

# 测量金属膜粗糙度的表面等离子 激光光谱方法\*

邓里文 王恭明

(复旦大学物理系三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

**摘 要** 介绍了确定金属膜表面粗糙度的表面等离子激光光谱方法。测量了二种银膜(棱镜/银膜/空气和棱镜/LB膜/银膜/空气)在表面等离子激光激发条件下的光散射强度分布。通过与理论计算的拟合, 得到了描写这二种银膜/空气随机粗糙界面的特征参数。

**关键词** 表面等离子激光, 随机粗糙表面, 表面极化电流密度, 空间散射光强分布。

## 1 引 言

半导体和光波导器件中金属膜界面的粗糙度对器件的性质会产生很大的影响。用光学方法如椭偏技术<sup>[1]</sup>、干涉法<sup>[2]</sup>、触针法<sup>[3]</sup>、散射法<sup>[4]</sup>等研究金属膜表面的粗糙度因其实时性和非破坏性已受到普遍的重视<sup>[5]</sup>。目前最常用的检测薄膜表面粗糙度的光学方法是椭偏技术。它是通过椭偏仪测量淀积在衬底上的薄膜反射光偏振的变化定量地获得有关薄膜厚度以及光学参数的信息。理论上, 椭偏技术的测量灵敏度可达到 0.1nm 的量级<sup>[1]</sup>。但在实验上为了要抑止线偏振反射将牵涉一系列光学元件的调整和繁复的操作。高精度设计的自动椭偏仪虽然可以克服这些困难, 但其价格十分昂贵。本文介绍的用表面等离子激光光谱(SPS)确定金属表面粗糙度的方法是一种非常简单的光学技术, 它能精确地表征金属膜表面结构和薄膜的光学参数。表面等离子激光(SP's)是一种沿着二个介质之间界面传播的电磁波, 它的存在要求这二个介质中的一个必须具有负的介电常数<sup>[6]</sup>。金属材料 and 某些半导体材料在可见光和部分的红外光谱区域都是呈现负的介电性, 所以这些材料与空气(或真空)构成的界面都能支持这种表面模的存在<sup>[7]</sup>。

利用图 1(a)所示的衰减全反射(ATR)技术可以激发起表面等离子激光波<sup>[8]</sup>。一束偏振平行于入射平面的 P 偏振激光束通过棱镜以  $\theta$  角入射到金属膜上, 当入射光波矢与金属膜表面平行的分量等于金属膜-空气界面等离子激光的波矢

$$K_{SP} = \frac{2\pi}{\lambda} n \sin \theta_{\min} \quad (1)$$

时, 反射光将因表面等离子激光的共振激发而被吸收。式中  $n$  为棱镜折射率,  $\theta_{\min}$  为表面等离

\* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1996-11-26; 收到修改稿日期: 1997-06-18

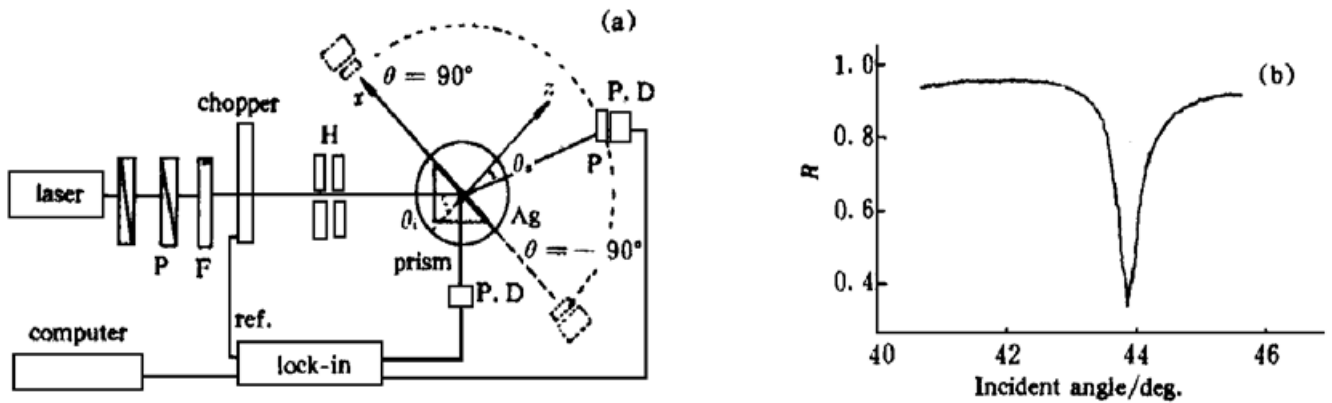


Fig. 1 (a) Experimental set-up. P: Polarizer, F: Filter, H: Hole,  $\theta_i$ : the incident angle,  $\theta_s$ : the scattering angle. (b) ATR curve

