

采用表面等离子激元波技术测定 LB膜的光学参数*

杜卫冲 陈抗生

(浙江大学信电系, 杭州 310008)

提 要

利用表面等离子激元波技术来测定极薄膜层的光学参量是相当灵敏的, 但拟合计算结果往往会得到两组不确定的解。本文报道一种采用Otto耦合结构、通过测量相对于空气隙厚度变化取最小的反射率来唯一确定介质膜层复介电常数和厚度的方法。文章最后给出3对具有不同分子层数的Langmuir-Blodgett膜的测试结果。

关键词: 表面等离子激元波、衰减全反射, Langmuir-Blodgett膜。

一、引 言

采用棱镜的衰减全反射结构在金属-介质交界面上激发表面等离子激元波 (SPW), 对交界面附近介质层的光学性质的变化十分灵敏, 它已被用来有效地测量极薄膜层的光学常数。这种技术需要对衰减全反射率角谱的实验曲线用Fresnel公式进行数据拟合而解得薄膜的光学参数, 但这种拟合往往会得到两组解, Chen^[1]和Yang^[2]等人分别提出用双波长法和双介质法来消除这种解的不确定性, 但最近Robertson^[3]指出这两种方法也是不充分的。

SPW棱镜耦合有两种构形, 一种是按“棱镜-金属膜-空气”排列的Kretschman结构, 另一种是按“棱镜-空气-金属”排列的Otto结构。实验一般采用前者, 因它的测试和计算都较后者简单, 而在Otto结构中, 需要附加确定空气隙的厚度。但Meter^[4]提出一种方案, 在Otto结构中, 测量的不是衰减全反射率随入射角度变化的曲线, 而是在各个入射角下, 变化空气隙厚度, 测定对应的最小反射率, 由此最小反射率的角谱来确定金属层的介电常数。应用这种方法可以不用确定空气隙的厚度。

本文设法采用SPW技术来测定Langmuir-Blodgett(LB)膜的光学参量, 如采用Kretschmann的结构, 则需要将LB膜拉制在镀有金属膜(一般是Ag膜)的棱镜底面, 或是拉制在镀有Ag膜的玻璃基片上, 测试时再用匹配液体与棱镜结合。为了有效地测试, 一般Ag膜厚度控制在50nm左右。但如果采用Otto结构, 就相当方便, 在基片上Ag膜厚度只要足够厚(1 μ m左右)就可以了。本文在Meter方法的基础上, 提出一种测试LB膜介电常数和厚度的方法, 从理论上讨论了“棱镜-空气-介质膜-金属层”系统衰减全反射的情况, 分析了由最小反射率角谱确定介质膜光学常数解的唯一性。文章最后给出了对具有不同分子层数的花生酸LB膜测试的计算结果。

收稿日期: 1990年9月21日; 收到修改稿日期: 1991年2月19日

*浙江省自然科学基金资助的项目。

二、理 论

对于图 1 所示的“棱镜-空气-介质膜-金属层”结构, 如果不考虑棱镜和空气隙中吸收, 并假设各层介质的光学性质是各向同性的, 则可证明当入射角大于棱镜内全反射临界角 θ_c 时, p 偏振光的反射率为

$$R = \frac{1 + c^2 |r_{210}|^2 + 2c |r_{210}| \cos(\phi_{210} - \phi_{10})}{1 + c^2 |r_{210}|^2 + 2c |r_{210}| \cos(\phi_{210} + \phi_{10})}, \quad (1)$$

其中

$$c = \exp(j2\pi k_{2z} d_2) < 1, \quad (2)$$

$$r_{210} = |r_{210}| \exp(j\phi_{210}) = \frac{r_{21} + r_{10} \exp(jk_{1z} d_1)}{1 + r_{21} r_{10} \exp(jk_{1z} d_1)}, \quad (3)$$

$$r_{il} = |r_{il}| \exp(j\phi_{il}) = \frac{\epsilon_i k_{iz} - \epsilon_l k_{lz}}{\epsilon_i k_{iz} + \epsilon_l k_{lz}} \quad (l = i - 1) \quad (4)$$

$$k_{iz} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_i - \epsilon_3 \sin^2 \theta}, \quad (i = 2, 1, 0) \quad (5)$$

$$k_{3z} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_3} \cos \theta. \quad (6)$$

