

光声光谱法研究光学薄膜的吸收特性

靳 刚 白双萼 夏陆华 周光地
(中国科学院力学研究所)

提 要

本文以“一维热流活塞模型”为基础,推导出薄膜光声表达式,光声信号的幅值正比于吸收率。测量了透明基底上光学薄膜的光声吸收谱,实验结果与理论一致。尤其是测量弱吸收薄膜的吸收谱时,具有较高的灵敏度和实用性。

关键词: 光学薄膜, 吸收特性。

光声信号可以直接反映出样品的吸收特性,因此应用光声法研究薄膜的吸收,已经引起人们的重视^[10~12]。

我们在 $R-G$ 固体光声理论^[1]的基础上,考虑到光学薄膜的吸收通常产生于光线在其内部往复传播过程中、和光学薄膜的几何厚度一般为百埃到几微米之间,在光声效应中属“热薄”型样品,推导出光学薄膜光声效应的理论公式。

如下推导与 $R-G$ 理论相仿,同样考虑一个圆柱型光声盒,直径为 D ,长为 L ,设 L 小于光声盒内平均声压信号的波长。样品分为两层,基片用 b 表示,几何厚度 l_b 远小于热扩散长度 μ_b ;膜层用 s 表示(在此 s 既可以是单层,也可以是多层);其几何厚度 l 远小于热扩散长度 μ_s ,还有 $l < l_b$;则气体厚度 $l_g = L - l_b$ 。

考虑气体和基片吸收的光能远小于膜层的情况。当波长为 λ ,幅值为 $I_0(\lambda)$,调制频率为 ω ,随时间 t 做周期变化的光强

$$I(\lambda) = \frac{1}{2} I_0(\lambda) (1 + \cos \omega t). \quad (1)$$

照到薄膜样品上。设样品吸收率为 $A(\lambda)$;在膜层中产生的热密度为:

$$\frac{A(\lambda) I_0(\lambda) \cdot \eta}{2l} \times (1 + \cos \omega t). \quad (2)$$

其中 η 是样品的光热转换效率。固体处于室温时,可认为 $\eta \approx 1$;忽略气体对流,得到热扩散方程为:

$$\begin{cases} \partial^2 \phi(x, t) / \partial x^2 = \beta_g^{-1} \partial \phi(x, t) / \partial t & (0 \leq x \leq l_g \text{ 气体中}), & (3a) \\ \partial^2 \phi(x, t) / \partial x^2 = \beta_s^{-1} \partial \phi(x, t) / \partial t - A^2 (1 + e^{i\omega t}) & (-l \leq x \leq 0 \text{ 膜层中}), & (3b) \\ \partial^2 \phi(x, t) / \partial x^2 = \beta_b^{-1} \partial \phi(x, t) / \partial t & (-l - l_b \leq x \leq -l \text{ 基片中}). & (3c) \end{cases}$$

脚标 g, s 和 b 分别指示气体中,膜层中和基片中的参数。其中 $A' = I_0(\lambda) A(\lambda) / (2k_s l)$; $\phi(x, t)$ 是复温度,为时间 t 和位置 x 的函数,其实部是具有实际物理意义的温度; $\beta_j = k_j / (\rho_j c_j)$ 为材料 j 的热扩散率; k_j, ρ_j 和 c_j 为热导率、密度和比热。由(3)式解得薄膜光声信号

的表达式为:

$$\delta P(t) = Y \cdot \exp[i(\omega t - \pi/4)], \quad (4a)$$

$$Y = \frac{\gamma P_0 I_0(\lambda) \beta_s A(\lambda)}{i 2 \sqrt{2} l_g \omega a_g l T_0 k_s} \times \frac{[2b - (1+b)e^{\sigma_s l} + (1-b)e^{-\sigma_s l}]}{[(1-g)(1-b)e^{-\sigma_s l} - (1+g)(1+b)e^{\sigma_s l}]}, \quad (4b)$$

