

三元复合表面膜反射光谱的计算

罗仁俊

(华南理工大学应用物理系, 广州 510641)

摘 要 将二元的金属-介质非均匀复合物的等效介质理论推广到三元的情况, 并由此计算出两种铝阳极氧化着色膜(Au-Cu-Al₂O₃, Ag-Cu-Al₂O₃)试样的反射谱。与实验结果对比可看出, 计算曲线与实验曲线大致相符, 表明了该计算方法在一定范围和条件下的适用性, 从而为多元复合表面材料光特性的理论研究提供了一种可行的方法。

关键词 三元复合表面膜, 等效介质理论, 反射谱。

1 引 言

三元复合表面膜是指由两种金属与一种介质通过一定方式混合而成的非均匀表面复合材料。表面复合材料具有许多独特的性质, 如目前广泛应用的铝阳极氧化电解着色膜, 就具有可着色, 色调易于控制, 颜色稳定, 耐磨, 抗腐蚀等特性, 其另一重要特点是具有特殊的光学选择吸收性, 因而是太阳能利用等研究中的重要材料。因此, 对表面复合材料光学性质的理论研究仍是当今的一个热点。到目前为止, 该方面的研究工作还主要局限于二元材料(即由一种金属与一种介质组成的复合材料), 最基本和普遍使用的研究方法仍然是 MG^[1](Maxwell-Garnett)和 BR^[2](Bruggeman)等效介质理论。在考虑粒子形状, 大小, 相互作用, 结构等的影响时, 又出现了若干基于 MG 和 BR 理论的修正公式。对于二元以上复合材料的理论研究, 至今仍很少有人涉及。本文旨在对此作一初步的探索, 文中推广了二元的等效介质理论公式, 并在低金属浓度, 球形, 小粒子近似的条件下计算出了含两种少量金属的三元复合表面膜的反射光谱。

2 理论模型分析及公式的推导

研究复合表面材料光学性质的问题, 最主要的就是研究电磁波与随机介质的相互作用。但由于材料结构的复杂性, 一般都只能寻求某种等效的方法。其中一种较为实用的就是等效介质理论。其基本思想是将非均匀复合材料的介电性质用空间平均的结果来表示, 即把复合物看成是某种特殊的均匀介质, 可用一等效的平均介电常数来描述其在电磁场中的介电性质。据此, 等效介质理论一方面要求入射电磁波波长远大于混合物颗粒的尺寸(长波近似), 另一方面又要求粒子的线度足够大, 使得其中的每一点都能用一宏观的介电参量 $\bar{\epsilon}$ 等效介电

常数)来描述^[3]。在关于二元复合材料的研究中,最具代表性的就是MG^[1]和BR^[2]等效介质理论。两者分别建立在不同的微观结构模型上,前者基于非对称结构模型,后者基于对称结构模型。但在低金属浓度的条件下,两种模型及结果趋于一致。由于本文研究低金属浓度的情况(试样金属浓度不大于5%),所以采用了计算大为方便省时的对称模型结构。按照Niklasson^[3,4]等的方法,将复合物看成是其中各种成份的随机混合,然后引入能代表该复合物微观结构主要特征的“随机单元”来组成一种等效的微观结构模型。根据这一思想,分别以A、B、C代表组成复合物的三种成份,其介电常数分别为 ϵ_A , ϵ_B , ϵ_C 。在对称结构模型中,三者以随机组合的形式分布,如图1所示。于是按假设,若此复合物的介电常数能用一等效平均值 $\bar{\epsilon}$ 来表示,则相应的等效模型相当于代表三种成份的小球(该模型下的随机单元)按各自出现的概率嵌在等效介质中(这个概率由每种成份在复合物中的体积百分比,或者叫做“填充因子”决定),如图2所示。