式中 $\epsilon_i (i = 3, \dots, 0)$ 分别是棱镜、空气、介质膜及金属的介电常数, ω 为入射光的频率, k_{iz} 为相应介质内电磁波波矢在 z 方向上的分量, θ 为棱镜内的入射角, d_1, d_2 分别为介质膜和空气隙的厚度。这里假定金属层足够厚可不用考虑基底的影响。在可见光范围内, 金属层介电常数的实部 $\text{Re}(\epsilon_0) < 0$, 且它的绝对值远大于 ϵ_1 和 ϵ_2 , 在合适的入射角下, 通过棱镜耦合, 可在金属-介质膜交界面上激发 SPW, 这时反射率趋于极小。

如果 $\epsilon_3, \epsilon_2, \epsilon_0$ 和 ω 都是已知的, 则由(1)式决定的反射率 R 是 ϵ_1, d_1, d_2 和 θ 的函数。在实验中可以变化的是入射角 θ 与空气隙的厚度 d_2 。图 2 为 θ 保持不变时, 反射率随 d_2 的变化曲线, 在确定的角度下, 变化 d_2 , 总能找到一最小反射率, 显然这最小值的条件为

$$\left. \frac{\partial R}{\partial d_2} \right|_{\theta} = 0. \quad (7)$$

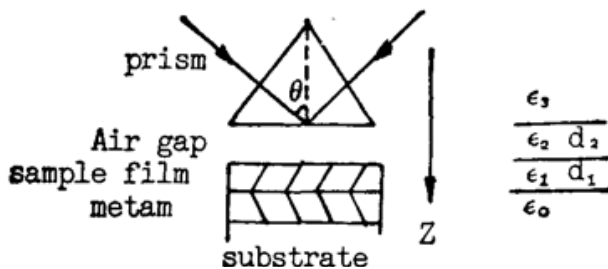


Fig. 1 Otto's surface plasmon wave coupled system

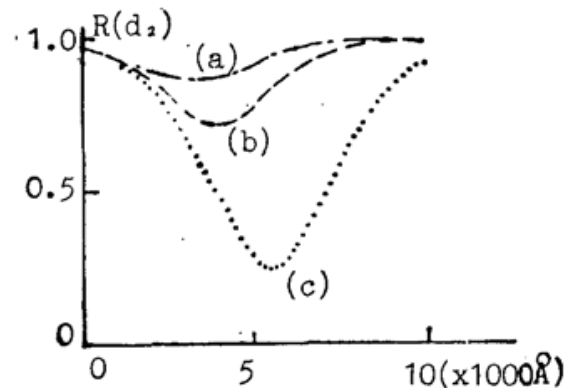


Fig. 2. Calculated reflectivity curves versus the thickness of air gap at different incident angles. Parameters used here are as follows, $\epsilon_0 = -1.0 + j0.4$, $\epsilon_1 = 2.5$, $d_1 = 50 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 1$, $\epsilon_3 = 2.9$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, incident angles for (a), (b), (c) curves are respectively 37° , 38.5° , 39°

由(1)、(2)式可得,当 d_2 满足

$$d_2 = \frac{1}{2\pi |k_{2z}|} \ln |r_{210}| \quad (8)$$

时, R 取最小值 R_{\min}

$$R_{\min}(\theta) = \frac{1 + \cos(\phi_{210} - \phi_{32})}{1 + \cos(\phi_{210} + \phi_{32})} \quad (9)$$

由(3)、(4)式可以证明,当 θ 由 θ_c 变化至 90° , ϕ_{32} 由 $-\pi \rightarrow 0$, 而 ϕ_{210} 由 $\alpha \rightarrow 0$ (其中 $\alpha < \pi$), 因此会存在一点使

$$\phi_{210} - \phi_{32} = \pi, \quad (10)$$

这时 $R_{\min}(\theta)$ 趋于 0, 即实现 SPW 完全耦合, 对应的入射角为完全耦合角 θ_0 .

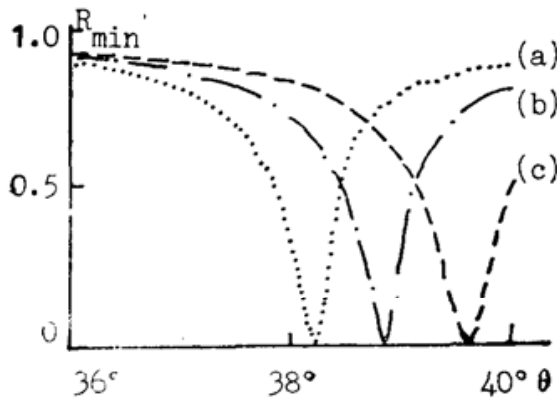


Fig. 3 Comparison of theoretical minimum reflectivity curves with different thicknesses of sample film (a) $d_1=0\text{nm}$, (b) $d_1=5\text{nm}$ (c) $d_1=10\text{nm}$, other parameters are the same as those in Fig. 2

