

极薄银膜光学常数的研究

徐静江 唐晋发
(浙江大学光仪系)

提 要

本文利用衰减全反射(ATR)法对磁控溅射和热蒸发制备的极薄 Ag 膜的光学常数和光学特性进行了研究和比较,得到了光学常数和光吸收随膜厚的变化规律。

关键词: 微粒银膜, 表面等离子体激光波。

一、引 言

薄膜微观结构理论认为,薄膜的生长过程分成四个阶段:成核、成岛、岛与岛的联接和成膜。通常,蒸镀在基片上膜厚小于 100 \AA 的 Ag 膜是由岛状微粒构成,它的光学常数和光学特性与连续膜有着极大的差别。随膜厚的增加,微粒 Ag 膜的光学特性经一系列急剧的反常变化,当膜厚到一定值时,最后显示出连续膜的特征。这些反常的变化是微粒 Ag 膜内部结构变化的直接反映。

微粒 Ag 膜的光学特性可用有效复折射率 $N = n - iR$ 及有效膜厚 D 来表示。 N 必然是 Ag 微粒的形状、大小和聚集密度的函数,因而也必是 D 的函数。过去的工作中^[1~3],通常假定微粒 Ag 膜在光学特性和光学常数上是各向异性的, N 是从光谱透过率、反射率和反射相位变化等参数中推得^[4]。最近, T. Inagaki 等^[5]在光声池中观察了厚度为几十埃至几百埃的微粒 Ag 膜的光学特性,得到了许多有趣的现象。

本文利用 ATR 法,采用 Kretechmann 结构^[6],以入射角扫描改变波矢匹配的方式,研究和比较不同蒸发工艺下的微粒 Ag 膜的光学常数的变化规律,并从理论上加以解释,得出一系列有用的结论。

二、测量原理

SPW(Surface Plasma Wave)的激发和测量是建立在 Kretechmann 装置的 ATR 技术上的,在棱镜的弦面上沉积一层金膜。入射 p 偏振光在大于全反射角的一个特定入射角时,若衬底金膜厚度适当,就能满足 SPW 的激发条件,使入射光都耦合到 SPW 中去而得到 ATR 谱,由此可反演得到衬底金膜的光学常数及膜厚。通常,由 ATR 谱反演光学常数会得到两组解,在一级近似条件下,两者有相同的迭代精度,无法区分真伪解。本文采用双波长法^[7]来得到唯一解。由于膜厚 D 是不依赖于入射波频率的量,比较两个波长上的四组迭代结果,可得到唯一正确的解。为尽量减少各器件色散带来的影响,本文选择了 640 nm

和 660nm 两个较为接近的波长。

由于 ATR 谱对表面状况极为敏感，因此可用于研究极薄膜的特性。将待测的极薄 Ag 膜沉积在金膜表面，Ag 膜的存在使 ATR 谱发生变化。同样，用双波长分别探测这一系统的 ATR 谱，在已知金膜光学常数的情况下，可迭代得到极薄 Ag 膜的光学常数和厚度。实验装置示于图 1。