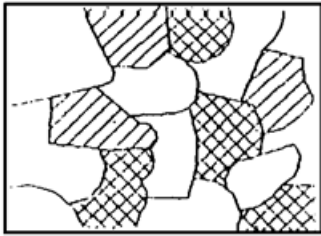


Fig. 1 Microstructure of three component composite material

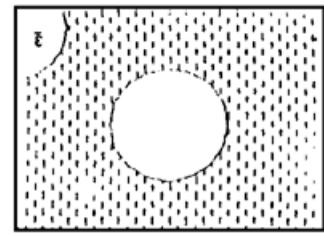


Fig. 2 Equivalent model of the microstructure

从表示复合物整体的等效介电常数 $\bar{\epsilon}$ 的意义上分析, $\bar{\epsilon}$ 必须满足这样的条件:当等效随机单元嵌入等效介质 $\bar{\epsilon}$ 中时,对于一定频率范围的电磁波而言,该复合物中的场是均匀的,即各点具有相同的介电性质。或者说,等效随机单元内部的消光截面应与介电常数为 $\bar{\epsilon}$ 的等效媒质的消光截面相同,亦即等效随机单元相对于周围媒质 $\bar{\epsilon}$ 的消光截面的平均值为零。于是,根据吸收媒质的光学定理得到^[3]

$$\overline{S(o)} = 0 \quad (1)$$

$S(o)$ 为等效随机单元相对于周围等效媒质的前向散射振幅,可由经典的散射理论得到, $S(o)$ 上面的“ $\bar{}$ ”表示加权平均, $S(o)$ 的一般形式可表示为^[4,5]:

$$S(o) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(\alpha_n + \beta_n) \quad (2)$$

其中, α_n , β_n 是Mie系数^[3],它们是包含贝塞尔函数及其导数的相当复杂的表示式,但在本文所讨论的问题中,可给出 $S(o)$ 的展开式。因在该等效模型中,随机单元就是一个简单的球体,所以其前向散射振幅为^[4,6]

$$S_i(o) = j(kb)^3 \frac{\epsilon_i - \bar{\epsilon}}{\epsilon_i + 2\bar{\epsilon}} + O[(kb)^5] \quad (3)$$

其中, ϵ_i 为复合物中成份 i ($i = A, B, C$)的介电常数; $S_i(o)$ 为单元 i 相对于周围等效媒质 $\bar{\epsilon}$ 的前向散射振幅; $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ 为等效媒质中的波长; b 为图2中球形等效随机单元的半径; O 为如上的 kb 展开式中, $(kb)^5$ 项的系数,由所含媒质及等效媒质的性质决定。

令 $\bar{\epsilon}$ 满足(1)式条件得到

$$\sum_i S_i(o) P_i = 0, \quad (i = A, B, C) \quad (4)$$

式中 P_i 为成份 i 在复合物中出现的概率, 此时它应等于成份 i 的填充因子(体积百分比) f_i 。显然, 对于由 A, B, C 三种成份组成的复合物, P_i 满足概率条件

$$P_A + P_B + P_C = 1$$

在小粒子近似的条件下, 可忽略(3)式中的高次项, 同时将脚标 A, B, C 代入(4)式得

$$f_A \frac{\epsilon_A - \bar{\epsilon}}{\epsilon_A + 2\bar{\epsilon}} + f_B \frac{\epsilon_B - \bar{\epsilon}}{\epsilon_B + 2\bar{\epsilon}} + f_C \frac{\epsilon_C - \bar{\epsilon}}{\epsilon_C + 2\bar{\epsilon}} = 0 \quad (5)$$

(5) 式即为所求的三元等效介电常数公式。给出各种成份的体积百分比和介电常数, 就可由(5)式计算出三元复合物的等效介电常数 $\bar{\epsilon}$ 。应指出, 由(5)式同时给出三组解, 但在低金属浓度的情况下, 只有一组根的实部和虚部同时为正, 而这正是所需解。因从物理意义上讲, $\bar{\epsilon}$ 的虚部代表媒质的吸收, 所以要求其虚部 $\bar{\epsilon}_I \geq 0$, 又因在低金属浓度的情况下, 虚部很小, 复合物材料表现为类似介质的性质, 即要求其实际部 $\bar{\epsilon}_R > 0$ 。