其中: $b = k_b a_b / k_s a_s$; $g = k_g a_g / k_s a_s$; $\sigma_j = (1+i)a_j$, $a_j = (\omega/2\beta_j)^{1/2}$ 是材料 j 的热扩散系数, 其倒数 $\mu_j = 1/a_j$ 是热扩散长度。 P_0 和 T_0 是定态的压强和温度, $\gamma = c_p/c_v$ 是气体的比热比。

当试验条件和样品给定后, 光声信号 Y 的大小正比于薄膜的吸收率 $A(\lambda)$, 由此证明了随波长变化的光声光谱就是光学薄膜的吸收谱。

为了分析影响光声信号的主要因素, 以表 1 给出的几种典型薄膜材料的参数值入手, 化简(4b)式, 取 $l = 1 \mu\text{m}$, 有:

$$\begin{cases} g \approx 0, & (5a) \\ e^{\pm \sigma_s l} \approx 1 \pm \sigma_s l, & (5b) \\ b + \sigma_s l \approx b_0. & (5c) \end{cases}$$

由(5)式可将(4b)简化为:

$$Y_1 = \frac{\gamma P_0 I_0(\lambda) (1-i)}{2 \sqrt{2} T_0 l_g \omega} \cdot \left(\frac{k_g}{\rho_g c_g \rho_b c_b} \right)^{1/2} A(\lambda), \quad (6)$$

由此可见: 光声信号幅值的大小

- 正比于薄膜的吸收率 $A(\lambda)$, 随波长变化的光声光谱直接反映于样品的吸收谱;
- 正比于 I_0/ω , 即每一周期的入射光能量愈大, 光声信号愈大;
- 反比于 $(\rho_g c_g \rho_b c_b)^{1/2}$, 说明减小气体和基片的热容量, 可增大光声信号;
- 正比于 $(k_g/k_b)^{1/2}$, 说明气体热导率高, 基底热导率低时, 有利于从薄膜向气体传热, 所以光声信号就大;

Table 1 Constants and calculated values of several typical film materials

	C cal/g°C	ρ g/cm ³	k cal/s. cm. °C	$f=100 \text{ Hz}$				$\alpha \text{ cm}^{-1}$ $\lambda=0.55 \mu\text{m}$
				μcm	$a_s \text{ cm}^{-1}$	g	b	
Au	0.0312	18.88	0.7429	0.06	15.78	2.1×10^{-4}	0.06	5.3×10^5
Ag	0.056	10.49	0.9986	0.07	13.59	1.8×10^{-4}	0.05	7.6×10^5
Al	0.211	2.70	0.5686	0.06	17.74	2.4×10^{-4}	0.07	13.7×10^5
Ge	0.077	5.46	0.143	0.03	30.39	5.7×10^{-4}	0.16	1.8×10^6 $\lambda=0.65 \mu\text{m}$
MgF ₂ *	0.23 0.20~0.22	3.1766 3.18	0.0075 0.0075	0.006 0.006	171.09 167.25	1.9×10^{-3}	0.56	
ZnS*	0.116~0.118	4.103 4.088	0.0636	0.02	52.38	7.9×10^{-4}	0.23	
Air	0.204	1.29×10^{-3}	6.21×10^{-5}	0.03				
SiO ₂	0.188	2.65	330×10^{-4}	0.005	217.77	3.4×10^{-3}		

Note: 1. C , ρ , k , d , are from Ref. (3~8); 2. on substrate SiO₂ in Air; 3. *single crystal.

The films are coated on the substrate of SiO₂ with the incident medium air.

e. 光声信号还受试验条件 l_0 , P_0 和 T_0 等影响。推导 (6) 式的过程中, 未对薄膜样品的膜层结构提出限制, 所以 (6) 式是一个较普遍的光学薄膜光声表达式。

不透光薄膜是一个特例, 射入的光被全部吸收, 这种吸收只发生在光线单次传播的过程中。设 α 是薄膜材料的吸收系数, $\mu_a = 1/\alpha$ 为吸收深度, 对应光强衰减到 e^{-1} 处的入射深度。从表 1 的 α 栏可以看到几种金属 Au、Ag、Al 和半导体 Ge 的吸收带内, 吸收系数在 10^5cm^{-1} 的量级, 其吸收深度约在几百埃。这种薄膜的吸收相当于固体材料表层的吸收, 它的光声效应也可以用 R-G 固体光声理论来描述, 可证明其结果与上述薄膜光声表达式 (6) 是一致的。

