

表面电磁振荡激元波在光学 薄膜研究中的应用(I)

唐晋发 张殷 刘兰芬
(浙江大学光学仪器系)

提 要

表面电磁振荡激元波(SPW)谐振是金属膜参数及其表面状态的十分灵敏的函数。因而利用SPW技术可以精确地确定金属膜及其表面污染层的光学常数。本文利用经典的薄膜光学方法讨论了SPW的激发及其理论计算。并在Kretschmann装置上测量了SPW谐振反射率,借助于最优化技术计算了薄膜和表面层的光学常数。最后给出了Ag、Au、Cu和Al膜以及诸如Ag₂S、CuO_x和Al₂O₃等表面层的实验结果。

一、引 言

表面电磁振荡激元波(简称SPW)是在金属(或半导体)界面上传播的横向电磁波。Otto^[1]在1968年首先发展了利用受抑全反射在银-空气界面上激发表面电磁振荡激元波的技术。它的原理示于图1。当P偏振光在棱镜中的入射角大于全反射角时,瞬息波通过空气隙耦合到金属表面。在某一确定的入射角和合适的空气隙厚度的条件下,瞬息波将在银-空气界面上激发SPW。Kretschmann^[2]发展了另一种类似的方法,把金属薄膜直接沉积在半圆柱体(或棱镜)的底面上,利用金属膜中的瞬息波在金属-空气界面上耦合SPW(图2)。这也是我们的实验中采用的结构。如果入射角 θ_0 从全反射角 $\theta_c (= \sin^{-1} \frac{1}{n_0})$ 连续地增加到 90° ,在这两个极值中,即 $1 \leq n_0 \sin \theta_0 \leq n_0$,存在着一个确定的入射角(它决定于各介质的光学常数),这时大部分甚至全部入射光在 n_1/n_2 界面上耦合成SPW。由于金属膜中SPW能量的吸收,全反射将受到抑制,因而P-偏振的反射率将急速地跌落至一个极小值,如果金属膜有正确的厚度,反射率极小值将接近于零。

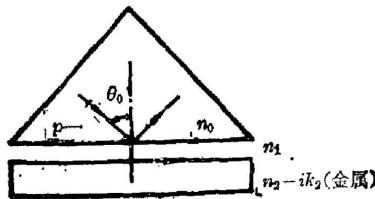


图1 激发SPW的Otto装置
Fig. 1 Otto arrangement for exciting SPW

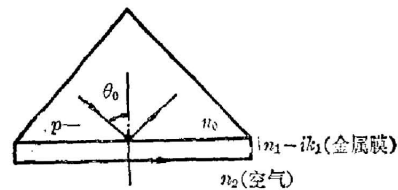


图2 激发SPW的Kretschmann装置
Fig. 2 Kretschmann arrangement for exciting SPW

收稿日期: 1983年12月12日

如上所述,SPW 的激发是以金属膜中的极大吸收和极小值反射率为特征。因此可以通过分析和测量反射光来探测 SPW。最通常的方法是反射率谐振的光度测量。由于 S -偏振光不可能激发 SPW,在全反射条件下不会出现反射率的降落,因此也可以通过对反射光的椭圆偏振分析和测量来探测 SPW^[6]。另一种 SPW 的探测方法是在金属-空气界面的一侧测量由于薄膜的粗糙度所引起的与 SPW 频率相同的光辐射,或者说光散射^[4]。由于 SPW 的激发对于金属和金属表面状态的改变非常敏感,因此已在金属表面的物理吸附,化学吸附以及金属表面氧化过程等的研究中得到了重要的应用^[5~6]。近年来还致力于利用 SPW 测量光学薄膜由于潮气吸附所引起的不稳定性^[7,8]。

