

用双介质法测定金属薄膜的 厚度和光学常数

杨傅子 曹庄琪 方俊鑫
(上海交通大学应用物理系)

提 要

用角度扫描衰减全反射方法(ATR), 激励金属和两种介质界面处的表面等离子激元波(SPW)通过这些表面等离子激元波和介质折射率的关系同时确定了金属薄膜的厚度和光学常数。实验结果和理论分析相符。

一、引 言

金属膜的厚度 d 和光学常数 $\epsilon(\omega)$ 是金属膜光学应用中的两个重要的物理量。在测定这两个物理量的很多光学方法中, 表面等离子激元波(Surface Plasma Wave 简称 SPW) 技术对于几百 Å 厚的金属薄膜来讲是特别适宜的。1979年 Lopei-Rios^[1] 用表面等离子激元波方法测定了金属膜的 d 和 $\epsilon(\omega)$, 但是该法需要预知一个 $\epsilon(\omega)$ 的实、虚部关系的表达式, 这样就降低了方法的实用性, 因为在实际工作中, $\epsilon(\omega)$ 的一个表达式往往是无法预知和难以分析的。

1981年 W. P. Chen 和 J. M. Chen 指出^[2], 对于一个给定的激励光频率, 从表面等离子激元波的共振激励峰中可得到 $\epsilon(\omega)$ 和 d 的二组解。一组解对应着本征损耗小于辐射损耗的所谓过耦合(overcoupling)情况, 另一组则对应着本征损耗大于辐射损耗的所谓欠耦合(undercoupling)情况。在一级近似和通常实验条件下, 这两种情况对于实验中得到的衰减全反射峰是不可区分的。他们分别用两种不同频率的光去激励同一块待测金属膜的表面等离子激元波, 利用厚度 d 与光频率无关这一事实, 对比实验结果, 从而同时确定了金属薄膜的厚度 d 和光学常数 $\epsilon(\omega)$ 的实部及虚部。

本文首先从理论分析中指出, 改变与金属膜接触的介质的折射率, 在单一光频率下, 同样可以得到两个不同的激光等离子激元波峰。利用 d 和 $\epsilon(\omega)$ 与介质折射率无关这一事实, 亦可对比实验结果而同时确定金属薄膜的 d 和 $\epsilon(\omega)$, 从而建立起一种更为简便的实验方法。然后对一块实际镀制的银膜, 用角度扫描衰减全反射方法进行实验验证, 得到与理论分析一致的结果。最后, 将本文的方法与文献[2]的方法进行比较, 说明本文方法的某些长处。

二、理 论 分 析

如图 1 所示的棱镜-金属-介质结构, 自棱镜一侧入射的频率为 ω 的光辐射, 在 θ 的某一

个合适值时($\theta = \theta_{ATR}$), 会在 2-3 界面激励起一个相应的表面等离子激元波, 当 θ 在 θ_{ATR} 附近时, 这个结构的反射率 R 能够近似地表述成 θ 的函数^[2]

$$R(\theta) = 1 - \frac{4\text{Im}(K^0)\text{Im}(K^R)}{[K_I - \text{Re}(K)]^2 + \text{Im}^2(K)}, \quad (1)$$

$$K_I = n_1(\omega/c) \sin \theta,$$

式中 n_1 是棱镜的折射率。Re 和 Im 分别代表有关宗量的实部和虚部, c 是真空中光速。 $K = K^0 + K^R$ 是 2-3 界面处表面等离子激元波的复波矢, 而 K^0 是没有耦合棱镜时(即 2 区为无限厚时)的 2-3 界面处表面等离子激元波的复波矢。 K^R 也是一个复波矢, 它表示棱镜的存在对 K^0 的扰动。显然, K^0 和 K^R 的虚部将分别代表着本征损耗和辐射损耗, 其中

$$K^0 = \left(\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right)^{1/2} \left(\frac{\omega}{c} \right) \pm \left(\frac{\varepsilon_2' \varepsilon_3}{\varepsilon_2' + \varepsilon_3} \right)^{1/2} \frac{\omega}{c} + i \left(\frac{\varepsilon_2' \varepsilon_3}{\varepsilon_2' + \varepsilon_3} \right)^{1/2} \frac{\varepsilon_2'' \varepsilon_3}{2\varepsilon_2'(\varepsilon_2' + \varepsilon_3)} \frac{\omega}{c}, \quad (2)$$

$$K^R = \frac{\omega}{c} (-r_{12})_{K=K^0} \left(\frac{2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_2} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right)^{3/2} \exp \left[i \frac{4\pi d}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)^{1/2}} \right], \quad (3)$$