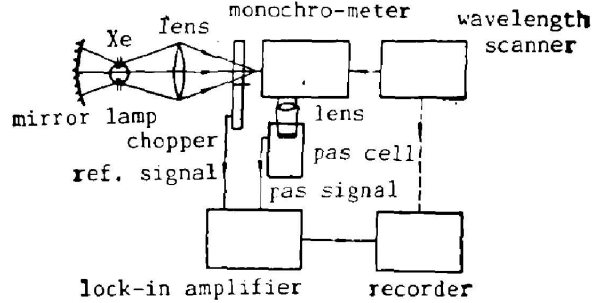


Fig. 1 Experimental arrangement

图 1 是用于光学薄膜研究的光声光谱装置示意图。选用光谱范围在 $0.4-2\mu\text{m}$ 以上

波长的 500 W 球形氙灯为点光源; 用单色仪分光。为了提高光能利用率, 用聚光镜与反光镜组合聚光法, 以提高射入单色仪的光强。在单色仪的出射狭缝处, 再加一个会聚透镜, 使出射光尽量聚到光声盒内的样品上。用机械低频斩波器调制光源。光声盒是用热导性良好的铜、铝材料加工制成, 其构造示于图 2。光声盒后壁可以前后

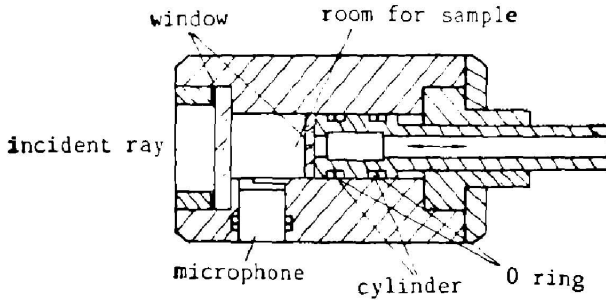


Fig. 2 Construction of photoacoustic cell

移动, 使盒内气体厚度 l_0 连续可调, 范围 $\sim 15\text{mm}$ 精度高于 0.02mm 。光声信号的幅值与 l_0 的关系由 (6) 式给出, 调节 l_0 的大小, 可以选择最佳的 l_0 值, 以适应不同样品。用装在盒侧壁内的 URZ2-66 的改进型灵敏微音器接收声信号。声通道与入射光垂直, 以避免光照射微音器, 减小背景噪声。光声盒后壁外侧有一个小室, 可以安装测光探头, 以便在测量光声信号的同时, 测量透射。使用 9503 精密锁相放大器提高信噪比, 获得光声信号满量程 $10 \sim 10^4 \mu\text{V}$, 输入 K201 记录仪, 记录仪与波长扫描器同步运行, 构成光声光谱装置。以碳黑膜的光声光谱去除薄膜样品的光声光谱, 进行归一化, 消除光源发光功率分布的不均匀性, 得到光学薄膜的归一化光声吸收谱。

为了选择适当厚度的基片做为薄膜样品的基底, 探讨它抑制薄膜透射光所造成背景噪声的作用。实验如下。表 1 μ 栏给出, 当 ω 为 100 周时, 石英玻璃的热扩散长度仅为 0.05mm 。选用厚度分别为 0.45mm 和 1mm 的 K₉ 光学玻璃为样品基底相比较, 在它们上面制备碳黑层。首先将样品放入光声盒内后端, 碳黑层迎向入射光, 记录光声信号; 再将样品反转后, 再次测量光声信号。然后用后者除以前者, 得到背入射碳黑膜的光声信号占正入射的百分比。图 3 中虚线示出这两种样品的这个百分比随波长的分布。可以看到透过这两种玻片照到碳黑层上所产生的光声信号, 都被抑制到碳黑层光声信号的百分之几, 其中还

