

金属银极薄薄膜的光学特性

张 旭 薛增泉 吴全德
(北京大学无线电电子学系)

提 要

本文根据可见光区域测量的不同厚度,不同稳定情况下 Ag 膜透过率光谱响应曲线,结合岛状金属膜有效介质理论,讨论了 Ag 膜中类自由电子和束缚电子引起的等效洛伦兹振子和带间跃迁随厚度和稳定时间的变化规律。理论计算的透过率曲线与实验符合得很好。比较理论与实验,得到了不同厚度下、不同稳定情况 Ag 膜的光学常数。

关键词: 极薄薄膜的光学特性。

一、引 言

淀积在基底上厚度为几十到近百埃的金属 Ag 膜是不连续的,它是由岛状 Ag 微粒构成的薄膜。这一厚度范围的 Ag 膜在可见光范围内有一个较强的吸收峰,它是由等效洛伦兹振子效应引起的^[1],称为等效洛伦兹吸收峰,它是 Ag 微粒中类自由电子和周围介质与光共同作用的结果。它直接反映了 Ag 微粒膜的电子和原子结构特征。另外,Ag 膜中束缚电子的第一带间跃迁,其带隙能量 $\hbar\omega_1 = 3.8\text{eV}$ ^[2],也必然影响可见光区域 Ag 膜的光学特性。因此,Ag 膜在可见光范围的光学特性应该是类自由电子、束缚电子和周围介质与共同作用的结果。已经知道,室温下真空中淀积的 Ag 微粒膜为多晶结构。这种多晶结构的薄膜与其制备过程有密切的关系。即使在同样的制备条件下,随着 Ag 膜厚度的增加及稳定时间的不同,其光学特性也会有较大的变化。

本文根据测量不同厚度下可见光区域 Ag 膜透过率的光谱响应曲线,观察 Ag 膜在不同稳定时间条件下,光学特性的变化规律。利用微粒金属膜有效介质理论,讨论这些变化规律与 Ag 膜内部结构的关系。

二、实 验

在高真空条件下($<10^{-6}\text{Torr}$),用热蒸发淀积方法制备金属 Ag 膜。实验玻璃泡是由两底面相互平行的柱形玻璃泡构成的(两底面为两片平板玻璃)。实验泡直接与真空系统联接。在高真空中,Ag 膜淀积在玻璃泡内一个底面的玻璃基底上。光束直接穿过玻璃泡两底面。用北京工业学院研制的“光电阴极光学信息监测仪”测量薄膜透过率。测量装置的原理如图 1 所示。图中的单色光是由钨丝白炽灯和一组单色滤光片产生的。入射到样品上的光由频率为 550 Hz 的斩光器调制。透射光通过光电倍增器放大,由选频放大器放大送入记录

仪显示。

本实验按照不同的稳定情况,考查 Ag 膜不同厚度下透过率的变化情况。实验测量步

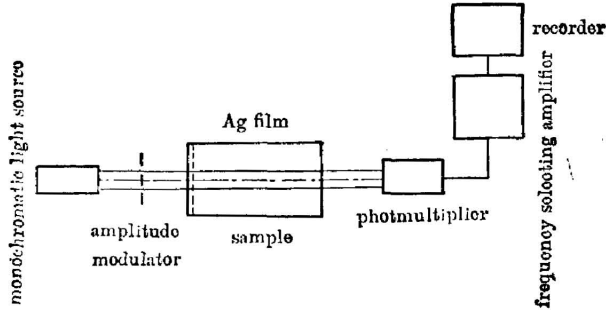


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

骤如下:基底在室温下,以速率 v 蒸发淀积一厚度为 d_1 的 Ag 薄膜。Ag 膜厚度用白光透过率的变化控制。经过一段停留时间 t ,再测量 Ag 膜透过率的光谱响应曲线。重复以上过程,就可以得到厚度为 d_1 、 d_2 、 d_3 、 \dots ($d_1 < d_2 < d_3 < \dots$) 的 Ag 膜透过率光谱响应曲线。图 2 为 $v =$