式中 $\varepsilon_1 = n_1^2$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_2' + i\varepsilon_2''$, $\varepsilon_3 = n_3^2$ 分别是棱镜介质, 金属膜和 3 区介质对频率 ω 光的介电系数, d 是金属膜的厚度, λ 是入射光的真空波长。

$$r_{12} = \frac{\varepsilon_1 K_{12} - \varepsilon_2 K_{11}}{\varepsilon_1 K_{12} + \varepsilon_2 K_{11}}, \quad (4)$$

$$K_{1j} = [\varepsilon_j(\omega/c) - K_j^2]^{1/2}, \quad j=1, 2, \quad (5)$$

由(1)式可知, 此结构的最小反射率, 即衰减全反射共振吸收峰的峰底处反射率

$$R_{\min} = 1 - 4\eta / (1 + \eta)^2, \quad (6)$$

$$\eta = \text{Im}(K^0) / \text{Im}(K^R). \quad (7)$$

显然, 只要 $R_{\min} \neq 0$, 对同一个表面等离子激元波峰的 R_{\min} , 是有两个解, 一个大于 1, 对应着欠耦合情况; 一个小于 1, 对应着过耦合的情况。当然只有其中一个解代表着待测金属膜的实际情况。

图 2 是一个利用(3)、(4)、(5)式和(7)式的数值计算结果, 它清楚地显示了文献[2]的基本情况。棱镜结果如图 1, 其中 ③ 区介质是空气, 它的折射率是 $n_3(4358 \text{ \AA}) = n_3(6328 \text{ \AA}) = 1$, ① 区为 ZF_7 玻璃棱镜, 折射率是 $n_1(4358 \text{ \AA}) = 1.8480$, $n_1(6328 \text{ \AA}) = 1.7997$ 。② 区金属膜取银膜的值。由于 Ag 膜介电系数的实部 ε_2' 随膜厚和镀制工艺条件相对变化较小, 故在不失定性讨论方法的可行性前提下, 取 Ag 膜的 $\varepsilon_2'(4358 \text{ \AA}) = -5.25$ 和 $\varepsilon_2'(6328 \text{ \AA}) = -17$ 。如图 2 所示, 对于 6328 \AA 的光, 图 2 中 I 区 $\eta > 1$, II 和 III 区 $\eta < 1$ 。对 4358 \AA 的光, I 和 II 区 $\eta > 1$, III 区 $\eta > 1$ 。所以待测银膜对不同频率光的耦合情况, 主要是由 d 和 $\varepsilon_2''(\omega)$ 决定的。显然, 对于一个确定的 Ag 膜厚度 d , 若 $\varepsilon_2''(\omega)$ 使得对于 6328 \AA 的光 $\varepsilon_2'' \sim d$ 交点在 I 区, 而对于 4358 \AA 的光 $\varepsilon_2'' \sim d$ 交点在 III 区或两者都在 II 区, 则该 Ag 膜对两种波长光的表面等离子激元波耦合情况是相反的, 否则, 其耦合情况就是相同的。

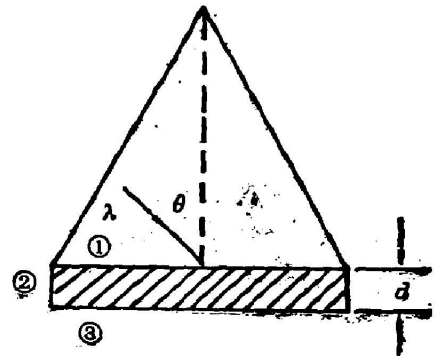


Fig. 1 A prism-metal-dielectric medium configuration
(The prism, metal and dielectric medium are labeled as 1, 2 and 3, respectively)