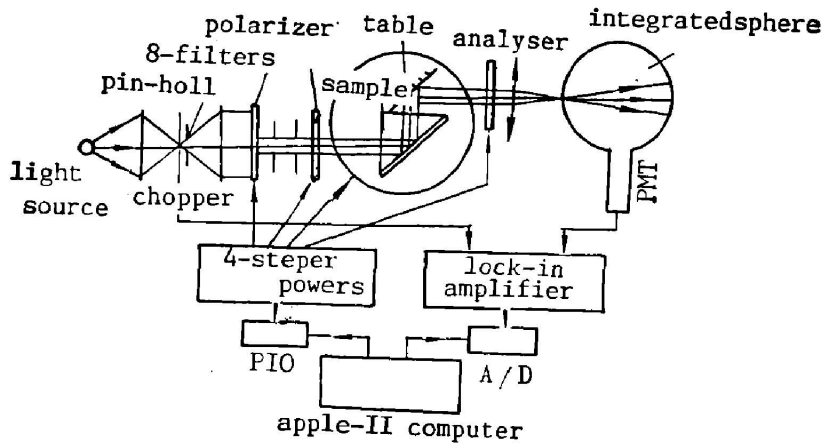


Fig. 1 Experimental set-up

三、实验结果和分析

1. 极薄 Ag 膜光学常数的测量结果和分析

由于金膜结构稳定，没有遭受氧化的任何趋势，其光学常数在较长时间内稳定不变，控制其厚度，使在测量波长时 ATR 谱最尖锐，半宽度最窄，这时它对表面极薄 Ag 膜的反应非常灵敏，是用来研究极薄 Ag 膜光学常数的理想材料。

图 2 是微粒 Ag 膜的光学常数随膜厚变化规律的测量结果。两种制备法的沉积速率均约为 $5 \sim 10 \text{ \AA}/\text{sec}$ ，基片温度为室温，真空度 $2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ，磁控溅射时充氩气至 $5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 。所有的测试都在蒸发结束后半小时内完成。

由图可见，两种制备法沉积的 Ag 膜的光学常数随膜厚的增加都有显著的变化。相比之下，磁控溅射 Ag 膜在较薄时，光学常数就趋于稳定。Ag 膜厚度极薄时，热蒸发膜的折射率远大于连续膜的值。当膜厚 D 从 10 \AA 逐渐增至 300 \AA 时，热蒸发 Ag 膜折射率由 7.2 逐渐减至 0.066 而趋于稳定，同时消光系数由 0.6 逐渐增

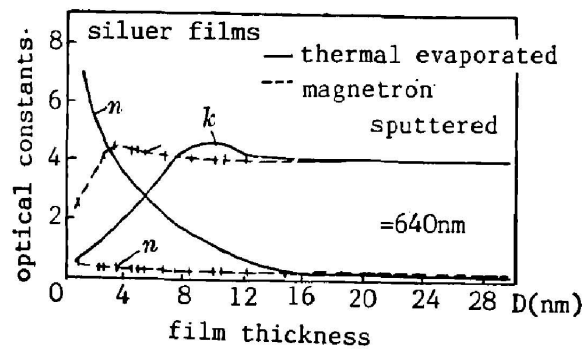


Fig. 2 The variations of the optical constants of island Ag films with thickness measured immediately after deposition.

Deposition rate $v = 5 \sim 10/\text{sec}$, measured wavelength $\lambda = 640 \text{ nm}$. — thermal evaporated silver films, --- magnetron sputtered silver films

加, 约在膜厚 95 \AA 处达到极大值, 而后再逐渐减至 4.078 而趋于稳定, 这个结果与文献[5]相符。

可认为, Ag 膜极薄时的光学常数的反常变化是 Ag 膜岛状结构变化的直接反映。于是由图 2 可得如下结论:

(1) 两种工艺制备的 Ag 膜, 膜由一个个不连续的岛状结构过渡到连续膜结构时, 光学常数是连续变化的, 中间不存在突变。

(2) Ag 膜极薄(不连续)时, 两种沉积方法制备的 Ag 膜的光学常数都有反常变化。磁控溅射 Ag 膜的光学常数在厚约 50 \AA 时就基本稳定, 而热蒸发 Ag 膜的光学常数在厚约 150 \AA 左右才基本稳定。故可认为磁控溅射 Ag 膜在厚约 50 \AA 时就成为连续膜, 而热蒸发 Ag 膜在约 150 \AA 时才成为连续膜。由磁控溅射的理论容易理解这点^[6]。

