

用衰减全反射法研究 极薄介质层的光学性质*

杨心亮 李伟德 陈杰伟 王文澄
(复旦大学物理系)

提 要

本文介绍用衰减全反射方法,对银膜及银膜衬底上极薄介质层的衰减全反射谱(ATR谱)进行测量和拟合运算,利用衰减峰位移和增宽确定极薄介质层的光学常数,根据本文的实验条件,可测介质层的薄达 5\AA 。

用衰减全反射(简称ATR)方法研究极薄介质层的光学性质是区别于传统光学方法的一种新手段。众所周知,固体量子理论认为凝聚态物质的电子结构与其光学特性密切相关,利用全反射时产生的倏逝波与无辐射的表面等离子波(简称SPW)相耦合,在一定的条件下,将入射光能量耦合到表面等离子波中,在全反射区域就出现衰减峰(简称ATR谱),耦合效率决定于倏逝波波矢和表面等离子波波矢匹配程度。ATR谱对表面和界面的微小变化是很灵敏的,通过对ATR谱测量可以精确测定极薄介质层的光学常数,根据本文的实验条件,可测介质层的薄度达 5\AA 。

本文采用Kretschmann方法^[1],以入射角扫描改变波矢匹配的方式,分别测量银膜和在银膜衬底上极薄介质层的ATR谱,通过拟合计算获得银膜和极薄介质层的光学常数,本文也对不同条件下极薄介质层的物理状态进行初步探讨。

一、原 理

表面等离子波是一种非均匀的沿界面传布的横向磁场电磁波,从Maxwell方程知表面等离子波激励必须满足以下条件:(1)仅TM波能激励表面等离子波;(2)界面两侧介电常数 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 符号相反;(3)表面等离子波的色散关系 $K = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\epsilon_1(\omega) \cdot \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)} \right]^{1/2}$ 。棱镜-金属-真空的二界面系统如图1所示。根据Maxwell方程和边界条件,以入射角为 θ 入射的平面波为TM波时,其反射率 R 为^[2]

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{12} \exp(i2K_{1z}d_1)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(i2K_{1z}d_1)} \right|^2, \quad r_{ij} = \frac{\epsilon_j K_{iz} - \epsilon_i K_{jz}}{\epsilon_j K_{iz} + \epsilon_i K_{jz}}, \quad (1)$$
$$K_{iz} = [\epsilon_j(\omega^2/c^2) - K_x^2]^{1/2}, \quad K_x = n(\omega/c) \sin \theta,$$

收稿日期:1983年10月26日;收到修改稿日期:1984年12月6日

* 本工作受国家自然科学基金资助,在此谨致谢意。

其中 $\varepsilon_2=1$ 为真空介电常数, 金属膜介电常数为 $\varepsilon_1=\varepsilon'_1+i\varepsilon''_1$, 棱镜的折射率为 n , 棱镜的介电常数 $\varepsilon_0=n^2$, 金属膜厚度为 d_1 , 入射光频率为 ω 。显然反射率 R 是入射角 θ , 膜厚 d_1 , 介电常数 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ 等参数的函数。考虑到在入射角扫描时, ε_0 和 ε_2 都为已知常数, 可以把 R 写成 $R=f(d_1, \theta, \varepsilon', \varepsilon'')$ 。根据实验测得的 $R\sim\theta$ 曲线(即 ATR 谱), 由 ATR 谱 $\theta_{\text{ATR}}(R=R_{\text{min}}$ 的 θ 值), w_0 (半宽度)和 R_{min} (反射率极小值)可以确定金属膜厚度、介电常数的初值 $d_{10}; \varepsilon_{10}=\varepsilon'_{10}+i\varepsilon''_{10}$ 在 ATR 谱中定若干拟合点 (R, θ) 值, 用微分修正法使衰减全反射理论函数曲线和实验曲线拟合, 由拟合曲线得金属膜层的光学常数。

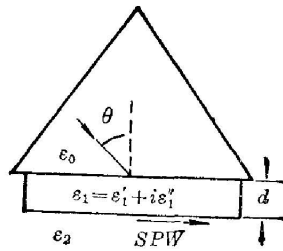


图 1

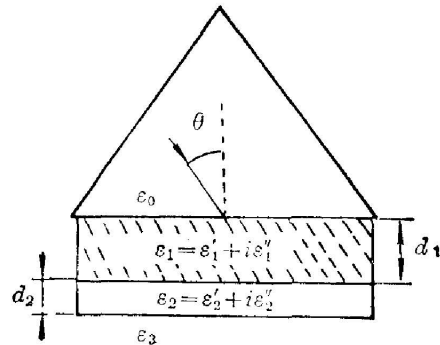


图 2

棱镜-金属-极薄介质层-真空的三界面系统如图 2 所示, 即在二界面系统增加介电常数为 ε_2 , 厚度为 d_2 的一层极薄介质。同样, 根据 Maxwell 方程和边界条件, 在入射平面波为 TM 波时, 反射率 R 为

