | /n_b 比 10⁻² 量级更小, 情况要复杂得 多,N 形曲线变成一个高峰或一个狭谷,极值在 θ_B 附近, 见图 δ_0

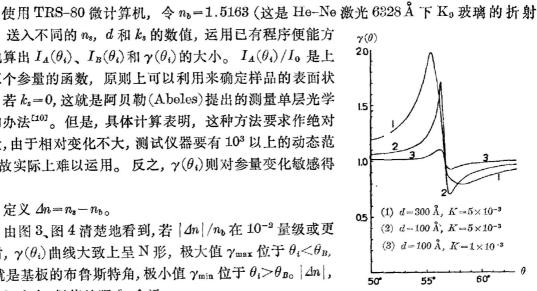


图 3 不同条件下的 $\gamma \sim \theta$. 曲线 $(\Delta n = n_s - n_b = 1.45 - 1.5163$ =-9.0663

Fig. 3 Curves of γ versus θ_i with various parameters

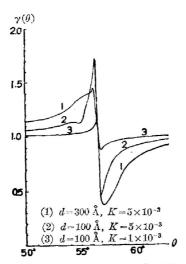


图 4 不同条件下的 $\gamma \sim \theta_i$ 曲线 $(\Delta n = 1.55 - 1.5163 = 0.0327)$

Fig. 4 Curves of γ versus θ_i with various parameters

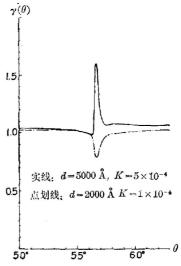


图 5 不同条件下的 $\gamma \sim \theta_i$ 曲线 Fig. 5 Curves of γ versus θ_{\bullet} with $\Delta n = 0.0137$

四、实验

我们使用如图 6 所示的实验装置进行了初步的实验。

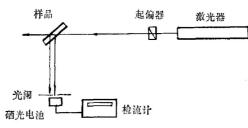


图 6 实验原理示意图 Fig. 6 Schematic diagram of experimental arrangement

激光器为连续激光器。在实验中分别运用 He-Ne 和 He-Cd 激光器,前者输出波长为 6328Å,后者为 4416 A, 功率分别为 1mW 和 15 mW 左右,He-Cd 器件虽然是布鲁斯特角的外腔式,但偏振度经测定只有 97%,He-Ne 管输出非偏振光,故都必须用起偏器产生线振偏光。 我们用洛匈棱镜作起偏器,它的消光比约 10-6。

玻璃样品固定在带有角度刻度的转动光具

座上。读数精度为 0.1° 。 经多次实验证实,在 120° 的转动范围内,角度的重复性 优于 0.2° 。

 I_A 和 I_B 的读出装置为硒光电池和高灵敏度检流计。 接收器前放带小孔的光阑可分别选出 I_A 或 I_B 光束、接收器的最小读数为 1×10^{-9} A。

样品为厚度 5 mm 的 K。玻璃平行平板,表面经光学抛光,平行度优于 1′。样品先置于浓度为 4% 的氢氟酸水溶液清洗(腐蚀)约十分钟以清除表面的沾污。

实验结果见图 7,从图上可以清楚地看出,反射比值 $\gamma(\theta)$ 在 θ_B 附近具有显著大于 1 或小于 1 的极值:

入射光 6328 Å, 呈狭谷状, 极值在 $\theta_i = 56.6^{\circ}$, 该处相对误差约 20%。入射光 4416 Å, 呈单峰状, 极值在 $\theta_i = 56.8^{\circ}$, 该处相对误差约 3%。

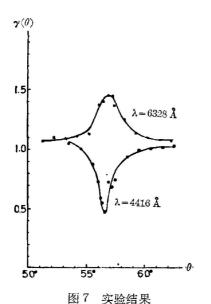


Fig. 7 Experimental results

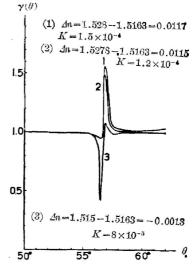


图 8 不同条件下的 $\gamma \sim \theta_i$ 曲线 (d=1200 Å) Fig. 8 Curves of $\gamma \sim \theta_i$ with d=1200 Å and various other parameters