0.2 nm/sec , $t = 0 \text{ sec}$ 的一组 Ag 膜透过率随厚度变化的光谱响应曲线。即该曲线是每次蒸发淀积后立即测量的结果。图 3 为 $v = 0.05 \text{ nm/sec}$, $t = 15 \text{ min}$ 的一组 Ag 膜透过率光谱响应曲线,比较两组曲线是有差别的。显然,图 2 得到的结果是 Ag 膜淀积后不稳定的情形,而图 3 的结果是 Ag 膜基本稳定后的情形。图中“+”点为实验测量值,实线为理论计算曲线。

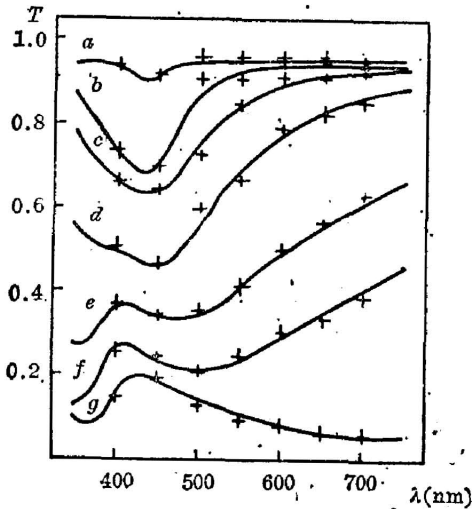


Fig. 2 Variations of the spectral transmittances of Ag films with thickness. Evaporation rate $v = 0.2 \text{ nm/sec}$, pause time $t = 0 \text{ sec}$. Thicknesses of curves a, b, c, d, e, f and g are 0.8, 3.7, 4.2, 8.3, 15.0, 19.0 and 28.0 (nm), respectively

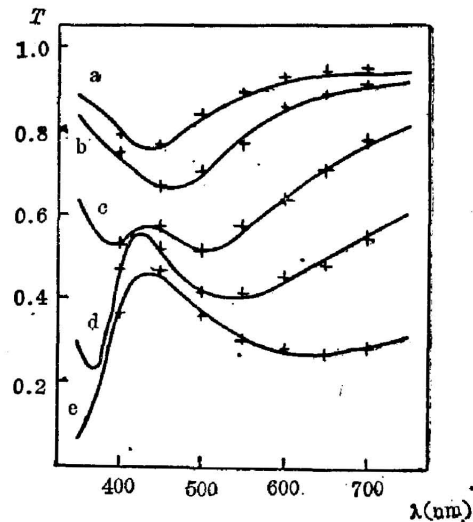


Fig. 3 Variations of the spectral transmittances of Ag films with thickness. Evaporation rate $v = 0.05 \text{ nm/sec}$, pause time $t = 15 \text{ min}$. Thicknesses of curves a, b, c, d and e are 3.3, 4.1, 8.0, 13.0 and 19.0 (nm), respectively

三、理论分析

1. 有效介质理论

微粒金属薄膜的光学性质,可以由 Maxwell-Garnett 理论描述^[3]。随着薄膜厚度的不

断增加,金属微粒的形状会发生变化,由厚度较薄时的球形而逐渐变为椭球形或长条的迷津结构。考虑到金属微粒的形状效应,M-G理论的关系式可表达为^[4]:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{L_m \varepsilon + (1 - L_m) \varepsilon_i} = x \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{L_m \varepsilon_m + (1 - L_m) \varepsilon_i}, \quad (1)$$

式中 ε 为有效介电常数, ε_i 为 Ag 微粒周围介质介电常数, ε_m 为 Ag 微粒的介电常数, x 为 Ag 所占体积百分比, L_m 为 Ag 微粒的退极化因子,它与粒子的形状有关。

Ag 微粒的介电常数由两部分组成:一是类自由电子,二是束缚电子。在可见光范围内,束缚电子可只考虑其第一带间跃迁的影响。这里把光与类自由电子、束缚电子作用而产生的吸收效应按照较为直观的洛伦兹振子模型考虑。Ag 的介电常数可以写为^[5]:

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} + \frac{\omega_p^2 f_1}{(\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\nu_1)}. \quad (2)$$

其中 ω_p 为 Ag 的等离子体振荡频率, $\hbar\omega_p \approx 7.5 \text{ eV}$ ^[5,6], τ 为 Ag 中类自由电子的弛豫时间, f_1 , ω_1 , ν_1 分别为束缚电子第一带间跃迁洛伦兹振子的强度、共振频率和阻尼系数,对 Ag 块体, $\hbar\omega_1 \approx 3.8 \text{ eV}$ 。 ω 为入射光频率。

