

①

251-242

# 贵金属薄膜与介质相关的表面光学特性研究\*

张荣君 陈良尧 郑玉祥 赵海斌 夏国强  
陈岳立 杨月梅 王昱 周仕明 戴宁

(复旦大学物理系, 上海, 200433)

0484.41

**摘要** 采用不同折射率的梯形棱镜作衬底, 室温下用热蒸发或电子束蒸发的方法, 在棱镜底面生长一系列金膜和银膜, 使用椭圆偏振光谱方法分别测量了金属与空气界面及金属与衬底界面的介电函数谱, 发现从金属-衬底界面处测到的薄膜介电函数谱不仅有别于金属-空气界面处测到的值, 而且随衬底折射率的不同而改变. 通过对这种现象进行分析, 可解释为是由贵金属与相关介质接触时的内表面光学特性变化所引起, 金属内表面的光学性质有别于体材料和膜材料的光学性质, 而且强烈依赖于接触介质.

**关键词** 光谱学, 介电函数, 金属光学性质.

表面光学 薄膜

## 引言

在很多光学或磁光器件的设计与应用中, 例如金属多层膜结构<sup>[1]</sup>, 通常采用在空气中测得的材料的光学常数按两相模型<sup>[2]</sup>来计算这些结构的光学特性. 然而薄膜材料的实际光学常数可能不同于在空气中所观测的值<sup>[3-4]</sup>, 例如, 当金膜或银膜与高折射率的液体介质接触时, 一些研究小组发现在金属-介质界面测得的光学常数不同于在金属-空气界面处测得的值<sup>[5-8]</sup>, 这样会影响所设计的光学器件的性能. 为更好地研究这种效应, 我们不是将样品浸入液体中, 而代之以固体接触, 即采用具有不同折射率的梯形棱镜作为衬底, 在室温下用热蒸发或电子束蒸发的方法, 在棱镜底面生长一系列 Ag 膜和 Au 膜, 用椭圆偏振光谱方法直接测量了贵金属薄膜的复介电函数, 而且金属与衬底或空气接触时的复介电常数均被准确测量, 因此可直接进行数值比较. 我们发现由金属-衬底界面测到的薄膜复介电函数不仅与金属-空气界面处得到的数值不同, 而且随衬底折射率而改变. 通过分析, 我们发现这是由贵金属与介质接触后的表面光学特性的变化所引起. 采用三相模型, 并假设在金属与介质之间存在很薄的界面层, 此界面金属层的光学性质与接触介质有关. 在此基础上, 计算了贵金属的介电函数与此界面金属层的介电函数之差, 获得了较为丰富的结果.

## 1 实验

如图 1 所示, 用一组具有不同折射率的梯形棱镜作为衬底, 当波长为 546.1nm 时, 棱镜的折射率  $n$  分别为 1.460、1.518、1.611、1.734 和 1.814. 在可见光区域内, 折射率随波长有不超过 1% 的轻微变化. 在可见光区折射率的这一变化可通过棱镜的色散关系在数据处理

\* 上海应用物理研究中心和国家自然科学基金(编号 69425004)资助项目  
稿件收到日期 1998-10-29, 修改稿收到日期 1998-12-15

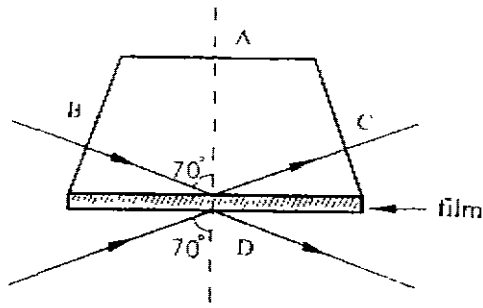


图1 薄膜淀积在不同折射率的梯形棱镜底面

Fig. 1 A series of Au and Ag films deposited on the Dove prisms with different refractive indices

过程中被校正. 棱镜的4个表面(A、B、C、D)都经光学抛光和清洗. 棱镜侧面(B和C)与底面(D)间的夹角为 $70^\circ$ . 测量时探测光束垂直于棱镜侧面, 不会在空气-棱镜界面引起附加的偏振效应, 而且借助激光束穿过棱镜的顶面A, 能对样品的法线进行精确准直<sup>[9]</sup>.

在室温下通过热蒸发或电子束蒸发的方法(背景真空度分别为 $10^{-5}$ 和 $10^{-6} \times 133.32\text{Pa}$ , 薄膜生长速率分别约 $5\sim 10\text{nm/s}$ 和 $0.5\text{nm/s}$ )将纯度为99.999%的Au或Ag镀到棱镜底面, 形成不透明的金膜或银膜(厚度超过 $150\text{nm}$ ). 具有不同折射率的一组样品在同样条件下制备, 随后都在金属与大气接触的条件下测量.