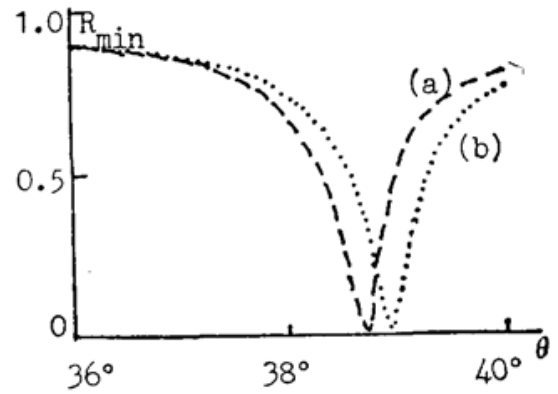


Fig. 4. Comparison of theoretical Calculated minimum reflectivity curves with different real parts of dielectrical coefficient for sample films. (a) $\epsilon_1=2.3$, (b) $\epsilon_1=2.7$, other parameters are the same as those in Fig. 2

图 3~5 为介质膜的厚度和介电常数(实部与虚部)取不同值时, 对应最小反射率随入射角变化的理论曲线, 由此可发现 θ_0 随着介质膜的厚度和介电常数(实部)的增大而向大的方向偏移。介电常数的虚部代表介质膜的吸收, 图 5 表明随吸收的增大, $R_{\min}(\theta)$ 曲线的半宽随之增大。

从实验获得的 $R_{\min}(\theta)$ 曲线用(9)式来进行数据拟合, 可以求得介质膜的光学参量 ϵ_1, d_1 的值。常规的实验测得的是 d_2 不变时反射率随入射角变化的曲线 $R(\theta)$, 用(1)式对之进行数据拟合, 会得两组 ϵ_1, d_1 的值, 按 Robertson^[3]的分析, 这是由于耦合系统中存在两种不同形式的衰减之间的可交换性引起的, 一种是沿金属-介质界面传播的 SPW 向棱镜辐射引起的衰减, 另一种是它们对 SPW 的吸收引起的衰减。在 SPW 耦合角处对(1)式进行 Taylor 级数展开, 可得

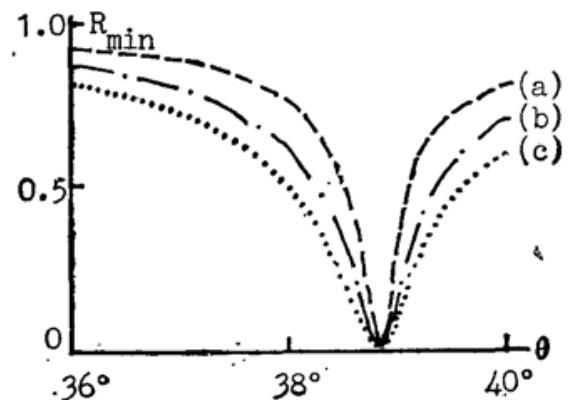


Fig. 5 Comparison of the optical minimum reflectivity curves with absorption coefficients of sample film. ($\text{Im}(\epsilon_1)=0, 0.25, 0.50$ respectively for (a), (b), (c) curves, other parameters are the same as those in Fig. 2)

$$R = 1 - \frac{4\Gamma_i \Gamma_r}{(k_x - k_{sp}^{(0)} - \Delta k_{sp})^2 + (\Gamma_i + \Gamma_r)^2} \quad (11)$$

式中 $k_{sp}^{(0)}$ 为沿金属-空气两半无限空间交界面传播的 SPW 的波矢, Δk_{sp} 是引入棱镜和介质膜后所激发的 SPW 的波矢偏移, k_x 为入射光的波矢在交界面上的分量, T_i 代表吸收衰减因子, 主要由 $\varepsilon_0, \varepsilon_1$ 决定, 而 T_r 代表辐射因子, 主要由棱镜至金属膜的距离 ($d_1 + d_2$) 决定的。在 (11) 式中 T_i, T_r 的作用是可交换的, 例如当 $T_i = 2T_r$ 和 $T_r = 2T_i$ 时, 对应的 R 值是相等的, 这意味着有两组不同的 T_i, T_r 值, 即两组不同的 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, d_1 + d_2$ 值, 对应于同一条 $R(\theta)$ 的曲线 (在耦合角附近一个角度范围内), 这引起拟合结果的不确定性。但当 $T_i = T_r$ 时, 在耦合角下, 对应 R 趋于零, 即完全耦合的情况下, 才能使两组结果趋于一致。对于 $R_{\min}(\theta)$ 曲线, d_2 是变化的, 这里不存在 T_i, T_r 的可交换性, 同时 $R_{\min}(\theta)$ 曲线总包括完全耦合点, 因此不存在两组 ε_1, d_1 的解对应用同一条 $R_{\min}(\theta)$ 曲线的问题, 故拟合获得的结果应该是唯一的。这在数值计算过程中也得到了证实。