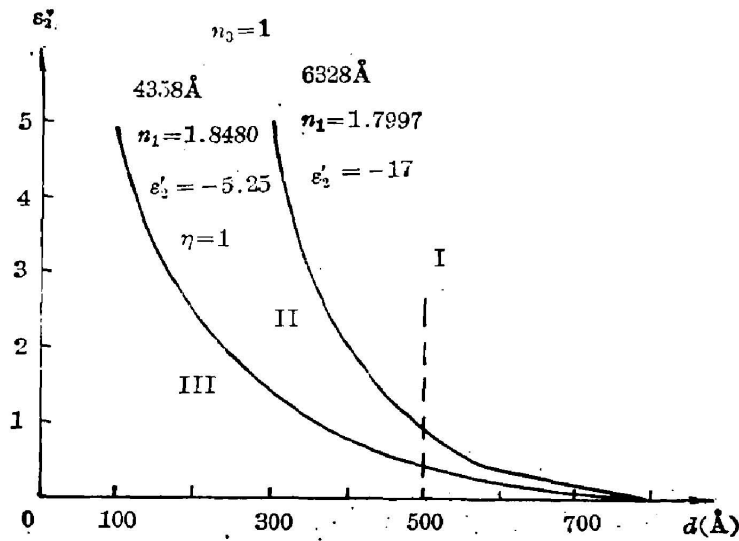


Fig. 2 Curves of $\epsilon_2'' \sim d$ of metallic films with the two-wavelength method used

由(2)、(3)式还可得出,保持光波的频率 ω 不变,明显地改变 ϵ_3 值,也可以引起 K^0 和 K^R 的实部及虚部分别发生变化,从而导致 η 的变化。这样从同一频率激励光作用所产生的两个表面等离子激元波所各自对应的二组解中,由 $\epsilon_2(\omega)$ 和 d 不变的事实,同样可以选出一组符合真实情况的解来。

图3是上述思想经数值计算的结果,激励光的波长取为 4880 \AA (Ar^+ 激光器的一条谱线),这样 $n_1(4880 \text{ \AA})=1.8280$, $\epsilon_2'=-9$, 3区介质分别为空气 $n_3(4880 \text{ \AA})=1$ 和煤油 $n_3(4880 \text{ \AA})=1.4530$ 。如图3所示,对于 $n_3=1$ 介质, I区 $\eta > 1$, II和III区 $\eta < 1$; 对于 $n_3=1.4530$ 介质, III区 $\eta < 1$, I和II区 $\eta > 1$ 。说明在两种情况中($n_3=1$ 或 $n_3=1.4530$)激励光的波长是相同的,所以只有一个共同的 $\epsilon_2'' \sim d$ 交点。显然这个交点落在I区和III区,银膜对此两种情况的表面等离子激元波耦合状况是相同的——I区是欠耦合, III区是过耦

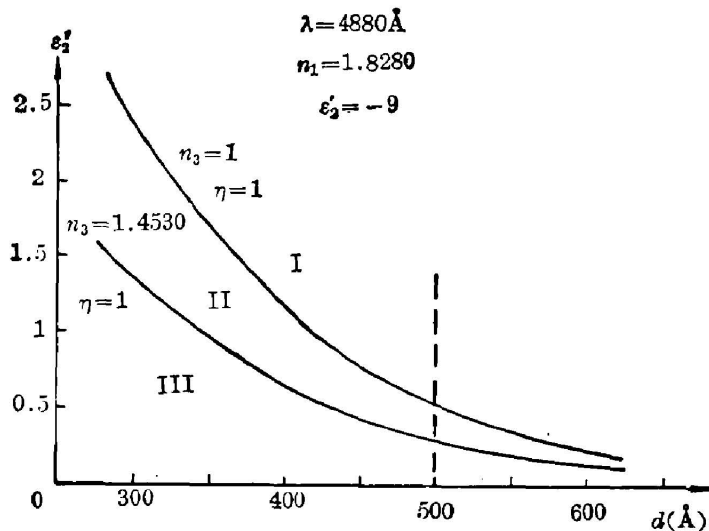


Fig. 3 Curves of $\epsilon_2'' \sim d$ of metallic films with the two-dielectric method used