将(2)式代入(1)式,并考虑 $f_1 \ll 1$, 有:

$$\varepsilon = \varepsilon_i - \frac{\varepsilon_i x [(1 - \varepsilon_i) (\omega^2 + \omega/\tau) - \omega_p^2]}{A [\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau]} + \frac{\varepsilon_i x \omega_p^2 f_1}{A [\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\nu_1]} - \frac{\varepsilon_i x \omega_p^2 f_1 \omega_0^2}{A [\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau] [\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\nu_1]}, \quad (3)$$

其中 $A = (1 - x)L_m + (1 - L_m + xL_m)\varepsilon_i$, $B = (1 - x)L_m\omega_p^2$, 而 $\omega_0^2 = B/A$ 就是等效洛伦兹振子共振频率。它除了与等离子体振荡频率有关外,还与 Ag 膜粒子的形状,体积百分比有关。对玻璃基底上的 Ag 膜,Ag 微粒周围介电常数 $\varepsilon_i = (\varepsilon_s + 1)/2$ ^[7], ε_s 为玻璃介电常数。考虑 x , L_m , ω_p , ε_s 的取值, ω_0 正好在可见光区域。因此,Ag 膜在可见光范围的吸收峰就是等效洛伦兹振子的吸收。另外,由于 $\hbar\omega_1$ 也位于近可见光,它对可见光区域 Ag 膜的光学性质也有影响。

等效介电常数可以写为 $\varepsilon = K_1 + iK_2$, 光学折射率 n 和消光系数 k 表示为:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{K_1^2 + K_2^2} + K_1)^{1/2}, \quad (4)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{K_1^2 + K_2^2} - K_1)^{1/2}.$$

2. 透过率实验曲线的理论拟合

Ag 膜的结构是不连续的微粒结构。严格求解这种各向异性体系的透过率将是一个较复杂的问题。考虑到实际测量透过率所用光源是自然光,测量到的透过率是一个宏观平均量。因此,将微粒薄膜视为一个具有等效厚度的各向同性的连续膜。该体系的光透过率可表达为^[8]:

$$T = \frac{[(1 + g_1)^2 + h_1^2] [(1 + g_2)^2 + h_2^2]}{n_0^2 [e^\beta + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-\beta} + C \cos \alpha + D \sin \alpha]}. \quad (5)$$

$$g_1 = \frac{(n_0^2 - n^2 - k^2)}{[(n_0 + n)^2 + k^2]}, \quad g_2 = \frac{(n^2 - 1 + k^2)}{[(n + 1)^2 + k^2]},$$

$$h_1 = \frac{2n_0 k}{[(n_0 + n)^2 + k^2]}, \quad h_2 = -\frac{2k}{[(n + 1)^2 + k^2]}.$$

$$C=2(g_1g_2-h_1h_2), \quad D=2(g_1h_2+h_1g_2),$$

$$\alpha=4\pi nd/\lambda, \quad \beta=4\pi kd/\lambda,$$

其中 n_0 为玻璃折射率, d 为 Ag 膜等效厚度, λ 为入射光波长。

将(3)、(4)代入(5)式, 计算微粒 Ag 膜透过率与厚度、波长的关系。

Ag 膜的吸收峰在透过率曲线上表现为凹谷。由图 2、图 3 看到, Ag 膜的吸收峰位置基本上在可见光范围。这就为从理论上确定各参量提供了更多条件。一般 $f_1=0.05^{\text{[1]}}$, 束缚电子的影响较小。可见光区域内的吸收主要由 ω_0 的吸收决定。(3)式中 ω_0 的取值决定了吸收峰的位置。根据不同白光透过率下 Ag 膜的电镜形貌照片估算其体积百分比。已知 x , ω_p , ϵ_s 后, 将理论与实验曲线吸收峰位置调整到一致, 就可以定出 L_m 。吸收峰半宽度主要由 \hbar/τ 决定。比较理论实验透过率凹谷的半宽度可以定 \hbar/τ 。已知 x , L_m , \hbar/τ 后, 透过率曲线的凹谷深度主要由 Ag 膜的等效厚度决定。另外, 从图 2、图 3 中发现, 随着膜厚的增加, 透过率在蓝光区出现一个向上的峰。它是等效洛伦兹振子 ω_0 与束缚电子跃迁振子 ω_1 共同产生的效果。由 ω_0 的计算结果, 有 $\hbar\omega_1 > \hbar\omega_0$, 所以在峰的短波方向为 ω_1 引起的吸收, 在长波方向为 ω_0 的吸收。比较理论与实验透过率峰的形状、位置, 可以定出 f_1 , ω_1 , ν_1 。由此可见, 理论计算参量可以根据实验条件而定。