包括玻片本身的吸收。这两种样品的分布基本重合。说明以几何厚度 l_0 大于热扩散长度 μ_0 的透明玻片为基底时, 能够有效地抑制样品透射光所产生的背景噪声。当薄膜样品的透射光较弱时, 引起的背景噪声就更弱, 这种基片完全可以将这种噪声抑制到可忽略的程度。

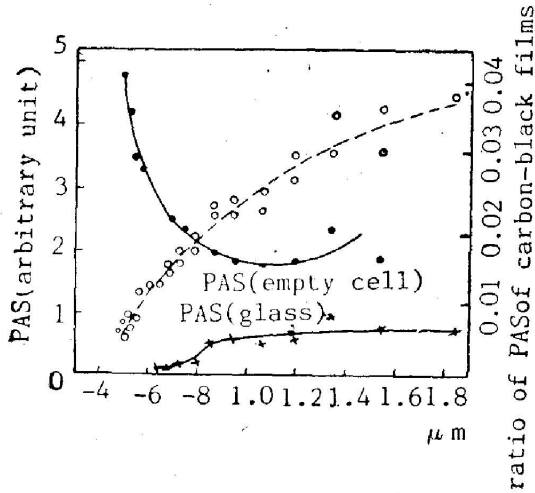


Fig. 3 PAS of empty cell and glass substrate. The ratio of back incidence PAS to front incidence PAS of Carbon-black film

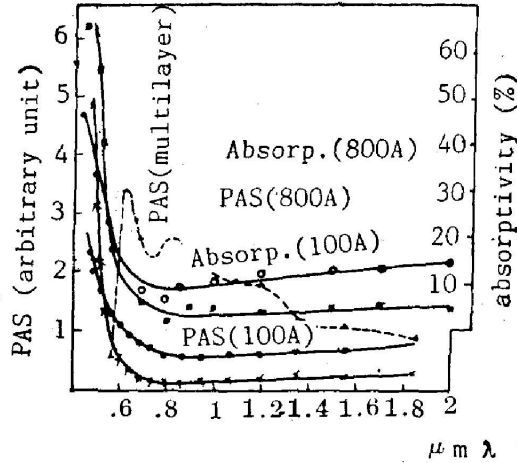


Fig. 4 PAS of Au-film, and indirectly calculated spectral Absorption of Au-film; PAS of ZnS-MgF₂ multilayer

图 3 中实线比较了侧壁为铝, 后壁为铜的空光声盒的归一化光声光谱和放入 1 mm 厚的透明玻片后的归一化光声光谱。后者的大小平均仅为前者的四分之一左右。对比文献 [8] 中铜的光声光谱可知, 空光声盒的光声信号主要是由后壁的铜所致; 放入玻片后, 光声信号明显减小的现象说明玻片起到了抑制背景噪声的作用。综上, 用几何厚度远大于热扩散长度的透明玻片作为薄膜样品的基底, 可以有效地抑制透射光所造成的背景噪声。在光声测量中, 绝大多数以透明玻片为基底的光学薄膜能够满足这个要求。

常用的高反射金膜, 在 0.4~2 μm 波长范围内最大吸收深度 $\mu_2=1/2$ 约为 210 Å, 位于 0.5 μm 波长附近。为了考察几何厚度小于和大于吸收深度的两种金膜的吸收, 分别选用了膜厚为 100 Å 和 800 Å 的金膜为样品。图 4 示出这两种金膜的归一化光声光谱 PAS。从整体看, 二者都是可见区高于红外区。从局部看, 在 0.54 μm 以下的短波方向, 厚金膜的 PAS 高于薄金膜; 而在 0.54 μm 以上的长波范围, 则情况相反。为了对比, 借助于分光光度计测量上述两种金膜的透射率谱和反射率谱, 绘于图 5, 推算吸收谱 A 示于图 4。比较图 4 中的 PAS 和 A, 可见间接推算吸收谱 A 与光声光谱 PAS 一致。这个实验结果与理论推导 (6) 式的结果相符合, 即光声光谱对应于薄膜样品的吸收谱。