我们将限于讨论表面电磁振荡激元波在光学薄膜研究中的应用。主要包括利用 SPW 精确测定金属膜及金属膜表面层的光学常数;测定介质薄膜由于潮气吸附所引起的不稳定性;测定介质膜的光学聚集密度及折射率的各向异性等。在这一篇文章中将主要介绍 SPW 用于金属膜及其表面层的光学常数的精确测定。下面首先讨论反射谐振的薄膜光学分析和理论计算,然后给出 Ag, Au, Cu 和 Al 以及诸如 Ag_2S , CuO_2 和 Al_2O_3 等表面层的实验结果。

二、反射率谐振的薄膜光学分析和理论计算

利用 Macleod 的导纳图技术^[9]可以方便地分析 SPW 激发的条件和反射率谐振曲线的形成。如图 2 所示,由于把玻璃棱镜作为入射介质,所以空气被看作为金属膜的衬底。只要入射角大于全反射角,金属膜的起始导纳,即基片(空气)的修正导纳一定在导纳复平面的虚轴上。由于

$$\cos \theta_2 = -i[(n_0 \sin \theta_0/n_2)^2 - 1]^{1/2}, \quad (1)$$

这里 θ_2 是在基片(空气)中的折射角,以及由于在界面 n_1/n_2 上产生全反射,这里 θ_2 是复折射角而且 $\cos \theta_2$ 必须取负号才符合物理意义,于是基片的修正导纳对于 S 和 P 偏振可以分别写成:

$$\eta_{2S} = n_2 \cos \theta_2 / \cos \theta_0 = -i[(n_0 \sin \theta_0)^2 - n_2^2]^{1/2} / \cos \theta_0, \quad (2)$$

$$\eta_{2P} = n_2^2 / \eta_{2S} = in_2^2 \cos \theta_0 / [(n_0 \sin \theta_0)^2 - n_2^2]^{1/2}, \quad (3)$$

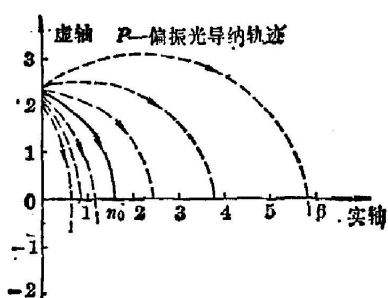


图 3 金属膜的导纳轨迹
Fig. 3 Admittance loci of a metallic film

也即对于 P -偏振光金属膜的起始导纳在正虚轴上,而对于 S -偏振光起始导纳位于负虚轴上。金属膜的 P -偏振导纳轨迹示于图 3。由式(2)可以看到,对于不同的入射角 θ_0 ,起始导纳位于虚轴的不同点上,因而有一系列不同的金属膜导纳轨迹,交于实轴上的不同点。在一确定的入射角和正确的金属膜厚度的情况下, P -偏振导纳轨迹相交于实轴上的入射介质修正导纳 n_0 处。这时反射率将为零。这是最大地激发 SPW 的条件。从图 3 中也可以看到,当入射角稍一偏离于这一特殊的耦合角,金属膜的导纳轨迹就不再交于 n_0 处,反射率迅速地增加,形成一

尖锐的反射率谐振曲线。对于 S -偏振光,金属膜的导纳轨迹始终在复平面的第四象限,从不与实轴相交,因此 S -偏振光的反射率随着入射角的增加而单调地增加。这也说明 S -偏振

光不可能激发 SPW。

在入射角大于全反射角情况下,关于金属膜的反射特性的计算,导纳特征矩阵方法原则上仍是适用的:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & \frac{i}{\eta_1} \sin \delta_1 \\ i\eta_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{bmatrix}, \quad (4)$$

这里 η_2 由(2)式和(3)式决定。而

$$\eta_1 = \begin{cases} (n_1^2 - k_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0 - 2in_1k_1)^{1/2} / \cos \theta_0, & S\text{-偏振} \\ (n_1^2 - k_1^2 - 2in_1k_1) \cos \theta_0 / (n_1^2 - k_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0 - 2in_1k_1)^{1/2}, & P\text{-偏振。} \end{cases} \quad (5)$$