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{123} \exp(2\delta_1 \dot{b})}{1 + r_{01} r_{123} \exp(2\delta_1 \dot{b})} \right|^2, \quad r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(2\delta_2 \dot{b})}{1 + r_{12} r_{23} \exp(2\delta_2 \dot{b})}, \quad (2)$$

$$r_{ij} = \frac{\varepsilon_j K_i - \varepsilon_i K_j}{\varepsilon_j K_i + \varepsilon_i K_j}, \quad \delta_1 = K_1 d_1, \quad \delta_2 = K_2 d_2, \quad K_i = (\omega/c) (\varepsilon_i - \varepsilon_0 \sin^2 \theta)^{1/2}.$$

同样由测量所得 ATR 谱定出若干拟合点 (R, θ) 值, 用微分修正法使衰减全反射的理论函数曲线和实验曲线拟合, 由拟合曲线求得极薄介质层的光学常数 $d_2, \varepsilon_2 = \varepsilon'_2 + i\varepsilon''_2$ 。显然, 三界面系统中的极薄介质层是对二界面系统的一个微扰, 对满足共振耦合条件的波矢作一个修正, 从图 5 中 ATR 谱的位移可明显看出。

三、实验装置

实验装置如图 3 所示。以带布儒斯特窗的半外腔 He-Ne 激光器作光源, 在光路中偏振器 P_1 决定入射光偏振方向, P_2 调节光强, 样品制备在等边棱镜上, 棱镜折射率 $n_0=1.7254$ (6328\AA), 装有棱镜的转台由直流伺服电机 D 通过变速系统带动, 入射角 θ 扫描范围从 35° 至 47° , 若入射光线偏离转轴 O 位置为 l/n_0 , 光束射在样品位置保持基本不变^[8], 同时利用平面反射镜 M 作补偿, 当入射光束方向固定时, 即使样品转动也可使出射光束方向不变。接收器采用装有光强衰减器 T 的光电倍增管, 光电倍增管输出信号分二路处理, 其中一路输入 X-Y 记录仪, 另一路经 I/V 转换输入计算机, 由编制 A-D 程序进行数据记录, 并实时进行拟合运算。整个制备测量过程在 1×10^{-5} Torr 的高真空条件下进行, 测量是实时的。

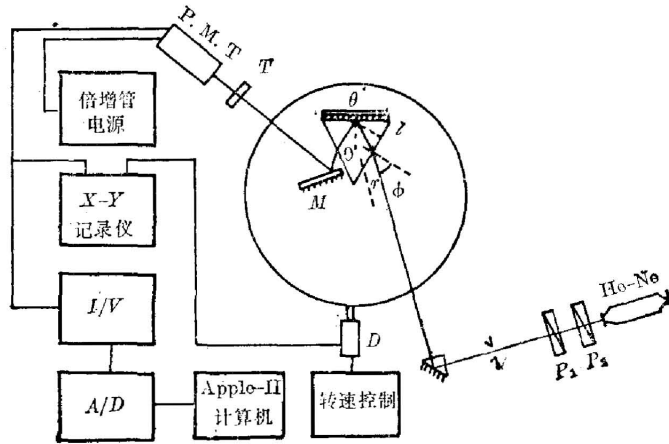


图 3

四、实验结果与分析

1. 银膜衬底分析

银膜衬底厚度 d_1 与 ATR 谱反射率极小值关系如图 4 所示，实线为银膜 $R_{\min} \sim d$ 理论计算曲线，“ Δ ”为制备不同厚度银膜 $R_{\min} \sim d$ 实验值，可以看出所制备银膜衬底的实验值与理论值符合很好，并说明银膜制备是稳定的。银膜厚度在 $(500 \text{ \AA} \pm 50 \text{ \AA})$ 时，ATR 谱的衰减深度最大，理想的情况下耦合效率接近 100%，半宽度较窄，研究极薄介质层时基膜厚度都选在这范围。