子激元被激发时(衰减全反射曲线的极小值)对应的入射角,  $\lambda$  为入射光波长, 图 1(b) 是表面等离子激元被激发时的衰减全反射光谱(ATRS)。

存在于金属膜和空气界面的表面等离子激元受它的色散关系的限制, 通常是不能产生辐射的<sup>[9]</sup>, 最终它的能量将转变成热耗散。但可借助一个周期为  $\Lambda$  的光栅达到新的波矢守恒关系, 即控制  $\Lambda$  使散射光波矢的平行分量等于  $K_{SP}$  与  $2\pi/\Lambda$  整数倍的代数和, 那么表面等离子激元的辐射就能产生。金属膜随机的粗糙表面相当于在膜面刻划了二维傅里叶重叠的光栅, 因此将允许部分的表面等离子激元能量辐射出去。也就是说粗糙表面产生了表面等离子激元的散射, 实测表面等离子激元散射光强度分布可以用于确定金属膜表面的粗糙度。

大量的实验工作是在热蒸发的银(Ag)和金(Au)膜上做的。不同的热蒸发条件如真空度、蒸发速率、淀积厚度等可获得不同的自然粗糙度。也可以用分层蒸发<sup>[10]</sup>以及改变衬间材料的厚度来增加金属膜表面的粗糙度。为了定量地描述这些在不同条件下制备的金属膜粗糙度, 被普遍接受的粗糙表面极化电流源的物理模型<sup>[13, 14]</sup>以及几种计算方法<sup>[15~19]</sup>可用来拟合实验测得的表面等离子激元激发后散射光强的分布。

本文报道了二种不同表面粗糙度的银膜在表面等离子激元激发条件下散射光强分布的实验测量。其中一个样品是在光滑光学玻璃衬底上热蒸发银膜(玻璃-银膜-空气)的自然粗糙表面; 另一个样品是在LB膜上蒸发银膜(玻璃-LB膜-银膜-空气)的特殊粗糙表面。在用粗糙表面等效电流源模型拟合这两条实验曲线时, 由于同时考虑了极化电流密度的切向和法向分量的贡献, 取得了理论与实验相当一致的结果。

## 2 实验描述

测量粗糙银膜表面光散射强度分布的实验装置如图 1(a) 所示。实验在空气中进行, 光源为毫瓦量级的功率稳定的氦氖激光, 波长为 633 nm。K9 玻璃的直角等腰棱镜置于计算机控制的  $\theta \sim 2\theta$  转台系统的内圈上。在光滑的等腰直角棱镜的斜面上真空蒸镀了一层几十纳米的银膜。通过转动转台内圈来扫描 P 偏振光束的入射角  $\theta_i$ 。当  $\theta_i = \theta_{min}$  时, 将激发起银膜与空气界面的表面等离子激元。此时测到的反射光强  $I_R$  与入射角  $\theta_i$  的关系即为衰减全反射曲线。为了测量银膜粗糙表面发射的散射光强分布, 需固定入射 P 偏振光在表面等离子激元激发的位置  $\theta_i = \theta_0$ ,  $\theta_0 = \theta_{min}$ 。再通过扫描装有光电探测器的外圈, 测得棱镜外侧的散射光强分布。实验中散射角从  $-90^\circ$  (负  $x$  轴方向) 到  $90^\circ$  (正  $x$  轴方向) 取 180 个测量点, 散射光信号由锁相放大器检出后, 由计算机采集和记录。为了测量棱镜外侧散射光强的平均空间分布, 在  $\Phi = 0^\circ$