上式中平方根项取第四象限的解符合物理意义。金属膜的位相厚度

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} d_1 (n_1 - ik_1) \cos \theta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} d_1 (n_1^2 - k_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0 - 2in_1k_1)^{1/2} \quad (6)$$

同样必须取第四象限的解。

然后,组合导纳:

$$Y = \frac{C}{B}, \quad (7)$$

整个系统的反射率为

$$R = |(n_0 - Y) / (n_0 + Y)|^2. \quad (8)$$

三、实验结果

实验装置表示在图 4 上。采用 He-Ne 激光器作为光源,并通过偏振器得到 P-偏振的入射光。将敷有适当厚度的金属膜的棱镜置于读数精度为 30" 的分光仪的工作台上。转动工作台,使入射光在棱镜中的入射角扫描过耦合角,与此同时用硅光电池探测反射光光强,从而测得随入射角的变化而变化的反射率谐振。选取其中三对反射率值和入射角,包括耦合角处的反射率极小值以及两侧等入射角间距的反射率,根据方程(2)~(8)用最优化方法反演计算所测金属膜的光学常数及厚度。作为一个例子,表 1 列出了金和银膜的实测反射率值和光学常数及厚度的反演计算值。银和金膜各四块样品是分别在同一次蒸发过程中得到的。样品沿着镜片架的转动中心对称安置。每块样品测量四次,均方差值也列在表 1 中。除了银膜的样品 2# 和 3# 外,重复精度是很高的。

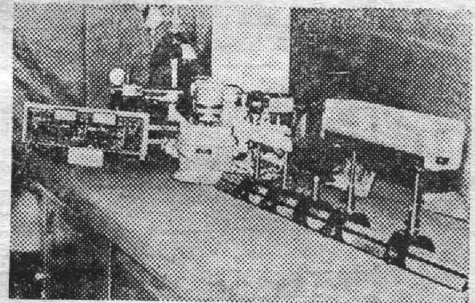


图 4 测量 SPW 谐振的实验装置

Fig. 4 The experimental set-up for measuring SPW resonance

图 5 上的实线反射率曲线是根据反演的光学常数和厚度计算得到的。实测值用符号“0”标在上面,可见计算值和实测值是相当吻合的。这四种金属薄膜保存在空气中时,其表面逐渐形成一污染层,使反射率谐振曲线向较大的入射角漂移(图中的虚线)。根据变化了的反射谐振,计算判别表面层的光学常数和厚度。在银膜的表面主要是 Ag_2S 失泽层。图 6 表示了失泽层的厚度随时间的变化。与 Abelés^[3]及作者之一在美国得到的实验结果相比

表 1 根据实测的反射率值确定的银膜及金膜的光学常数及厚度

Table 1 Optical constants and thicknesses of Ag and Au films determined by measured reflectances.