按照以上方法理论计算的结果如图 2、图 3 所示。理论曲线与实验测量点是符合得很好的。因此, 由这些实验条件下得到的 Ag 膜内部结构参数在很大程度上是可信的。

四、结果与讨论

当 Ag 膜透过率实验点与理论曲线相一致时, 一方面可以确定其理论计算的各参量; 另

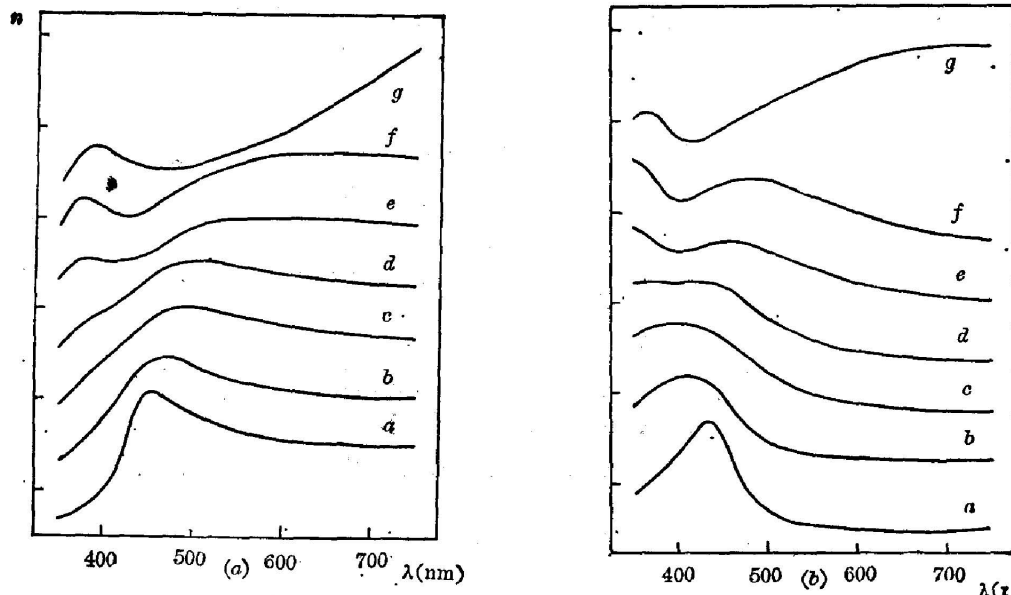


Fig. 4 Optical constants of the curves in Fig. 2

(a) Relations of the refractive index n with thickness d and wavelength λ . (b) Relations of the extinction coefficient k with thickness d and wavelength λ . Thicknesses of curves a, b, c, d, e, f and g are 0.8, 3.7, 4.2, 8.3, 15.0, 19.0 and 28.0 (nm) respectively