采用变入射角和波长扫描的椭圆偏振光谱仪<sup>[9]</sup>在 $1.5\sim 4.5\text{eV}$ 的光子能量范围内测量了金膜和银膜的复介电函数 $\epsilon(\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2)$ 谱. 实验在室温下进行, 光入射角固定为 $70^\circ$ . 按两相模型, 薄膜的复介电函数 $\epsilon$ 确定为<sup>[2]</sup>

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \left\{ \sin^2 \varphi + \sin^2 \varphi \cdot \tan^2 \varphi \cdot \left[ \frac{(1 - \rho)}{(1 + \rho)} \right]^2 \right\}, \quad (1)$$

式中 $\rho = \tan \Psi \cdot e^{-\Delta}$ ,  $\epsilon_0$  ( $\epsilon_0 = n_0^2$ )和 $\varphi$ 分别为环境媒介的介电函数和光的入射角.

## 2 结果与讨论

采用式(1)在金属-衬底界面和金属-空气界面所测到的金膜和银膜的介电常数谱分别如图2和3所示. 图2为对电子束蒸发生长的金膜测量的结果, 图3为对热蒸发生长的银膜的测量结果. 从图2和3可看到, 能够覆盖整个实验光谱范围的不仅为在金属-空气界面或金属-石英界面处测到的数据, 对于其它玻璃材料, 由于在紫外区存在较强的光吸收, 谱线被截止在较高光子能量区(紫外区), 而且可看到, 具有较高折射率的玻璃具有较低的光子吸收阈值.

由图2和3还可看到, 在金属-衬底界面处所测量到的介电函数值不同于在金属-空气界面处的测量值, 且不随折射率单调变化. 已有几种机制被提出来解释这种差别. 比如, 如果薄膜存在微孔, 则所测量到的介电常数将随微孔的容积(与样品制备过程有关)而发生改变. 这种现象可用有效介质近似(EMA)模型<sup>[10]</sup>来解释. 为了验证这种可能性, 我们同时制作了两组金膜样品, 都是利用电子束蒸发的方法在相同的生长条件下将金膜淀积在抛光的硅衬底上. 其中一组薄膜样品的厚度与其它实验样品相同, 并在大气中测量其介电函数. 另一组样品则留在生长室里继续生长, 经多次淀积直到膜厚达几个微米. 然后, 将厚膜样品拿出生长室, 将薄膜与大气接触的一面牢固地粘结在玻璃衬底上, 再将薄膜另一面的硅衬底完全腐蚀掉, 这样, 即可直接测量薄膜原先与衬底接触面的介电函数. 用这种方法, 我们发现无论是金属临空气还是临衬底一侧, 所测得的介电函数几乎相同. 这表明薄膜在接近大气和衬

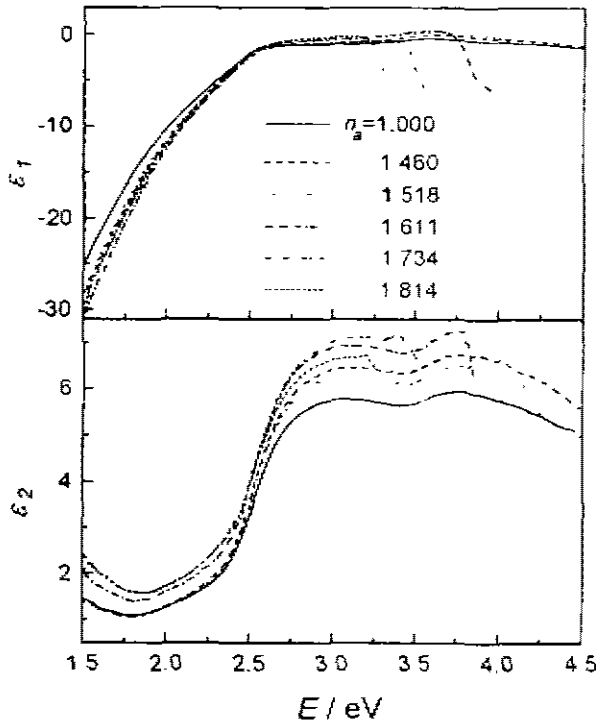


图2 电子束蒸发生长的金膜在金-空气和金-衬底界面测得的介电函数谱  
Fig. 2 Spectra of the dielectric function for the electron-beam-evaporated Au films measured at the Au-air and Au-substrate interface