Refractive index of the prism: $n=1.516$

材料	编号	反 射 率 测 量 值			反演计算值			计 算 平 均 值		
		$R(\theta_0=42.73^\circ)$	$R(\theta_0=42.83^\circ)$	$R(\theta_0=42.93^\circ)$	n	k	$d(\text{nm})$	\bar{n}	\bar{k}	$\bar{d}(\text{nm})$
银	1	0.490	0.036	0.389	0.057	4.197	50.1	0.05 ± 0.005	4.19 ± 0.006	51 ± 0.8
		0.546	0.046	0.477	0.048	4.194	51.4			
		0.568	0.046	0.464	0.048	4.188	51.6			
		0.495	0.042	0.429	0.054	4.200	50.3			
	2	0.530	0.046	0.387	0.054	4.191	50.2	0.05 ± 0.001	4.2 ± 0.02	51 ± 0.5
		0.441	0.046	0.467	0.055	4.212	50.3			
		0.437	0.050	0.505	0.054	4.213	51.2			
		0.452	0.049	0.484	0.053	4.211	50.7			
	3	0.428	0.050	0.460	0.056	4.214	50.1	0.05 ± 0.006	4.2 ± 0.01	51 ± 0.8
		0.451	0.052	0.479	0.053	4.212	50.4			
		0.445	0.053	0.501	0.053	4.212	50.9			
		0.582	0.067	0.521	0.043	4.193	51.8			
4	0.466	0.042	0.483	0.053	4.207	51.0	0.05 ± 0.001	4.21 ± 0.003	51 ± 0.4	
	0.464	0.043	0.477	0.054	4.207	50.9				
	0.455	0.047	0.459	0.054	4.210	50.2				
	0.473	0.042	0.458	0.054	4.205	50.6				
金	1	$R(\theta_0=43.42^\circ)$	$R(\theta_0=43.88^\circ)$	$R(\theta_0=44.34^\circ)$	n	k	$d(\text{nm})$	0.14 ± 0.001	3.36 ± 0.004	47 ± 0.3
		0.505	0.032	0.284	0.139	3.360	47.5			
		0.495	0.032	0.283	0.140	3.367	47.0			
		0.501	0.032	0.272	0.141	3.362	47.0			
	2	0.502	0.032	0.283	0.139	3.260	47.5	0.15 ± 0.005	3.37 ± 0.001	47 ± 0.4
		0.488	0.030	0.283	0.141	3.370	47.0			
		0.466	0.028	0.265	0.153	3.368	47.1			
		0.470	0.031	0.263	0.147	3.369	46.6			
	3	0.477	0.033	0.263	0.146	3.369	46.4	0.14 ± 0.003	3.35 ± 0.007	48 ± 0.3
		0.504	0.032	0.263	0.143	3.355	47.2			
		0.526	0.034	0.266	0.139	3.345	47.7			
		0.533	0.036	0.273	0.136	3.344	47.9			
	4	0.516	0.032	0.276	0.138	3.355	47.5	0.14 ± 0.004	3.36 ± 0.03	48 ± 0.4
		0.511	0.032	0.299	0.136	3.358	48.1			
		0.503	0.032	0.256	0.145	3.352	47.3			
		0.512	0.034	0.273	0.140	3.354	47.5			
		0.504	0.030	0.285	0.140	3.358	47.8			