(3) 随膜厚增加, 两种制备法沉积的 Ag 膜的光学常数都有稳恒地接近大块材料的特征值的趋势。但图中两者的光学常数在厚度较大时仍略有分离, 这可能是因为金膜衬底的晶格结构与晶格缺陷对两种蒸发方法制备的 Ag 膜的影响不同造成的^[6]。因为金和银的晶格常数极为接近, 则沉积在金膜表面的极薄银膜在膜厚达到 100 \AA 量级之前, 具有衬底金膜的结构, 即所谓“赝形性”。由于热蒸发膜成为连续膜时的厚度约 150 \AA , 故它连续时的光学常数受衬底金膜晶格影响较小, 基本上接近厚膜的值; 而磁控溅射 Ag 膜则不然, 它在约 50 \AA 厚时已连续, 按“赝形性”理论, 它此时的结构仍十分接近金膜结构, 故衬底金膜对它的影响较大, 光学常数也就相应地会偏向金膜的光学常数, 从而造成在所测厚度范围内磁控溅射 Ag 膜折射率偏大的结果。

(4) Ag 膜极薄时, 蒸发 Ag 膜表现出较强的非金属膜特性(大 n 值和小 k 值), 而磁控溅射膜却不十分明显。这与 Maxwell-Garnett 理论的预计一致^[6]。M-G 理论指出, Ag 膜的光学常数取决于膜的微结构及微粒 Ag 的体积密度 q 。一般, 最薄的 Ag 膜(10 \AA) q 亦大于 0.5 。由 Male 图解法可知^[10]: 具有典型小 n 和大 k 值(指大块材料的值)的金属 Ag 的膜层, 可望在极薄膜上(q 小时)表现出非金属膜性质(即大 $n_{\text{有效}}$ 和小 $k_{\text{有效}}$)。比较两种方法制备的 Ag 膜, 理论上认为, 在同样厚度条件下, 磁控溅射 Ag 膜的 q 值要较热蒸发 Ag 膜的 q 值大, 故由 M-G 理论知, 磁控溅射 Ag 膜不会在极薄时表现出象热蒸发 Ag 膜那样强烈的非金属膜特性, 实验证实了这一点。

2. 极薄 Ag 膜的吸收特性及分析

测量 Ag 膜吸收特性的样品是将被测 Ag 膜直接沉积在棱镜弦面上。在光束入射角大于全反射临界角时, 通过测不同入射角下的反射率 $R(\theta)$, 由关系式 $A(\theta) = 1 - R(\theta) - T(\theta) = 1 - R(\theta)$ 可得随角度分布的吸收谱。实测结果示于图 3 和图 4, 它们分别是热蒸发和磁控溅射 Ag 膜在不同膜厚区域中的吸收特性。

实验表明, 微粒 Ag 膜的吸收特性随膜厚和制备工艺不同而有很大的变化, 且对入射光的偏振态有强烈的选择性。

对热蒸发 Ag 膜, 膜厚小于 5 nm 时[如图 3(a)], 在所测角度范围内, A_s 和 A_p 均随膜厚增加而增加, 且在整个测量范围内有 $A_s > A_p$, 与连续膜情形截然相反。另外, 入射角接近 θ_c 时, A_s 维持一个较大的值, 而 A_p 迅速减小至零。