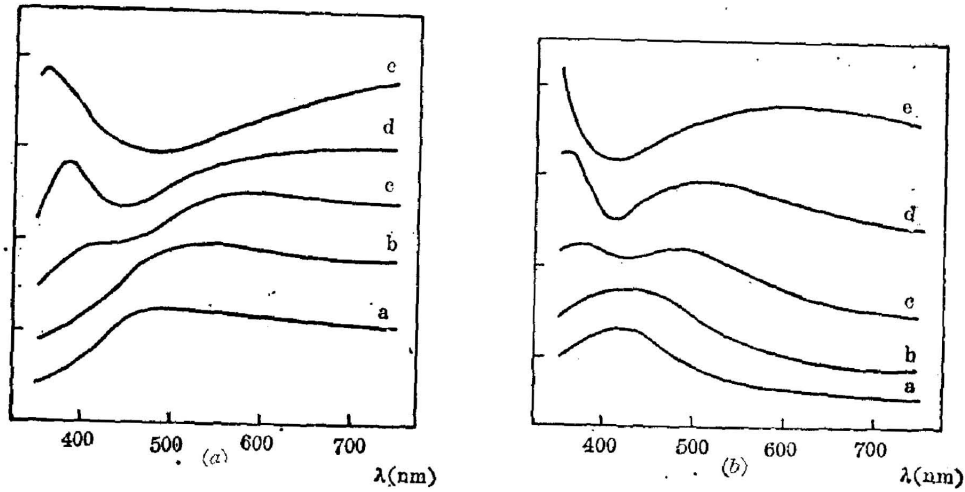


Fig. 5 Optical constants of the curves in Fig. 3

(a) Relations of the refractive index n with thickness d and wavelength λ . (b) Relations of the extinction coefficient k with thickness d and wavelength λ . Thicknesses of curves a, b, c, d and e are 3.3, 4.1, 8.0, 13.0 and 19.0(nm) respectively

Table 1 Parameters of theoretical calculations in Fig. 2

curve	$\hbar\omega_0$ (eV)	d (nm)	\hbar/τ (eV)	$\hbar\omega_1$ (eV)	L_m
a	2.87	0.8	0.3	3.2	0.33
b	2.89	3.7	0.2	3.2	0.33
c	2.84	4.2	0.5	3.2	0.38
d	2.83	8.3	0.7	3.2	0.42
e	2.79	15.0	1.4	3.2	0.53
f	2.64	19.0	1.4	3.2	0.92
g	1.60	28.0	1.0	3.2	0.95

Table 2 Parameters of theoretical calculations in Fig. 3

curve	$\hbar\omega_0$ (eV)	d (nm)	\hbar/τ (eV)	$\hbar\omega_1$ (eV)	L_m
a	2.81	3.3	0.7	3.1	0.33
b	2.67	4.1	0.7	3.1	0.35
c	2.58	8.0	1.0	3.1	0.39
d	2.50	13.0	1.5	3.1	0.48
e	2.20	19.0	1.6	3.3	0.86

一方面可以直接给出 Ag 膜的光学常数。表 1、表 2 分别给出了图 2、图 3 各主要参量理论计算的取值。另外, $\epsilon_s = n_0^2$, $n_0 = 1.6$, $\hbar\omega_p = 7.5 \text{ eV}$, $f_1 = 0.05$ 。图 4、图 5 分别为图 2、图 3 不同厚度下 Ag 膜折射率 n 、消光系数 k 的光谱响应曲线。为比较厚度对 Ag 膜 n , k 的影响, 图 4、图 5 各曲线在纵坐标上都有一定平移, 其纵坐标每格单位为 1.0。

下面结合理论与实验的比较, 讨论不同厚度, 不同稳定情况下 Ag 膜的光学特性。

1. Ag 膜厚度变化的影响

首先, Ag 膜厚度小于 5.0 nm 时, 可见光区域的吸收主要受 ω_0 的影响。图 2 曲线 a , b , c 和图 3 曲线 a , b 为一明显的凹谷, 随着膜厚度的增加, 透过率曲线上出现一个尖峰。因为 $\hbar\omega_1 > \hbar\omega_0$, 使得尖峰的短波方向为 ω_1 所吸收, 尖峰的长波方向为 ω_0 所吸收。 ω_0 为类自由电子与表面及周围介质共同作用的结果。Ag 膜较薄时, 表面占比例很大, 因此 ω_0 的影响较大。而 ω_1 的吸收是束缚电子带间跃迁引起的, 它直接反映了 Ag 微粒内部能带的形成情况。因此, 只有在膜增加到一定厚度时, 能带结构才能逐渐完善, 使得束缚电子与光作用产生的吸收增加。