3 试样反射谱的计算

利用(5)式所给出的等效介电常数, 本文计算出了分别含 Au, Cu 和 Ag, Cu 的两种铝阳极氧化电解着色膜试样在可见光波段的反射谱。

3.1 表面膜的分层模式

因试样由三个不同的层, 即表面多孔的氧化铝层, 中间含金属的复合层及底部致密的 Al_2O_3 阻挡层所组成, 且表面层的疏松度和复合层中金属含量都随深度发生变化, 从而整体上构成了一个平面平行分层吸收媒质系统, 故计算该复合膜的反射谱实际上就是计算吸收分层媒质系统在不同波长下的反射率^[7]。

3.2 复合膜各层的性质按如下规定

1) 表面层的折射率随深度按正比变化^[4], 即

$$n(z) = n_1 + (n_2 - n_1)z/d \quad (6)$$

其中, n_1 和 n_2 分别是该层表面和底面处的折射率, d 是表面层厚度, $n(z)$ 是在厚度为 z 处的折射率;

2) 复合层中的金属浓度随深度按正比变化^[8];

3) 阻挡层的介电性质不随深度变化。

3.3 其他有关参数

1) 复合膜中三个层的厚度用球坑仪测量得到;

2) 金属浓度用电子探针测得, 并参考样品研制者提供的数据;

3) 复合物中粒状金属的光学常数 ϵ_{part} , 可从资料中查到板状金属的光学常数 ϵ_{bulk} 按下式修正得到^[4]

$$\epsilon_{part} = \epsilon_{bulk} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_1)} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_2)}$$

其中, ω 为入射波频率, ω_p 为自由电子等离子频率, τ_1, τ_2 分别是板状和粒状金属中传导电子的弛豫时间。

4 反射谱的实验值

本文中各反射谱的实验曲线, 包括图 3, 图 4 中两种金属色膜的反射谱及图 5 中基底氧化铝的反射谱均是用分光光度计所测量的。

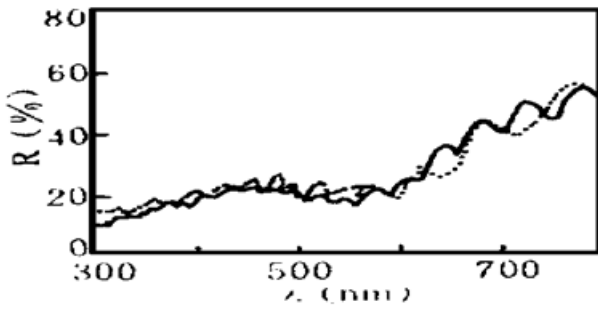


Fig. 3 Reflectances of the Au-Cu-Al₂O₃ film. dotted line: calculated value, solid line: measured value

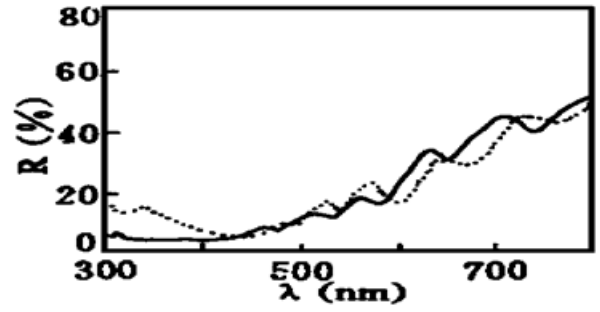


Fig. 4 Reflectances of the Ag-Cu-Al₂O₃ film. dotted line: calculated value, solid line: measured value

5 结果与讨论

图 3 和图 4 分别给出了本文所计算出的 Au-Cu-Al₂O₃ 和 Ag-Cu-Al₂O₃ 色膜的反射光谱(点线),同时给出了该色膜反射谱的实测曲线(实线)。对比可以看出,计算结果与实验结果大致相符,曲线在整体上比较一致,而且反射率极小的位置,宽度和深度也相吻合。由于对此类问题目前还没有更好的理论研究方法,所以尽管该计算结果与实验结果之间还存在一定的差别,但此方法仍不失为一种可行的理论分析手段,并值得由此作进一步的探索。