膜厚 5 至 8 nm 时(图 3 b), A_s 和 A_p 均随膜厚增加而减小。在膜厚约 5.5 nm , $\theta = \theta_c$

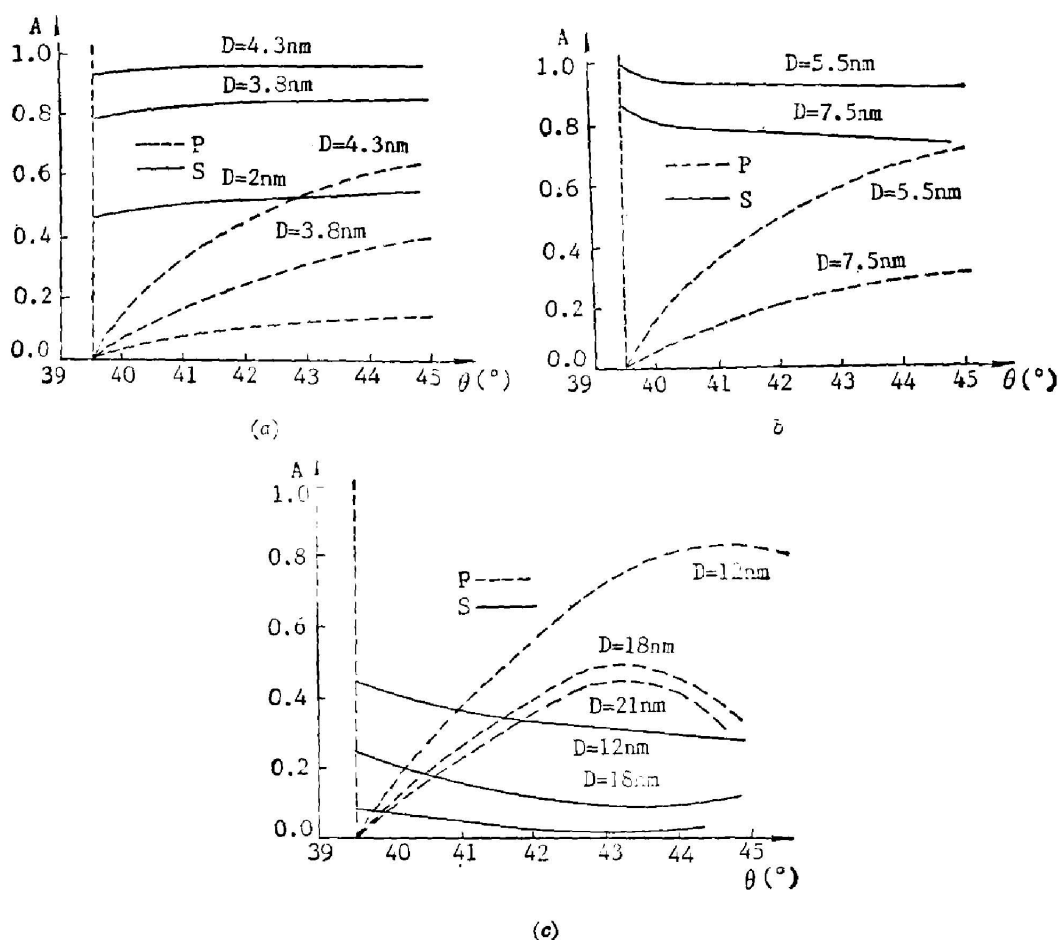


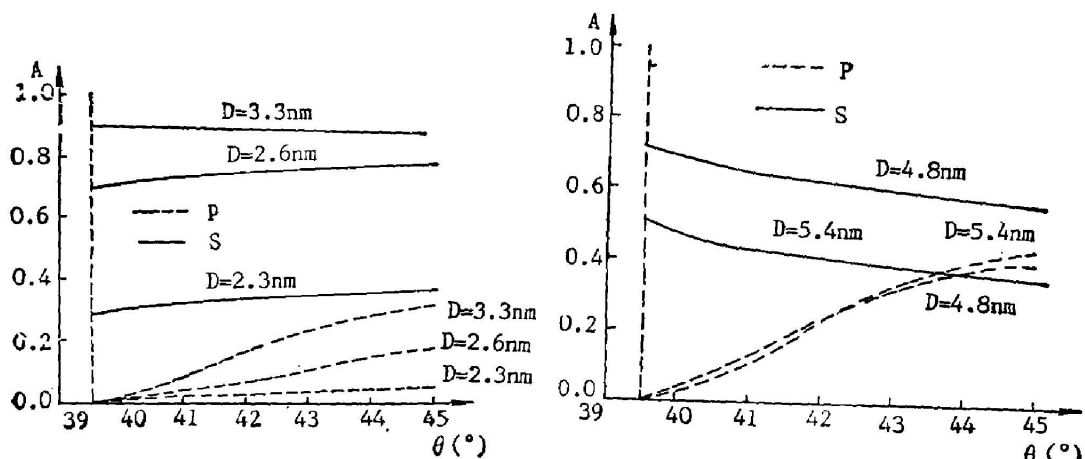
Fig. 3 Relations between absorbance and incident angle at different thickness of thermal evaporations silver films. The incident wavelength $\lambda=610$ nm. The critical angle is indicated by a dashed vertical line
(a) $D < 5$ nm; (b) $D=5 \sim 8$ nm; (c) $D=12, 18, 21$ nm