其次, 从图 2、图 3 中可以看到, 当 $d > 3.0 \text{ nm}$ 后, ω_0 的吸收峰半宽度随着 Ag 膜厚度的增加而增加。Eiji Anno 等人曾经讨论过 Ag 膜的 ω_0 吸收峰半宽度随晶格缺陷, Ag 粒子尺寸的变化规律^[9,10], 指出: 随着 Ag 膜 d 的减小, \hbar/τ 会不断增加, 这主要是由于表面不断增大引起的。这一点从图 1 曲线 a , b 的比较可以看到, 曲线 a 的 $\hbar/\tau = 0.3 \text{ eV}$, 而曲线 b 的 $\hbar/\tau = 0.2 \text{ eV}$ 。当 d 增大后, Ag 微粒膜的晶格缺陷会增加, 使得 \hbar/τ 增加。但 Eiji Anno 等人的工作是在 d 较小时, Ag 微粒近似为球形的基础上得到的。从 Ag 膜电镜形貌照片上发现, 当 $d > 5.0 \text{ nm}$ 后, Ag 粒子不再为较理想的球形结构, 而逐渐被拉长, 但每个粒子生长情况不一样, 使得微粒 Ag 膜粒子形状很不一样, 这就会在计算退极化因子 L_m 时遇到困难。图 6 给出了 $d = 8.0 \text{ nm}$ Ag 膜的形貌照片。由图上可见, Ag 粒子形状差别是较大的。因此 L_m 的取值为一个统计分布。

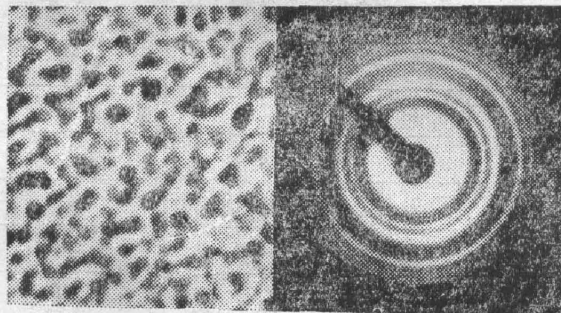


Fig. 6 Micrograph of Ag island film with, thickness $d = 8.0 \text{ nm}$, magnifying power $m = 130,000$

这就必然使得 ω_0 的吸收峰展宽。 L_m 峰的位置就是 ω_0 吸收峰的位置。所以, 这可能就是 $d > 5.0 \text{ nm}$ \hbar/τ 增大的主要原因。

另外, 从图 2、图 3 可见, 随着 d 的增加, ω_0 向长波方向移动。 ω_0 依赖于 α , L_m , 它随 α 的增加移向长波; 而随 L_m 的增加移向短波。综合结果取决于 α , L_m 各自的增加速度。从电镜形貌照片上可见, 在透明玻璃基底上制备的 Ag 膜, α 的变化速度快于 L_m 。当 α 增加到 0.2~0.3 时, Ag 粒子还近似为球形, 即 $L_m = 0.33$ 。所以, α , L_m 共同作用的结果使 ω_0 随 Ag 膜厚度增加向长波方向移动。

2. 稳定性的影响

图 2、图 3 实际是一组不稳定和稳定 Ag 膜透过率的比较。图 2 是处于不稳定的情况; 图 3 则是膜已基本稳定后得到的结果。从图上看, 对同一厚度 Ag 膜的透过率曲线差别是

较大的。其主要不同点为: 稳定膜透过率曲线在 Ag 膜较薄时就出现向上的峰, 如图 3 曲线 *c* 所示, 其厚度 $d \approx 8.0 \text{ nm}$, 而不稳定膜曲线的相应峰出现时, Ag 膜的厚度比前者要大得多, 如图 2 曲线 *g* 所示, 其 $d \approx 28.0 \text{ nm}$ 。由于透过率曲线尖峰的出现主要是受 Ag 微粒中类自由电子的等效洛伦兹振子吸收 ω_0 和束缚电子跃迁吸收 ω_1 共同作用的结果, 而 ω_1 的作用直接反映了微粒内部能带结构的形成情况。可见, 稳定 Ag 微粒薄膜的束缚电子带间跃迁在膜层厚度较薄时就表现比较明显; 而对不稳定情况几乎观察不到同样厚度 Ag 膜的束缚电子的跃迁。由此可以设想, 稳定 Ag 微粒膜的原子结构排布比不稳定时更趋于有序化。这种束缚电子跃迁随 Ag 膜稳定性的变化或许与 Ag 微粒原子的结晶状态有关, 晶态结构比无定型结构可能更有利于束缚电子的跃迁。对稳定 Ag 膜, 如图 2 所示, 束缚电子跃迁的能量 $\hbar\omega_1$ 似乎随着膜厚度的增加逐渐移向短波方向, 可能在膜层达到一定厚度后 $\hbar\omega_1$ 趋于 Ag 的块体值 3.8 eV 。