2. 极薄介质层的测量与分析

银膜衬底上不同厚度 ZnS 的 ATR 谱如图 5 所示，可定性看出随 ZnS 膜层厚度增加，ATR 谱位置向角度大的方向位移，相应的半宽度也增宽，ATR 谱极小值 R_{\min} 变化较小。ZnS 薄膜厚度与 ATR 谱峰值位置及半宽度的定量关系如图 6 所示。若 $\theta_{\text{Ag-ATR}}$ 表示银层的 ATR 谱峰值位置，由于淀附极薄介质层引起角度位移 $\Delta\theta$ ，即 ATR 谱峰值位置有一个 $\Delta\theta$ 的微小变化，ATR 谱峰值位置位移后相应的倏逝波波矢

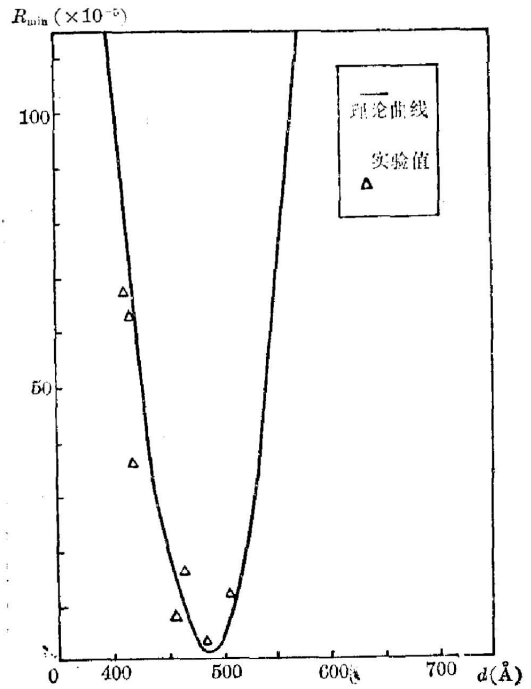


图 4

$$K = (\omega/c)n \sin(\theta_{\text{Ag-ATR}} + \Delta\theta) = (\omega/c)n \sin \theta_{\text{Ag-ATR}} + (\omega/c)n \cos \theta_{\text{Ag-ATR}} \cdot \Delta\theta = K_0 + \Delta K,$$