考虑到 K_0 玻璃的色散, 就很容易理解极值位置的变动, 因为对于上述两种波长, 相应的 θ_B 分别为 56.6° 和 56.7° 。

用数字拟合法(见图 8), 可以得出, 样品表面层的厚度为 1200 Å, 对 6328 Å, $\Delta n/n = 1.2\%$, $k_s = 8 \times 10^{-5}$, 对 4416 Å, $\Delta n/n = -0.1\%$, $k_s = 1.5 \times 10^{-4}$ 。

实验结果还表明, 所得的 $\gamma \sim \theta$ 。曲线与在 4% HF 酸水溶液中的处理时间没有明显关系,例如说 5 分钟和 20 分钟的处理效果是差不多的。

五、讨 论

(1) 比较图 7 和图 8 可以看到,自然形成的玻璃表面层的折射率很接近基板体折射率。 但是,实验测出的曲线形状的宽度要比理论曲线宽得多。 这给用数值拟合法确定表面层的 三参数带来困难。但是,这一事实充分说明,我们所假定的表面层模型过于简单,换言之,只 给出厚度、折射率和吸收三个数据还不足以描写表面层的物理状态。

我们曾扩展计算程序,设表面层的折射率是深度的线性函数,用多层膜的近似方法计算 $\gamma(\theta_i)$,所得的结果较为复杂,但仍然得不到与实验相符的钟形脉冲,这说明表面层具有更为复杂的结构。

- (2) 吸收系数与消光系数的关系是 $\alpha=4\pi k_s/\lambda$,根据图 8 给出的数据: $\lambda=6328$ Å, $\alpha=16\,\mathrm{cm^{-1}}$, $\lambda=4416$ Å, $\alpha=43\,\mathrm{cm^{-1}}$ 。不难看出,表面层的吸收比体内高 10^3 以上。 这表明在分析强光作用下光学表面的损伤时,应该考虑表面层吸收大这一事实。 我们在观察 K_s 玻璃在蓝光激发下的发光时,注意到表面层的发光强度比体内高 $10^3\,\mathrm{cm}$,看来,发光强度大是吸收增大的结果。但是,吸收的机理和色散的来源还不清楚。
- (3) 本文所提出的方法,设备简单,当 An 较小时,仍能有较高的灵敏度,且可定出相当小的消光系数。这些方面似较椭偏法优越。故本方法有可能形成一种光学检验方法。

致谢: 工作过程中曾与范正修同志多次讨论,深表谢意。

参考文献

- [1] N. J. Kreidl; J. Non-crystaline Solids, 1982, 49, No. 1~3 (May), 331.
- [2] T. Kishii; Optics and Lasers in Engineering, 1983, 4, No. 1, 25.
- [3] J. Finak, H. Jerominex et al.; Opt. Appl., 1983, 13, No. 2, 149.
- [4] D. E. Aspnes; Surface Sci., 1980, 101, No. 1~3 (Dec), 84.
- [5] H. Yokota et al.; Surface Sci., 1969, 16, No. 1~3 (Aug), 265.
- [6] K. Neumann; Opt. Acta, 1983, 30, No. 7 (Jul), 967.
- [7] M. 玻恩, E. 沃耳夫; 《光学原理》, (科学出版社, 1978), 65.
- [8] Г.В. Разенберг; Оптика Тонкослойных Покрытий, ФМ 1958, 154.
- [9] 范正修;《激光》,1981,8, No. 8 (Aug), 45.
- [10] O. S. 希文斯; 《固体薄膜的光学性质》, (国防工业出版社, 1965), 116.
- [11] 梁培辉,叶超;(待发表)

A new approach to investigate the parameters of surface layer on glasses*

Liang Peihui Ma Yenyen Yang Bengi and Wang Zhijiang (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 24 April 1984; revised 31 July 1984)

Abstract

The relation between the incident angle of a p-polarization beam and the reflectance ratio on both sides of glass or other transparent material, is strongly sensitive to the surface layer parameters such as refrative index, thickness, and absorption, especially when the refractive indexes of the surface and the flat host are nearly the same. The paper gives the primary experimental results and the numerical simulation based on the theory of thin film optics. By means of data fitting, we are able to learn the physical state of the surface layer from the experimental curves of reflectance ratio versus incident angle. The methode has the advantage of simplicity in equipment and easiness in understanding.

^{*} This Work has been accepted by 13th ICO (1984, Japan).