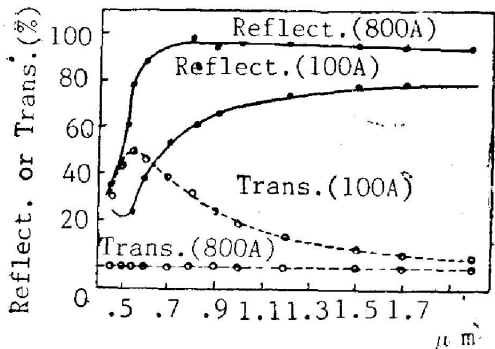


Fig. 5 Measured reflectivity and transmittivity of Au-film

为了探讨光声光谱法测量弱吸收光学薄膜的能力, 选择硫化锌-氟化镁多层介质膜片 $G \left| \left(\frac{H}{2} L' \frac{H}{2} \right)^2 2L \right| A$ 为样品。用光学导纳矩阵

的能力, 选择硫化锌-氟化镁多层介质膜片 $G \left| \left(\frac{H}{2} L' \frac{H}{2} \right)^2 2L \right| A$ 为样品。用光学导纳矩阵

法^[9]计算可知,这个膜系在 5300 Å 处存在一个反射率 99.98%,带宽约 1800 Å 的高反带。图 4 中虚线示出其归一化光声吸收谱。实验结果,在高反带内吸收极小;在高反带边 0.56~0.62 μm 波长范围吸收迅速;0.62 μm 以上吸收逐渐下降。这种膜系在可见和近红外区的吸收很弱,吸收问题在薄膜设计和计算中难考虑只好常常忽略它。常用的间接推算吸收率方法,又不适于这种吸收率往往低于 1% 的弱吸收膜。从反射率和透射率去推算吸收,即使二者的测量误差很小,也会传递给吸收率很大的相对误差,致使间接推算的方法失效。而光声光谱法可以直接测出这种样品的光声吸收谱,其结果要比间接推算的结果准确。

光学薄膜的光声光谱对应于样品的吸收谱的实验结果,与理论推导相一致,证实了用光声光谱法研究光学薄膜的吸收是行之有效的,尤其用于研究弱吸收薄膜,很有应用潜力。

作者在此致谢吴美娟、蒋曼、林永昌等同志。

参 考 文 献

- [1] A. Rosenzweig, A. Gersho; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, No. 1 (Jan), 64.
- [2] G. Hass, R. E. Thun; *Physics of Thin Films*, (Academic Pr., New York, 1964), 339~340.
- [3] 私人通信。
- [4] M. Neuberger; *Handbook of Electronic Materials*, (IFI/Plenum, London 1971), Vol. 5
- [5] Sydney P. Clark Jr.; *Handbook of Physical Constants*, (The Geological Society of America, New York, 1966).
- [6] 饭田修一等;《物理学常用数表》, (科学出版社,北京,1979)。
- [7] 里天等;《常用物理常数手册》, (云南人民出版社,昆明,1983)。
- [8] D. Hodul, K. D. Carlson; *Appl. Spectroscopy*, 1984, **38**, No. 2 (Mar-Apr), 159.
- [9] H. A. Macleod; *Thin Film Optical Filters*, (Hilget, London, 1969), 21.
- [10] Jin Gang, Chow Quantie; *Chinese Phys. Lett.*, 1987, **4**, No. 2 (Feb), 73.
- [11] A. C. Tam; *J. O. S. A.*, 1980, **70**, No. 6 (Jun), 581.

Photoacoustic study on spectral absorption of optical films

JIN GANG, BAI SHUANG, AIA LUEUA AND CHOW QUANTIE

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

(Received 21 April 1987; revised 12 August 1987)

Abstract

Considering the absorption taking place during the back and forth passages inside of the optical films, and the optical films being "thermally thin" in photoacoustics, a photoacoustic expression for optical thin films is deduced according to the one-dimensional heat-flow piston model. The amplitude of photoacoustic signal is proportional to the absorptivity of the film. Some photoacoustic absorption spectra of films on glass are measured, which is in agreement with the theoretical expression. This photoacoustic spectral method shows high sensitivity and precision, particularly suitable for measuring the absorption spectra of weakly absorbing films.

Key words: optical films; absorption spectral.