三、实验与计算结果

图 6 为测试 LB 膜厚度和介电常数的实验装置, 所用的耦合棱镜为一半圆柱透镜 SL,

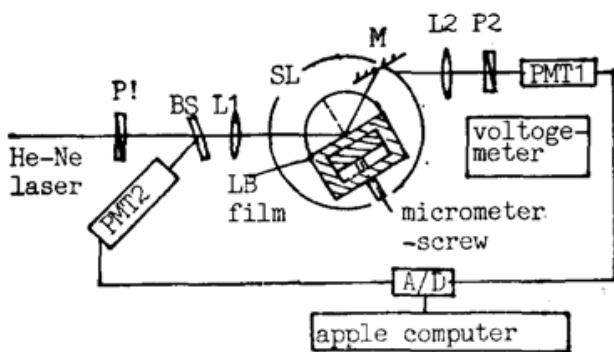


Fig. 6 Experiment arrangement for measuring the optical constants of LB films. P polarizer, BS: beam splitter, L: lens, PMT: photo-multiple-tube, SL: semicylindrical lens, M: mirror

LB 膜拉制在镀有 Ag 膜 (厚度约 $1 \mu\text{m}$) 的玻璃基片上, 玻璃基片固定在一个一维移动架上, 由一精密螺旋测微头调节它与 SL 底面间的前后距离。所用的光源为 He-Ne 激光 (功率为 4mW), 在入射光光路中, 透镜 L_1 的焦点与 SL 的焦点重合, 保证投射到 SL 底面中心的光为平行光束。入射角有棱镜转台 (分光仪) 来测定, 精度在 $30''$, 这里 SL 底面中心和转台轴重合。反射光路中的反射镜 M (它与 SL 的底面平行) 结合透镜 L_2 (它与 SL 亦共焦点), 可以保证当转台在一小角度范围内转动时, 进入光电倍增管 PMT_1 的反射光束基本不动。两偏振镜 P_1, P_2 分别用于获得和检测 P -偏振光。入射光和反射光的强度分别有两个光电倍增管来测定, 并通过 A/D 转换由 Apple 机采样接收。对于反射光信号, 附加一数字电压表, 用于找到最小反射率的位置, 即在确定的入射角下, 由测微头调节 LB 膜基片与 SL 底面间的距离, 使电压表中的读数最小, 这时接通 Apple 机记录下相应的最小反射强度, 通过一定的修正, 获得对应的最小反射率。对实验获得的 $R_{\min}(\theta)$ 曲线, 用文献 [6] 的方法进行拟合以求得 LB 膜复介电常数及厚度的值。

实验所用的样品是不同分子层数的花生酸 LB 膜, 花生酸是典型的长链型双亲分子, 比较容易制备成有序性较好的多层分子膜, 制备过程可见其它文献 [5], 表 1 列出对不同分子层数的花生酸 LB 与膜测试后拟合计算的结果。计算中所用的其它参数有 SL 的介电常数 (ZF₃ 玻璃) $\varepsilon_s = 2.937$, Ag 膜的介电常数 $\varepsilon_0 = -14.44 + j0.523$ (此数据是在拉制 LB 膜前测定的)。在拟合过程中, 不同的初值, 最后替代的结果总趋于一致, 不象利用 (1) 式对 $R(\theta)$ 实验曲线拟合时, 不同的初值, 往往得到两组完全不同的参数解。

Table 1 Fitting results of dielectric coefficients and thicknesses of Arachidic Acid LB films

Number of Layers	Re(ϵ_1)	Im(ϵ_1)	d_1 (nm)	d_1/n (nm)
2	2.57	.14	4.9	2.45
4	2.65	.15	9.9	2.48
6	2.66	.16	15.3	2.55
8	2.63	.15	20.2	2.53
10	2.67	.17	25.8	2.58
20	2.63	.16	55.4	2.77
average	2.63	0.155		2.57