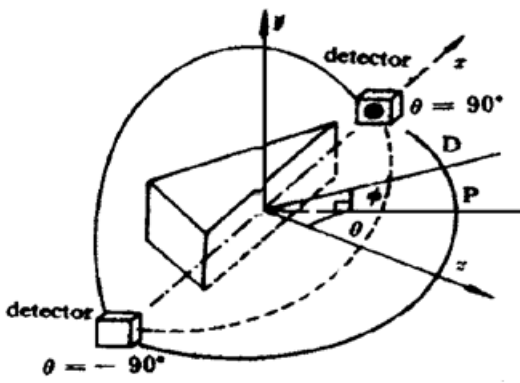


Fig. 2 Experimental arrangement for the sample section

和  $\Phi = 90^\circ$  之间等间隔地取 5 个散射平面,  $\Phi$  为散射平面与入射平面的夹角, 如图 2 所示。为了肯定表面等离子激元的激发是粗糙表面散射光的起源以及提高测量的信噪比, 仔细地校检了 S 偏振入射光(偏振与入射平面垂直)的散射背景。

二块银膜样品的制备条件如下: 其中称作自然粗糙表面银膜是在真空度约为  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa、蒸发速率为  $\sim 0.2$  nm/s 的条件下热蒸发制备, 控制厚度为 60 nm 左右。另一块特殊粗糙表面的银膜蒸镀条件与第一块相同, 只是在玻璃衬底上预先拉制了 13 层花生酸镉

(CdA) 的 LB 膜(每一单分子层厚度为 2.8 nm), 填衬的 LB 膜层的厚度及其表面形态将影响蒸镀银膜表面的粗糙度。

### 3 实验结果及银膜表面粗糙度的确定

利用上述实验装置测得的这两块粗糙银膜样品的散射光强分布分别如图 3 和图 4 所示。图中实线表示 P 偏振散射光强分布曲线, 虚线为 S 偏振散射光分布曲线。可以看到银膜自然粗糙表面的散射分布有一个后向即负  $x$  轴方向的增强, 而有 LB 膜衬底的银膜表面光散射则有一个前向增强。随着  $\Phi$  的增加, 它们的散射光强下降, 其中后者光散射分布的增强向中心移动, 而前者不明显。以上是 P 偏振的散射光分布, 两块样品的 S 偏振的散射光都很小。

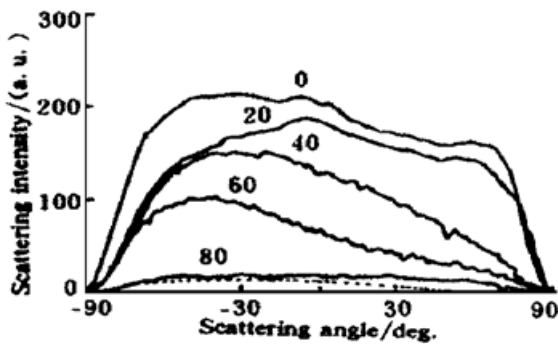


Fig. 3 The experimental angular distribution of scattering light intensity for Ag film. The solid line denote the P-polarized light, and the dotted line S-polarized light. The numbers (0, 20, 40, 60, 80) denote the scattering planes ( $\Phi = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ$ )

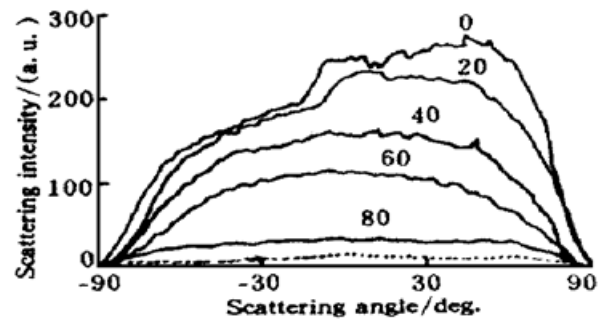


Fig. 4 The experimental angular distribution of scattering light intensity for Ag film with LB overlayer. The solid line denote the P-polarized light, and the dotted line S-polarized light. The numbers (0, 20, 40, 60, 80) denote the scattering planes ( $\Phi = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ$ )