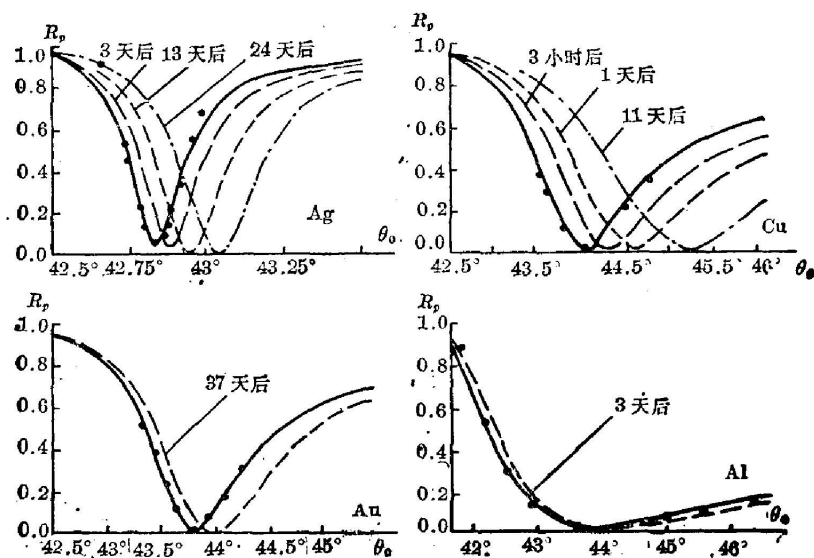


图5 Ag, Cu, Au 和 Al 薄膜的反射率谐振曲线

Fig. 5 Reflectance resonance curves for Ag, Cu, Au, and Al films

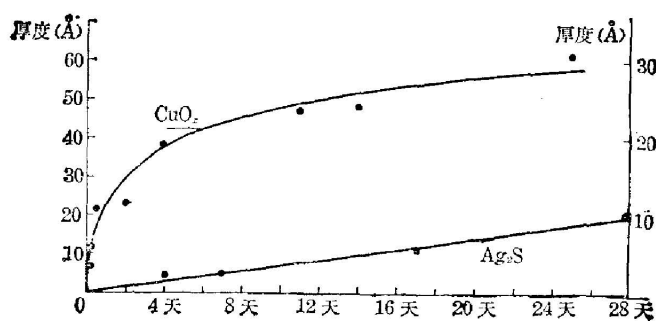


图6 污染层的厚度随时间的变化

Fig. 6 The thicknesses of contamination layers with time

表2 SPW 技术测定的金属膜及表面污染层的光学常数及厚度

Table 2 Optical constants and thicknesses of metallic films and surface contamination layers

	n	k	d (nm)
Ag	0.048	4.198	52
Au	0.144	3.420	47
Cu	0.181	3.230	47
Al	1.000	5.233	13.2
Ag ₂ S	3.09	0.466	0.56
Al ₂ O ₃	1.54	0.0	1.69
CuO _x	2.21	0.270	4.39

较,失泽层的生长速度显著地变慢,原因尚不十分清楚。铜薄膜表面的污染层(CuO_x)生长十分迅速(见图6)。实验得到的Ag, Au, Cu和Al薄膜及其表面层的光学常数列于表2。

SPW谱振对于金属膜的表面情况非常敏感,可探测出几埃的表面层,诸如氧化层、硫化层及其它污染层。也正因为如此,在解释实验结果时必须十分留意,否则将引入显著的误差。

本工作得到中国科学院科学基金会(光学薄膜中的基础研究)的资助。吴启宏同志帮助建立了实验装置,在此一并致以谢意。

参 考 文 献

- [1] A. Otto; *Z. Physik*, 1968, **216**, 398.
- [2] E. Kretschmann; *Z. Physik*, 1971, **241**, 313.
- [3] F. Abelés, T. Lopez-Rios; «*Proceedings of the First Taormina Research Conference on the Structure of Matter*», 1972, Taormina, Italy, p. 241~246. Pergamon Press. New York, 1974.
- [4] R. Bruns, H. Raether; *Z. Physik*, 1970, **237**, 98.
- [5] W. H. Weber, S. L. McCarthy, *Physical Review B*. 12, 1975, **12**, 5643.
- [6] C. F. Eagen; *Physical Review B*. 19, 1979, **10**, 5068.
- [7] J. F. Tang, H. A. Macleod; *J. Opt. Soc. Am.*, 1981, **71**, 1575.
- [8] N. A. Raoaf, J. F. Tang *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, 1982, **72**, 1744.
- [9] H. A. Macleod, *Tilted Films*, 1980.
- [10] J. F. Tang, Q. Zheng; *J. Opt. Soc. Am.*, 1982, **72**, 1522.

Application film of surface plasma waves to the studies of optical thin (I)

TANG JINFA ZHANG YIN AND LIU LANFEN

(Zhejiang University)

(Received 12 December 1983)

Abstract

The surface plasma waves (SPW) resonance is a sensitive function of the optical constants of metallic films and their surface conditions. Thus, the optical constants of metallic films and contamination layers on its surface could be determined precisely by using the SPW technique. In this paper, analysis and theoretical calculation of the SPW with traditional thin film optics are discussed. The Kretschmann arrangement is used to measure the SPW resonance reflectance. And with aid of an optimization method the optical constants are calculated. Some experimental results on Ag, Au, Cu, Al and surface layers, such as Ag_2S , CuO_x and Al_2O_3 are given.