合;若交点在 II 区,则两种情况中,表面等离子激元波的耦合状况是相反的,即对 $n_3=1$ 是过耦合,对 $n_3=1.4530$ 是欠耦合。如果把文献[2]的方法称之为双波长法,则本文的方法相应可称之为双介质法。

三、实 验

本实验采用角度扫描衰减全反射法。有关实验原理和实验装置可参阅文献[8]。样品结构如图 1 所示。棱镜由 ZF₇ 玻璃制作,入射面底角为 60°9', 其色散曲线由标准实验值测绘而得。银膜是在 2×10^{-6} Torr 的真空下蒸镀在棱镜的经过抛光和清洗的底面上。激励光是 Ar⁺ 激光器的 4880 Å 线,激光光强由电光调制的腔外反馈系统稳定。3 区的两种介质是空气和煤油。对空气 $n_3=1$, 对煤油 $n_3=1.4530$ 。转盘系统的角度测量精度为 1'。镀有银膜的棱镜从镀膜机真空室取出后,首先对空气基底介质作一个衰减全反射衰减峰。然后,再把棱镜装在一个配有密封垫圈、内盛煤油的容器的夹具上,在 4880 Å 激光的照射下,再对棱镜-银膜-煤油系统作一个衰减全反射衰减峰。整个实验是在不到一个小时内完成的,故可以不考虑如文献[4]中所述,可以产生 Ag₂S 层对实验结果的影响。

四、结果和讨论

1. 如何由拟合解中选符合实际的解

图 4 中所示的两条实线曲线是实验结果,入射角是以有效折射率 $K_1/(\omega/c)$ 来表示的。实心和空心的三角及圆点分别代表用微分校正方法^[5]和迭代方法对这两条实验曲线按反射率 R 的严格计算公式进行最佳拟合计算^[6]的结果。在图 4 所示的四组拟合解中,考虑到在

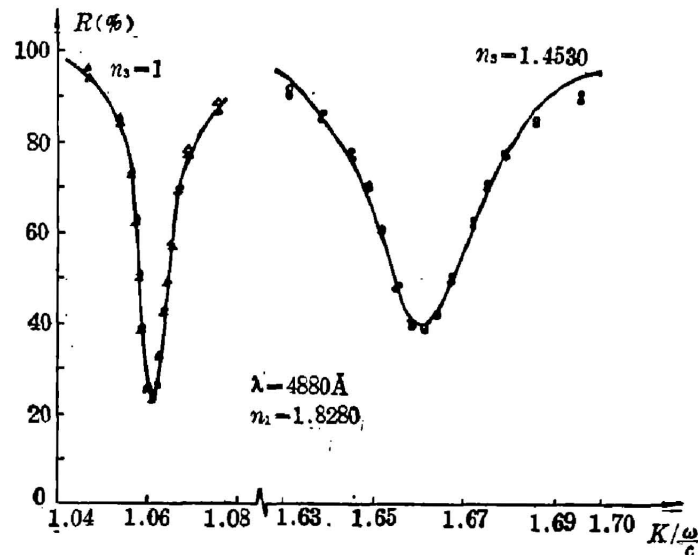


Fig. 4 Numerical fitting of measured R versus $K_1/(\omega/c)$ curves at $n_3=1$ and $n_3=1.4530$
(experimental data: solid curves; results calculated by fitting: \blacktriangle , \triangle , \bullet , \circ)

两种情况中, 银膜和入射光的波长都是一样的, ϵ_2 、 d 应和 n_3 的改变无关, 选中的两组符合实际情况的解是实心三角和实心圆, 其对应值为

$$\left. \begin{array}{l} \text{I 解: } d=665 \text{ \AA}, \epsilon_2 = -9.027 + i0.387, (n_3=1) \\ \text{II 解: } d=658 \text{ \AA}, \epsilon_2 = -8.971 + i0.339, (n_3=1.4530) \end{array} \right\} \quad (8)$$

以上三个待测量(d , ϵ'_2 和 ϵ''_2)是作为 $R \sim K_r / (\omega/c)$ 实验曲线的最佳理论拟合曲线中的参数而得到的。

2. 误差分析

拟合的可靠程度可由标准误差公式得到^[6], 它是实验中各种误差因素的综合效果

$$\overline{\Delta R} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta R_i)^2}{N-k}}, \quad (9)$$