理论分析中对于二种介电常数分别为  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  均匀介质之间的粗糙界面普遍采用如图 5 所示的模拟界面系统<sup>[8, 13]</sup>, 设  $z = 0$  的平面是光滑界面, 在其两边用函数  $Z = S(x, y)$  表示粗糙度, 并满足

$$\int_S S(x, y) dx dy = 0 \quad (2)$$

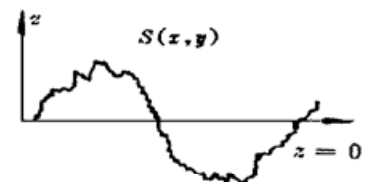


Fig. 5 The roughness profile  $Z = S(x, y)$

式中  $F$  为界面的面积。定义表面波纹深度  $\delta$  为  $\langle S^2 \rangle$  的方均根值, 即

$$\delta = (\overline{S^2})^{1/2} \quad (3)$$

小的波纹深度意味着  $\delta \ll \lambda$ ,  $\lambda$  为入射光的波长。

随机粗糙表面最重要的统计性质是它的相关, 表示为

$$G(x, y) = \frac{1}{F} \iint_{F'} S(x', y') S(x' - x, y' - y) dx' dy' \quad (4)$$

那么  $|S(\Delta K)|^2$  是  $G(x, y)$  的傅里叶变换, 即:

$$|S(\Delta K)|^2 = \frac{1}{2\pi} \iint_{F'} G(x, y) \exp [i(\Delta K_x x + \Delta K_y y)] dx dy \quad (5)$$

在棱镜耦合法中, 界面上的入射光的波矢为  $K_0 = \sqrt{\epsilon_0} \frac{\omega}{c} \sin \theta_0$ ,  $\sqrt{\epsilon_0}$  为棱镜的折射率,  $c$  为真空中的光速,  $\omega$  为入射光频率。散射光的波矢为  $K = \frac{\omega}{c} \sin \theta$ ,  $\theta$  为散射角。已设  $\Phi$  为入射平面与散射平面的夹角, 则<sup>[8]</sup>

$$\Delta K = \frac{\omega}{c} [(\sqrt{\epsilon_0} \sin \theta_0)^2 - 2 \sqrt{\epsilon_0} \sin \theta_0 \sin \theta \cos \Phi + \sin^2 \theta]^{1/2} \quad (6)$$

(4) 式中界面上  $(x', y')$  和  $(x' - x, y' - y)$  二点间的平均距离定义为粗糙表面的相关长度  $\sigma$ , 表示使  $G(x, y)$  从它的最大值下降到  $e^{-1}$  时的长度。如  $\sigma = 0$  (不相关), 意味着不存在单一反射光的散射。最常用的假设是相关函数  $G(x, y)$  符合高斯分布, 即

$$G(x, y) = \delta^2 \exp \left( - \frac{x^2 + y^2}{\sigma^2} \right) \quad (7)$$

故它的傅里叶变换为

$$|S(\Delta K)|^2 = \frac{1}{4\pi} \sigma^2 \delta^2 \exp \left( - \frac{\sigma^2 \Delta K^2}{4} \right) \quad (8)$$

这样, 粗糙表面的波纹深度  $\delta$  与相关长度  $\sigma$  成为描写随机粗糙表面的二个特征参数。

等效极化电流源模型<sup>[14]</sup>是考虑了在入射光电场作用下二介质界面处介电常数的变化引起极化电流密度的变化, 并用极化电流密度的分布代替界面粗糙度函数  $S(\Delta K)$ 。因此, 实际界面与入射光电场的相互作用可分解为二个部分的贡献: 一个平均的光滑界面 ( $z = 0$ ) 的极化电流偶极辐射产生了单一的反射和透射, 而粗糙界面作为一种微扰使它发生了散射, 如图 6(a)、(b)、(c) 所示。在小粗糙度的情况下, 作一级微扰近似, Kroger 和 Kretschmann 计算了粗糙金属-空气界面的单位立体角归一化散射光强分布<sup>[8]</sup>, 结果如下:

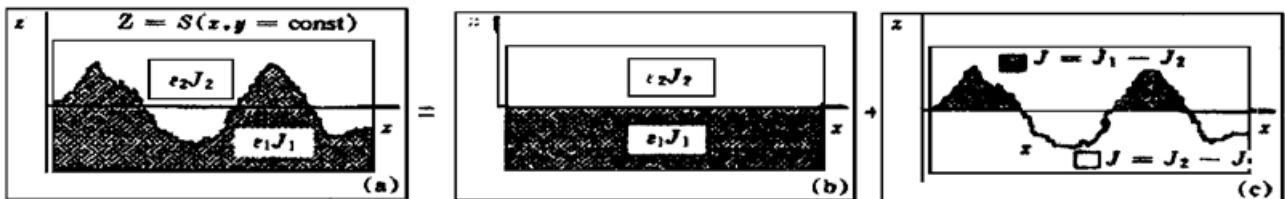


Fig. 6 Synthesis of the polarization current density distribution (CDD) at the actual interface (a) as superposition of the polarization CDD from an ideal flat interface (b) and the CDD (c). CDD (c) causes the scattered field