银层的衬底上淀附极薄介质层时，若厚度 $d_2 < 100 \text{ \AA}$ ，三界面系统的色散作一阶近似

$$\Delta K = R_e(K_{1c})(2\pi/\lambda)d_2 = R_e(A)(2\pi/\lambda)d_2,$$

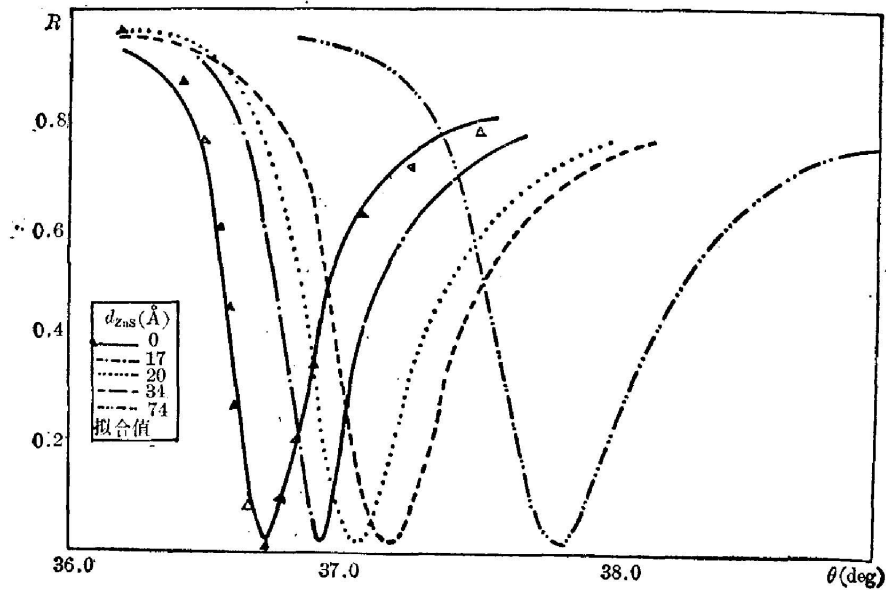


图 5

表示表面等离子波波矢与极薄介质层厚度成正比, 同时与倏逝波波矢比较可得

$$\Delta\theta = (c/n\omega \cos \theta_{Ag-ATR}) R_e(A) (2\pi/\lambda) d_2,$$

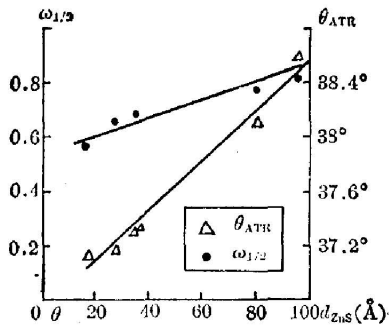


图 6

ATR 谱峰值位置的位移正比 d_2 , 与图 6 的实验结果完全符合。在 $d_2 < 100 \text{ \AA}$ 范围内, 对 ATR 谱半宽度随极薄介质层厚度增大而进行的数值计算也表明变化是线性的, 与实验结果一致。

对不同厚度极薄介质层通过计算机进行拟合运算, 表 1 列出图 5 中不同厚度极薄介质层的 ATR 谱经拟合运算得出的光学常数, 极薄介质层的厚度 d_2 , 介电常数实部 ϵ'_2 , 介电常数虚部 ϵ''_2 , 拟合点的实验值和拟合值的均方差之和为 S_B 。在图 5 中极薄介质层厚度 17.1 \AA 时, 对

应 ATR 谱极值位置位移 0.49° 。

表 1

| | $d(\text{\AA})$ | ϵ' | ϵ'' | S_B |
|--------------------|-----------------|-------------|--------------|-------|
| Ag | 432.3 | -17.6 | 0.965 | 0.003 |
| ZnS ₍₁₎ | 17.1 | 5.32 | 0.010 | 0.002 |
| ZnS ₍₂₎ | 25.8 | 5.32 | 0.009 | 0.03 |
| ZnS ₍₃₎ | 33.6 | 5.32 | 0.010 | 0.02 |
| ZnS ₍₄₎ | 72.8 | 5.32 | 0.010 | 0.01 |

本文中测量系统角度扫描误差不大于 0.02° , 对厚度大于 5 \AA 极薄介质层用 ATR 方法可以精确地测定其相应的光学常数。

我们也对 MgF_2 , LiF 极薄介质层分别进行测量, 光学常数 d , ϵ' , ϵ'' , 均方差之和 S_B 由表 2 所示。

表 2

| | | $d(\text{\AA})$ | ϵ' | ϵ'' | S_B |
|------------------|---------------------|-----------------|-------------|--------------|-----------------------|
| LiF | Ag | 417.8 | -17.32 | 0.842 | 9.85×10^{-3} |
| | Ag-LiF | 220.9 | 1.848 | 0.008 | 0.035 |
| MgF ₂ | Ag | 446.8 | -17.52 | 0.853 | 1.59×10^{-3} |
| | Ag-MgF ₂ | 79.4 | 1.905 | 0.009 | 8.5×10^{-3} |

从实验结果看, 银膜衬底上极薄层介质厚度小于 100\AA 时, ZnS 的介电常数十分稳定, 同时介电常数的虚部仅为 0.010, 由于 ZnS 的介电常数十分稳定, 同时介电常数的虚部仅为 0.010, 由于 ZnS 的介电常数几乎没有变化, 可以推断它的结构也十分稳定。

综上所述表明, ATR 方法可以用来研究金属和介质表面和界面的光学性质, ATR 方法只需考虑光的强度不需考虑光的位相, 具有简单、准确、快速、无接触等优点, 因而具有实际意义。在薄膜光学、集成光学研究中, ATR 方法是一种有力的手段。

作者衷心感谢章志鸣教授的具体指导。本工作中计算机拟合程序及方法由钱跃进等同志完成, 在此谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] E. Kretschmann; *Z. Physik*, 1971, **241**, No. 4 (2 Feb), 313.
 [2] W. P. Chen, J. M. Chen; *J. O. S. A.*, 1981, **71**, No. 2 (Feb), 189.
 [3] E. Ulrich, R. Jorge; *Appl. Opt.*, 1973, **12**, No. 12 (Dec), 2901.

Determination of optical properties of superficial layers with ATR method

YANG XINLIANG LI WEIDE CHEM JIEWEI AND WANG WENZHEN

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 26 October 1983; revised 6 December 1984)

Abstract

Optical properties of superficial layers on metal surfaces are studied by surface plasma waves. The optical coefficients are determined by fitting ATR spectra with results of theoretical calculations. A superficial layer will cause a shift and broadening of the ATR spectrum for the bare metal surface. Under experimental conditions presented in this paper superficial layers as thin as $<5 \text{\AA}$ could be measured.