四、讨 论

实验中所用的 A/D 转换精度为八位, 转换误差在 0.005 量级, 如果再考虑到 SL 底面与 LB 膜基片的不平行性, 入射光束的发散, 入射光和反射光中存在 S -偏振分量、入射角的误差及光电倍增管的不稳定等因素, 将拟合的优值因子控制在比转换误差高一个数量级, 在逼近过程中, 把当拟合误差达到优值因子时各参量的步长作为它们的测试误差, 发现对于大于 30 nm 左右的膜, 复介电常数和厚度的误差分别在 $\pm(0.05 \pm j0.01)$, ± 0.5 nm 范围内, 但对于大于 50 nm 的膜, 误差就更大。

但如果能提高光学系统的精密度, 和用压电晶体替代螺旋测微头来调节空气隙的厚度等可望可以大大地提高测量的精度。

参 考 文 献

- [1] W. P. Chen, J. M. Chen; *J. O. S. A.*, 1981, **71**, No. 2 (Feb), 189.
- [2] F. Yang, Z. Cao *et al.*; *Appl. Opt.*, 1988, **17**, No. 1 (Jan), 11.
- [3] W. M. Robertson, E. Fullerton; *J. O. S. A. (B)*, 1989, **6**, No. 8 (Aug), 1584.
- [4] Metter Ower-Petersen, Eo-shen Zhu *et al.*; *J. O. S. A. (A)*, 1987, **4**, No. 9 (Sep), 1741
- [5] A. Y. Tronin, F. Konstantinova; *Thin Solid Films*, 1989, **177**, No. 10 (Oct), 305.
- [6] W. H. Press, B. Flannery *et al.*; *Numerical Recipes*, (Cambridge U. Press, Cambridge, 1986), Chp. 14.

Determination of optical constants for LB films with surface-plasma-wave technique

DU WEICHONG AND CHEN KANGSHENG

(Department of Information Science & Electronic Engineering Zhejiang University, Hangzhou 310008)

(Received 21 September 1990; revised 19 February 1991)

Abstract

The surface-plasma-wave technique is a very sensitive way used for determining the optical constants of ultra-thin films. In this paper we propose a new method to determine the dielectrical coefficient and thickness of Langmuir-Blodgete film unambiguously by measuring the angle spectrum of minimum reflectivity with respect to thickness of air gap in Otto's coupling system. Experimental results for arachidic acid LB films with different number of molecular layers are presented.

Key words: surface-plasma-wave, attenuated total reflection, LB films.

(上接 1152 页)

- | | | |
|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Zheng Wen 郑文 273, 376, 471 | Zhou Haitian 周海天 14 | Zhu Xiaolei 朱小磊 487 |
| Zheng Jiabiao 郑家骠 30, 669, 743 | Zhou Jianying 周建英 285, 612', 844 | Zhu Yanbin 朱延彬 357 |
| Zheng Kequan 郑克全 858 | Zhou Jin 周进 477 | Zhu Yong 朱镛 499 |
| Zheng Lemin 郑乐民 896 | Zhou Jinzhi 周锦智 193 | Zhu Zuhua 朱祖华 944 |
| Zheng Qi 郑琪 838 | Zhou Shaomin 周少敏 43 | Zhuang Songlin 庄松林 624 |
| Zheng Shanfeng 郑善锋 620 | Zhou Xingquan 周兴泉 115 | Zhuang Xinxin 庄欣欣 743 |
| Zheng Yanling 郑艳玲 301 | Zhou Xun 周逊 616 | Zhuang Zhicheng 庄志诚 230 |
| Zheng Zhijian 郑志坚 438 | Zhou Xuesong 周学松 624 | Zong Mingchen 宗明成 250 |
| Zhong Zhiying 仲志英 235 | Zhou Yuping 周玉平 825 | Zong Weiyong 宗伟勇 260 |
| Zhou Bingkun 周炳琨 57 | Zhou Zhiyao 周志尧 698 | Zou Guangtian 邹广田 786 |
| Zhou Fuzheng 周复正 444 | Zhu Guoying 朱国英 961 | Zou Kun 邹昆 1120 |
| Zhou Ge 周革 636 | Zhu Kerong 朱克荣 1131 | Zou Qun 邹群 224 |
| Zhou Guanlin 周关林 1135 | Zhu Lizhou 朱利洲 698 | Zou Zili 邹自立 733 |
| Zhou Guosheng 周国生 341 | Zhu Qiren 朱硕人 111 | Zuo Wende 左文德 465 |