$$\frac{dI}{I_0 d\Omega} = \frac{1}{4} \left( \frac{\omega}{c} \right)^4 \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{\cos \theta_0} |t_{012}^p(\theta_0)|^2 |W(\theta)|^2 |S(\Delta K)|^2 \quad (9)$$

式中  $I_0$  为入射 P 偏振光的强度,  $\frac{dI}{I_0}$  为归一化强度,  $t_{012}^p$  为棱镜(0)-银膜(1)-空气(2)的二界面系统的菲涅耳透射系数

$$t_{012}^p = \frac{t_{21}t_{10} \exp(iK_{1z}d)}{1 + r_{21}r_{10} \exp(iK_{1z}d)} \quad (9a)$$

式中  $d$  为金属膜的厚度,  $t_{21}$  和  $t_{10}$  分别是银膜-空气、棱镜-银膜界面的菲涅耳透射系数,  $r_{21}$ 、 $r_{10}$  分别为银膜-空气、棱镜-银膜界面的菲涅耳反射系数。 $W(\theta)$  为入射光电场产生的极化电流偶极发射的角分布函数。

极化电流密度为<sup>[20]</sup>

$$j(\psi_0, \theta_0) = \begin{pmatrix} -\sin \psi_0 \cos \theta_0 [1 - r^p(\theta_0)] \\ -\cos \psi_0 [1 + r^s(\theta_0)] \\ -\sin \psi_0 \sin \theta_0 [1 + r^p(\theta_0)] / \epsilon_1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

$\psi_0$  为入射光偏振平面与入射平面法线的夹角。对 P 偏振入射光,  $\psi_0 = 90^\circ$ , 则:

$$j(\psi_0, \theta_0)_{\psi_0=90} = \begin{pmatrix} -\cos \theta_0 [1 - r^p(\theta_0)] \\ 0 \\ -\sin \theta_0 [1 + r^p(\theta_0)] / \epsilon_1 \end{pmatrix} \quad (10a)$$

所以, 对于理想平面入射 P 偏振光电场只产生  $x$ 、 $z$  分量的极化电流, 然而实验上处理的是一定相关性的粗糙表面, 表面粗糙度的存在会产生  $y$  分量的极化电流, 还需计入  $y$  分量极化电流的偶极辐射。于是, 总的偶极辐射函数由  $(x, z)$  分量的(11)式和  $y$  分量的(12)式组成。

$$|W(\theta)|^2 = A(\theta, \epsilon_1) \left[ \left| \frac{1 + \sin^2 \theta}{|\epsilon_1|} \right|^{1/2} - \sin \theta \right]^2 \cos^2 \Phi \quad (11)$$

$$A(\theta, \epsilon_1) = \frac{|\epsilon_1| + 1}{|\epsilon_1| - 1} \frac{4}{1 + (\text{tg}^2 \theta) / |\epsilon_1|} \quad (11a)$$

$$|W'(\theta)|^2 = \frac{\cos^2 \theta}{1 + (\text{tg}^2 \theta) / |\epsilon_1|} \cos^2 \Phi \quad (12)$$