时, A_s 接近 1, 同时 A_p 接近于 0, 表现出二向偏振效应。

Ag 膜连续时(图 3(c)), A_s 和 A_p 随膜厚增加而减小。 A_p 出现峰值, 峰的半宽度随膜厚增加而减小。且逐渐移向小入射角处, 这便是连续膜中 SPW 的吸收峰。

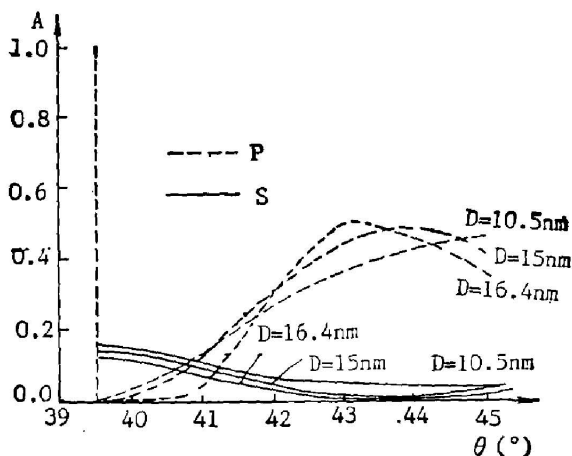
从薄膜微结构的角度的角度不难理解图 3 的现象。微粒 Ag 膜对可见光的吸收一方面是类自由电子与周围介质和光作用所致, 另一方面是束缚电子(外层 d 电子)的带间跃迁所致。这两类电子对光的吸收均与膜层微结构密切相关。薄膜 TEM 照片表明, 随膜厚增大, Ag 微粒由一个个孤立的球形微粒, 逐渐变成椭球, 然后成为长条迷津结构, 最后沟道被填充而成为连续膜。Ag 膜微结构的变化造成光吸收特性的急剧变化。图 5 是 Ag 微粒与不同偏振光作用的示意图。

1. 由于极薄 Ag 膜是由孤立的岛组成, 岛的存在使膜的内表面积大大增加, 并随岛的增大和密度的增大而增大。当入射角 $\theta = \theta_c$ 时, s 偏振态平行于膜表面, p 偏振垂直于膜表面, 即膜内岛的界面与 s 偏振光振动方向垂直, 而几乎与 p 偏振光平行, 故膜内岛的界面对



(a)

(b)



(c)

Fig. 4 Relations between absorbance and incident angle at different thickness of magnetron sputtered silver films. The incident wavelength $\lambda=640\text{nm}$. The critical angle is indicated by a dashed vertical line
 (a) $D<3.5\text{nm}$; (b) $D=4\sim 7\text{nm}$; (c) $D=10\sim 16\text{nm}$

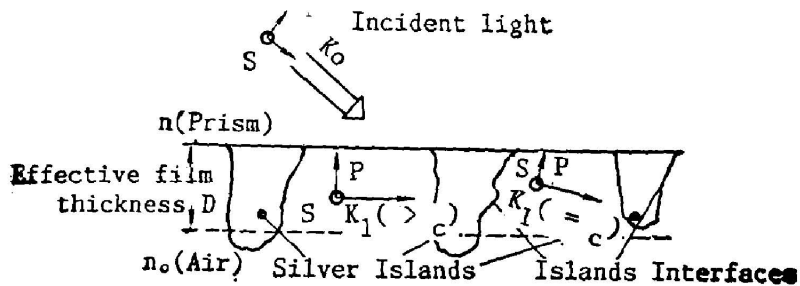


Fig. 5 Interactions between the silver islands and incident light

s 偏振光的散射比对 p 偏振光的散射大得多,大量的散射导致膜内自由电子对光的吸收作用大大增强,从而有 $A_s \gg A_p$, 并随厚度增加,岛增大,从而内表面增加,使 A_s 随之增加。当 $\theta > \theta_0$ 时,因 p 偏振光不再垂直于膜面,并随入射角增大,平行于膜面的分量逐渐增加,从而使 A_p 随 θ 增大而增大。