另外, 在几乎同一体积百分比下, 图 2 的 L_m 取值比图 3 偏大。以图 2 曲线 *c* 和图 3 曲线 *b* 为例。两者厚度差不多, 都近似为 4.1 nm , 但前者 $L_m = 0.38$, 而后者 $L_m = 0.35$ 。因此, 可以认为, 在 $d < 5.0 \text{ nm}$ 范围的 Ag 膜, 稳定膜比不稳定膜的 Ag 微粒更接近于球形。换言之, 很可能开始沉积的 Ag 膜粒子不是完全的球形状, 随着时间的推移, 会逐渐因原子在表面徙动而向球形转化。

综上所述, 在可见光区域内 Ag 膜光学特性主要受 Ag 膜内部类自由电子, 束缚电子与周围介质的共同影响, 它与 Ag 膜的厚度变化和稳定性不同有很大差别。

五、结 论

本文结合金属膜有效介质理论讨论了 Ag 膜不同厚度下透过率光谱响应曲线的变化规律, 得出如下结论: 在 Ag 膜较薄时, 可见光范围的吸收主要由等效洛伦兹吸收 ω_0 决定, 它是由 Ag 膜内类自由电子与 Ag 粒子表面和周围介质与光共同作用的结果。随着 Ag 膜厚度的增加, 内部带间跃迁逐渐明显, 使得透过率曲线出现一个向上的峰。这种效应稳定膜比不稳定膜更明显。另外, 分析指出, 当 Ag 膜厚度 $d > 5.0 \text{ nm}$ 以后, 随着厚度的增加, ω_0 吸收峰的半宽度不断增加。这主要是由于 Ag 粒子的退极化因子 L_m 随 Ag 粒子形状的变化有一个统计分布引起的。还讨论了 ω_0 随着 d 的增加而向长波方向移动的规律, 它与 Ag 粒子在基底上的形状极为有关。

参 考 文 献

- [1] 张春平等;《光学学报》, 1985, 5, No. 4 (Apr), 313.
- [2] T. Yamaguchi *et al.*; *Surf. Sci.*, 1983, 129, No. 1 (Jun), 232.
- [3] J. C. Maxwell-Garnett; *Phil. Trans, A*, 1904, 203, 385.
- [4] R. W. Cohen *et al.*; *Phys. Rev, B*, 1973, 8, No. 8 (Apr), 3689.
- [5] P. B. Johnson *et al.*; *Phys. Rev. B*, 1972, 6, No. 12 (4370), 4370.
- [6] H. Ehrench *et al.*; *Phys. Rev.*, 1962, 128, No. 4 (Dec), 1622.
- [7] C. G. Granqrist; «Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media», (Edit: J. G. Garland, D. B. Tanner, American Institute of Phys, New York, 1978).
- [8] O. S. 希文斯著, 尹树百译;《固体薄膜光学性质》, (国防工业出版社, 1965).
- [9] Eiiji Anno *et al.*; *J. Phys. Soc. Jpn*, 1982, 51, No. 4 (Apr), 1185.
- [10] Eiiji Anno *et al.*; *J. Phys. Soc. Jpn*, 1981, 50, No. 4 (Apr), 1209.

Optical properties of very thin films of metal Ag

ZHANG XU, XUE ZENGQUAN AND WU QUANDE

(Department of Radio-Electronics, Peking University)

(Received 25 September 1986; revised 15 December 1986)

Abstracts

Dependences of the equivalent Lorentz vibration and interband transition on the thickness and steady-state time relevant to the free and bound electrons in Ag thin films are discussed. Based on spectral transmittances of Ag films with different thicknesses and different steady states in the visible region, in combination with the effective medium theories of island films of metals.

Theoretical calculations of the spectral transmittance agree with the experiments very well. By comparing the theories with the experiments, the optical constants of Ag films with different thicknesses and different steady states are obtained.

Key Words: optical properties of very thin films.