为了从(9)式确定银膜粗糙表面的二个参数  $\sigma$  和  $\delta$ , 先由实测的衰减全反射曲线拟合得到了这二种粗糙银膜的平均厚度和介电常数(表 1)。再由实验测得的 P 偏振入射光的平均散射光强分布曲线(图 3, 图 4)和(9)式计算出这二种银膜随机粗糙表面的特征参数: 自然银膜粗糙表面的波纹深度  $\delta = 1.85 \text{ nm}$ , 粗糙相关长度  $\sigma = 120.0 \text{ nm}$ ; 填衬 LB 膜的特殊银膜粗糙表面的波纹深度  $\delta = 2.85 \text{ nm}$ , 粗糙相关长度  $\sigma = 156.0 \text{ nm}$ 。所谓平均是指有限立体角范围  $\Delta\Omega$  内散射光强  $\Delta I$  的实测值。在实验中所取的  $\Delta\Omega$  为  $0.016 \text{ sr}$ 。图 7 和图 8 分别是自然银膜粗糙表面和有 13 层 CdA LB 膜衬底的粗糙银膜表面的理论散射光强分布, 为了验证实验结果的正确性, 将这二组粗糙度参数代入(9)式中, 分别计算了  $\Phi = 40^\circ$  散射平面的散射光强分布, 得到了与实验测量相当一致的结果。由于 CdA LB 膜的折射率接近玻璃的折射率, 计算中把棱镜-LB 膜-银膜-空气三界系统近似地与棱镜-银膜-空气二界面系统一样处理。由于 LB 膜的厚度可以严格控制, 所以对不同厚度的 LB 衬底对银膜粗糙度和光散射辐射效率的影响可作进一步的研究。

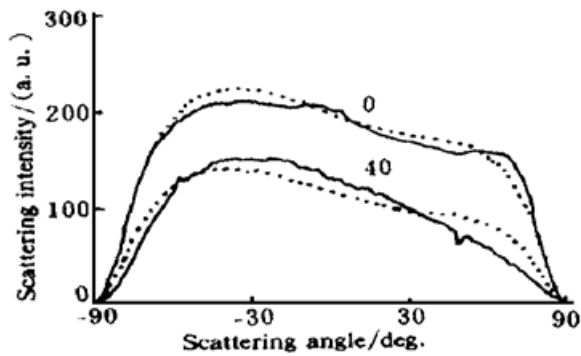


Fig. 7 The angular distribution of scattering light intensity for Ag film. The solid line denote the experimental results; and the dotted line: calculated. The numbers (0, 40) denote the scattering planes ( $\Phi = 0^\circ, 40^\circ$ )

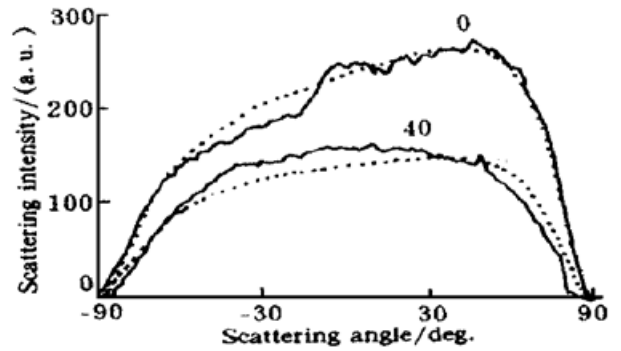


Fig. 8 The angular distribution of scattering light intensity for Ag film with LB overlayer. The solid line denote the experimental result, and the dotted line: calculated. The numbers (0, 40) denote the scattering planes ( $\Phi = 0^\circ, 40^\circ$ )

Table 1. The thickness and permittivity of two Ag films

samples	thickness /nm	permittivity (real)	permittivity (imaginary)
prism/Ag film	67.6	- 10.31	0.52
prism/LB film/Ag film	40.9	- 10.22	1.07

**结 论** 金属膜随机粗糙表面可用波纹深度  $\delta$  和粗糙相关长度  $\sigma$  来表征。在入射光场的作用下,粗糙表面产生了一个极化电流密度分布。实验中发现,由于LB膜的存在,增加了银膜表面的粗糙度,不但散射光强增大了,而且使散射光强分布的增强位置向前移动。

理论上在小粗糙度情况下,可通过电磁波方程和粗糙表面的边界条件计算粗糙表面的散射光强空间分布。在计算中由于注意到银膜粗糙表面极化电流偶极辐射的切向分量和法向分量共同影响,取得了与实验测到的散射光强分布相当一致的结果。

由于金属膜表面等离子激元被激发时,入射光的绝大部分能量被金属膜吸收,这一共振效应不仅抑止了反射光或透射光的影响,并且获得了最大的粗糙表面散射的光强,大大提高了实验测量的信噪比。因此在  $\delta \ll \lambda$  条件下,利用表面等离子激元光谱方法测量金属膜表面散射光强分布是一种有效的确定金属膜表面随机粗糙度的实验技术。