对于本实验, $N=16$, $k=3$, $i=1, 2, \dots, 16$, 然后, 用误差传递公式中的等效法, 分别估算三个参数拟合值相应的可能偏差为

$$\Delta x = \Delta R / [\sqrt{3} (\partial R / \partial x)], \quad x = d, \epsilon'_1, \epsilon''_1 \quad (10)$$

相应的两组解分别为

$$\text{I 解: } \overline{\Delta R} = 0.024, \Delta \epsilon'_2 = 0.053, \Delta \epsilon''_2 = 0.019, \Delta d = 9 \text{ \AA};$$

$$\text{II 解: } \overline{\Delta R} = 0.030, \Delta \epsilon'_2 = 0.044, \Delta \epsilon''_2 = 0.023, \Delta d = 11 \text{ \AA}.$$

再由总平均值及其误差的计算公式, 对于以上两解可得

$$\epsilon'_2 = -(8.994 \pm 0.034), \epsilon''_2 = 0.367 \pm 0.014, d = (662 \pm 7) \text{ \AA},$$

这就是本次实验可取的概率误差结果。

与 W. P. Chen 等人的双波长法^[2]相比较, 本文提出的双介质法有下列几个特点。

第一, 双介质法仅使用了一个激励光的波长, 所以省去了一台激光器, 使光路的按排和调整变得更加简单和方便, 并且消除光路中所有元件及探测器由于色散效应可能对实验结果带来的影响。

第二, 由于二次对比操作, 只用一个波长的光, 没有银膜介电系数的色散, 这样从四组拟合解中挑选真实解时, 可供参与比较的参数是三个—— ϵ'_2 , ϵ''_2 和 d , 而不象双波长法那样只有一个 d 值。这样提高了选择判断真实解的准确度。如上述实验中, 选中两组解的三个参数的平均相对偏差只有 4.7%, 而另外两个解却达 16.4%。

第三, 由于银膜的色散效应和介电常数(特别是 ϵ''_2)随工艺条件和 d 值可以在一个相当大的范围内变动, 所以双波长法有很多无法判断真实解的 Ag 膜 ($d \sim \epsilon''_{2,\lambda 1}, \epsilon''_{2,\lambda 2}$) 的探测“盲点”, 即相同的 η 、 d 值的 $\epsilon''_{2,\lambda 1}$ 与 $\epsilon''_{2,\lambda 2}$ 就无法探测; 而双介质法和, 仅使用一个波长的光, 原则上不存在这样问题。当然, 由于过薄和过厚的银膜都不会被激励起较明显可测量的衰减全反射共振峰, 所以这两种方法的测量厚度范围都约在 $200 \sim 300 \text{ \AA} < d < \sim 800 \text{ \AA}$ 。

作者感谢严瑗同志在实验工作方面所给予的协助。

参 考 文 献

- [1] T. Lopez-Rios, G. Vuyre; *Surface Sci.*, 1979, **81**, No. 2 (Mar), 529.
 [2] W. P. Chen, J. M. Chen; *J. O. S. A.*, 1931, **71**, No. 2 (Feb), 189.

- [3] 杨傅子等;《光学学报》, 1985, 5, No. 11 (Nov), 1002.
[4] I. Pockrand; *Surface Sci.*, 1978, 72, No. 3 (Apr), 577.
[5] K. L. Nielsen; *Methods in Numerical Analysis*, (MacMillan, New York, 1964), 308.
[6] 冯师颜编;《误差理论与实验数据处理》, (科学出版社, 北京, 1964), 49, 65, 104.

Method of two-dielectric coating for determination of thicknesses and optical constants of thin metallic films

YANG FUZI, CAO ZHANGQI AND FANG JUNXIN

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University)

(Received 31 January 1986; revised 12 March 1986)

Abstract

Surface plasma waves (SPW) on the interface between metal and two-dielectric coating were excited by using the angle scanning ATR method. The dependence of these SPW on the refractive index of the medium was used for determination of the thicknesses and optical constants of metallic films. Experimental results were in agreement with theoretical analysis.