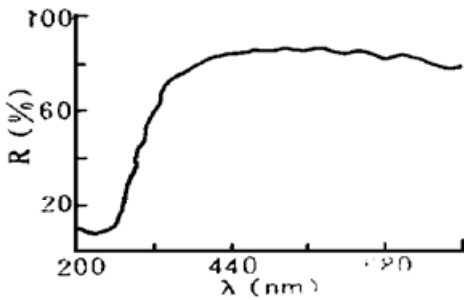


Fig. 5 Measured reflectances of the base Al₂O₃

6 误差分析

除了理论本身有待进一步探索的原因外,计算中的误差大致来自如下原因:

- 1) 影响反射率的重要参数如金属浓度,膜层厚度等不能精确确定;
- 2) 基底表面粗糙度的影响;
- 3) Al₂O₃ 折射率的影响。在图 3 和图 4 的结果中,Al₂O₃ 的介电常数是参照一般资料,在可见光波段视为常数处理的。

但由实测的氧化铝膜的反射谱(图 5)可看出,其约在 240 nm 处有一较强吸收,在 300~ 400 nm 左右仍与常数有较大的偏离,这无疑是造成计算偏差的部分原因。本文曾对图 5 的曲线采用拟合的方法以寻求该氧化层的折射率 $n(\lambda)$,并用此重新计算了图 3 的反射谱,结果如图 6 所示。与图 3 相比较,确实可明显看到氧化铝折射率对反射谱的影响。

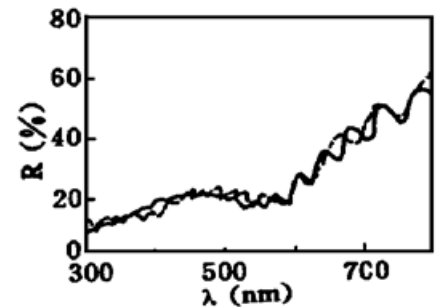


Fig. 6 Reflectances of the Au-Cu-Al₂O₃ film. (Corrected the refractive index of the Al₂O₃ film). dotted line: calculated value, solid line: measured value

结 论 利用等效介质理论推导了计算含两种不同金属的三元金属-介质非均匀复合材料的等效介电常数公式。该公式可用于计算在低金属含量情况下的三元复合表面材料的反射光谱,从而为三元复合表面材料光和介电特性的研究提供了一种有用的方法。

参 考 文 献

- [1] J. C. Maxwell-Garnett, Colors in metal glasses and in metallic films. *Philos. Trans. R. Soc.* (London), 1906, **205**(VII) : 237~ 288
- [2] D. A. G. Bruggeman, Berchung verschiedener physikalischer konstanten von heterogen substanzen. *Ann. Phys.*, (Leipzig) 1935, **24**(6) : 636~ 699
- [3] G. A. Niklasson, C. G. Graqvist, O. Hunderi, Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. *Appl. Opt.*, 1981, **20**(1) : 26~ 30
- [4] G. A. Niklasson, C. G. Graqvist, Optical properties and solar selectivity of coevaporated Co-Al₂O₃ composite films. *J. Appl. Phys.*, 1984, **55**(9) : 3382~ 3410
- [5] H. C. Van, de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, 1957, chap. 9~ 10
- [6] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic, New York, 1969, chap. 3
- [7] Heather. M. L., *Computer-aided Techniques for the Design of Multilayer Films*, Adam Ltd. Bristol, 1981, chap. 1~ 2
- [8] 黄涵分, 张宝英, 赵玉文, 阳极化铝电解着色选择吸收涂层. *太阳能学报*, 1984, **5**(4) : 399~ 403

Calculation of the Reflectances of Three-Component Composite Films

Luo Renjun

(South China University of Technology, Department of Physics, Guangzhou 510641)

(Received 6 April 1996; revised 24 September 1996)

Abstract A formula of the equivalent medium theory for three component metal-dielectric inhomogeneous composited material is derived on the bases of the equivalent theory for two-component metal-dielectric inhomogeneous composite material. The new formula is used to calculate the reflectances of the sample of Au-Cu-Al₂O₃ and Ag-Cu-Al₂O₃ electrolytic coloured anodic aluminum oxide films. The calculated results are in agreement with the experimental results. It indicates that the new formula is useful at certain conditions.

Key words three-component composite film, equivalent medium theory, reflectances.