### 参 考 文 献

- [1] D. E. Aspnes, *Optical Properties of Solids*, New Developments, edited by B. O. Seraphin, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1975 : Chap. 15
- [2] Gary E. Sommargren, Optical heterodyne profilometry. *Appl. Opt.*, 1981, **20**(3) : 610~ 617
- [3] J. M. Bennett, J. H. Dancy, Stylus profiling instrument for measuring statistical properties of smooth optical surfaces. *Appl. Opt.*, 1981, **20**(6) : 1785~ 1791
- [4] H. E. Bennett, Scattering characteristics of optical materials. *Opt. Engng.*, 1978, **17**(3) : 480~ 489
- [5] E. Fontana, R. H. Pantell, Characterization of multilayer rough surfaces by use of surface-plasmon spectroscopy. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **37**(7) : 3164~ 3181
- [6] A. Otto, *Optical Properties of Solids*, New Developments, edited by B. O. Seraphin, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1975 : Chap. 13
- [7] D. N. Mirlin, *Surface Polaritons*, edit by V. M. Agranovich, D. L. Mill, Amsterdam, North-Holland

- Publishing Company, 1982 : Chap. 1
- [8] H. Raether, *Surface Polaritons*, edit by V. M. Agranovich, D. L. Mill, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1982 : Chap. 9
- [9] H. Raether, Surface plasmon oscillations and their applications. *Physics of Thin Films*, 1977, **9**(2) : 145~151
- [10] R. Orłowski, P. Urner, D. L. Hornauer, Influence of various underlayers on the surface roughness of evaporated silver films. *Surf. Sci.*, 1979, **82**(1) : 69~ 78
- [11] H. Tajima, M. Haraguchi, M. Fukui, Surface plasmon polarisation from silver films on fluoride films and surface roughness parameters of those films. *Surf. Sci.*, 1995, **323**(2) : 282~ 287
- [12] F. Varnier, N. Mayani, G. Rasigi, Surface roughness and fractal nature of thin films of MgF<sub>2</sub> and Ag/MgF<sub>2</sub>. *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, 1989, **7**(3) : 1289~ 1293
- [13] E. Kroger, E. Kretschmann, Scattering of light by slightly rough surfaces or thin films including plasma resonance emission. *Z. Physik*, 1970, **237**(1) : 1~ 15
- [14] O. Kienzle, J. Staub, T. Tschudi, Light scattering from transparent substrates: Theory and experiment. *Phys. Rev. (B)*, 1994, **50**(3) : 1848~ 1860
- [15] Yoshiki Naoi, Masuo Fukui, Evaluation of surface roughness parameters of metal films by light scattering technique. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1989, **58**(12) : 4511~ 4516
- [16] P. Bousquet, F. Flory, P. Roche, Scattering from multilayer thin films: Theory and experiment. *J. Opt. Soc. Am.*, 1981, **71**(9) : 1115~ 1123
- [17] D. G. Hall, A. J. Braundmeier, Jr., Angular dependence of roughness-assisted surface plasmon radiation: Comparison of theory and experiments. *Phys. Rev. (B)*, 1978, **17**(4) : 1557~ 1562
- [18] H. Ogura, Z. L. Wang, Surface-plasmon mode on a random metal surface: Enhanced backscattering and localization. *Phys. Rev. (B)*, 1996, **53**(15) : 10358~ 10370
- [19] J. M. Elson, Infrared light scattering from surface covered with multiple dielectric overlayers. *Appl. Opt.*, 1977, **16**(11) : 2872~ 2881
- [20] Fu Hillebrecht, Determination of surface roughness from scattered light measurements. *J. Phys. (D) Appl. Phys.*, 1980, **13**(9) : 1625~ 1631

## Surface Plasmon Spectroscopy for Measuring the Surface Roughness of Metallic Films

Deng Liwen      Wang Gongming

(State Key Joint Lab. for Materials modification by Laser, Ion and Electron Beams,  
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 26 November 1997; revised 18 June 1997)

**Abstract** A method for determining the surface roughness parameters of metal film with surface plasmon spectroscopy is proposed. The angular distribution of scattering light intensity from two kinds of silver films, prism/silver film/air and prism/LB film/silver film/air was measured under the condition that surface plasmon was excited between the silver and air. By fitting the experiment data with calculating curves of theory, the characterization parameters for stochastic roughness interface were obtained.

**Key words** surface plasmon, stochastic roughness surface, surface polarization current density, scattering light intensity distribution.