2. 当膜厚增加到一定程度时,内表面积极大,此时在 $\theta = \theta_0$ 处应有 A_s 极大,而 $A_p \approx 0$ 。实验中观察到此膜厚约 5.5 nm。此后,随膜厚增加,出现岛与岛的相互联接,使内表面积逐渐减小,从而使 Ag 膜对入射光的吸收逐渐减小。这与实验结果是一致的。

对磁控溅射 Ag 膜,膜厚小于 3.5 nm 时[图 4(a)], A_s 和 A_p 与图 3(a) 中 A_s 和 A_p 类似,只是相同厚度下磁控溅射 Ag 膜的 A_s 大于热蒸发 Ag 膜的 A_s 。这是由于在相同厚度条件下,磁控溅射 Ag 膜的岛比热蒸发 Ag 膜的岛大,内表面积大而引起的。

膜厚 4~7 nm 时[图 4(b)], A_s 与图 3(b) 中 A_s 的行为类似,亦随厚度增大而减小,但 A_p 却随厚度增大而增大,与热蒸发 Ag 膜的行为不同。这可能是因磁控溅射 Ag 膜聚集密度高。在此厚度范围内膜已基本连续,能带结构基本形成,束缚 d 电子带间跃迁对光的吸收随膜厚增加而增加,从而导致 A_p 随膜厚增加而增大,同时又由于岛之间的联接而造成 A_s 减小。

膜厚在 10~16 nm 时[图 4(c)], A_s 随膜厚增加继续减小。与图 3(c) 比较可知,磁控溅射 Ag 膜的 A_s 远小于热蒸发 Ag 膜的 A_s , 更明显地表示出连续膜的吸收特征。由此可认为,磁控溅射 Ag 膜在此厚度范围内,膜的结构比热蒸发 Ag 膜更接近大块材料结构。另外 A_p 出现吸收峰,且峰值随厚度增加而增加,呈现出 SPW 吸收峰特征。值得指出的是:当厚度增加到一定值时(几百埃),两种方法沉积的 Ag 膜的光学常数趋于同一值,光吸收行为一致,表明两者在厚膜时的结构是一致的。

参 考 文 献

- [1] T. Yamaguchi *et al.*; *J. O. S. A.*, 1972, **62**, No. 5 (May), 634.
- [2] R. W. Tokarsky *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1974, **45**, No. 7 (Jul), 3051.
- [3] S. Yoshida *et al.*; *J. O. S. A.*, 1971, **61**, No. 1 (Jan), 62.
- [4] K. Ishiguro *et al.*; *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1951, **6**, No. 2 (Feb), 71.
- [5] T. Inagaki *et al.*; *App. Opt.*, 1986, **25**, No. 20 (Oct), 3635.
- [6] E. Kretschmann; *Z. Physik*, 1971, **241**, No. 4 (Apr), 313.
- [7] W. P. Chen *et al.*; *J. O. S. A.*, 1981, **71**, No. 2 (Feb), 189.
- [8] L. 埃克托瓦编;《薄膜物理学》, (王广阳等译, 科学出版社, 北京, 1986 年), 96~100, 107.
- [9] R. W. Cohen *et al.*; *Phys. Rev.*, 1973, **B8**, No. 8 (Oct), 3689.
- [10] D. Male; *Acad. Sci. Paris.*, 1950, **230**, No. 3 (Mar), 286.

Study of optical properties of extreme thin silver layers

XU JINGJIANG AND TANG JINFA

(Department of Opt. Zhejiang University, Hangzhou)

(Received 5 October 1987; revised 8 February 1988)

Abstract

Optical constants and optical properties are studied and compared of the thermal vaporated and magnetron sputtered extreme thin silver layers by using the attenuated-total-reflection (ATR) technique. The curves of optical constants and optical absorptance vs. film thickness are determined for both deposited methods, the results agree with the theoretical calculation.

Key words: silver island film; surface plasma wave.