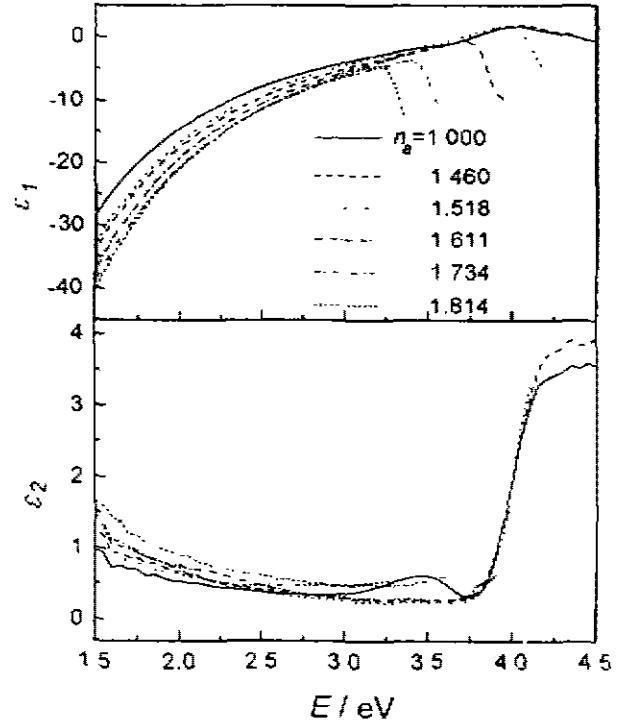


图3 热蒸发生长的银膜在银-空气和银-衬底界面测得的介电函数谱  
Fig. 3 Spectra of the dielectric function for the thermal-evaporated Ag films measured at the Ag-air and Ag-substrate interface

底面的密度几乎相同,而且与两界面间可能存在的晶界电子散射和应变等效应无多大关系.因此,这种现象很可能是由贵金属与介质接触的金属内表面层光学特性的变化所引起,这种金属内表面层光学特性与体材料和薄膜材料有差别,它的特性强烈地依赖于环境接触介质,并且在用反射法测定光学常数中能够被反映出来,在高真空条件下研究半导体材料的光学性质时也发现这种效应<sup>[11~14]</sup>.在光学实验中,通常认为被反射的光子主要提供了在光子平均透入深度内的信息,且对表面结构的微观特性更敏感.例如,对于被研究得最多Si的光学常数谱,到目前为止不同的研究组所报道的结构仍不完全一致,这种差异不能完全归因于测量的误差,而应是由不同样品表面条件所导致的表面特性差异引起,这种表面特性依赖于表面结构和环境接触介质.

在金属表面有可能存在同样的效应,若在金属表面与介质之间存在很薄的表面层,其厚度为  $d$ ,介电函数为  $\epsilon_s$ .这样,利用单层模型且假设在红外与可见光区有  $\lambda \geq d$ ,  $|\epsilon| \geq \epsilon_s$  和  $|\epsilon_s| \geq \epsilon_a$ ,对于测量到的介电函数,经过校准后的  $\langle \epsilon \rangle$  为

$$\langle \epsilon \rangle \approx \epsilon + \frac{i4\pi d \epsilon (\epsilon - \epsilon_s) (\epsilon_s - \epsilon_a)}{\lambda \epsilon_s (\epsilon - \epsilon_s)} (\epsilon - \epsilon_s \sin^2 \varphi)^{1/2} \approx \epsilon + \frac{i4\pi d \sqrt{\epsilon (\epsilon - \epsilon_s)}}{\lambda} \quad (2)$$

由式(2)可计算得出  $\epsilon$  与  $\epsilon_r$  的差  $\Delta\epsilon$  为

$$\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_r = \frac{-i(\langle \epsilon \rangle - \epsilon)\lambda}{4\pi d \sqrt{\epsilon}} \quad (3)$$

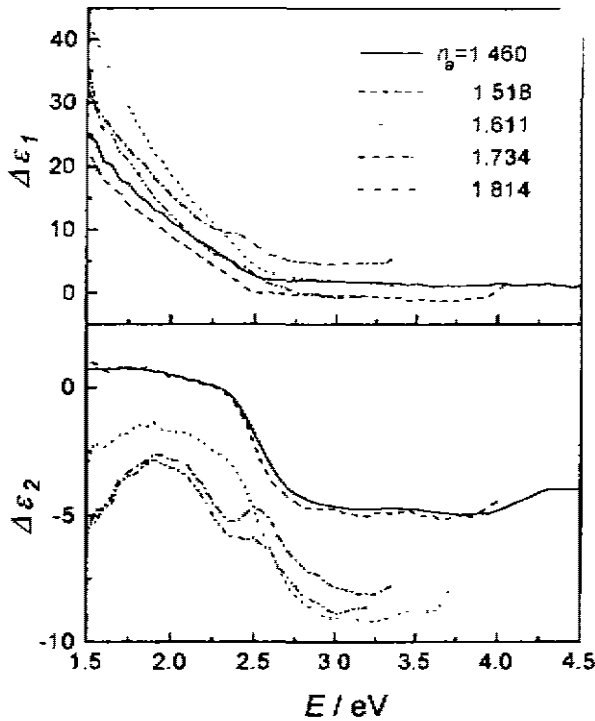


图4 由实验值计算得出的 Au 膜的  $\Delta\epsilon$   
Fig. 4 Spectra of  $\Delta\epsilon$  for the Au films calculated from the experimental results

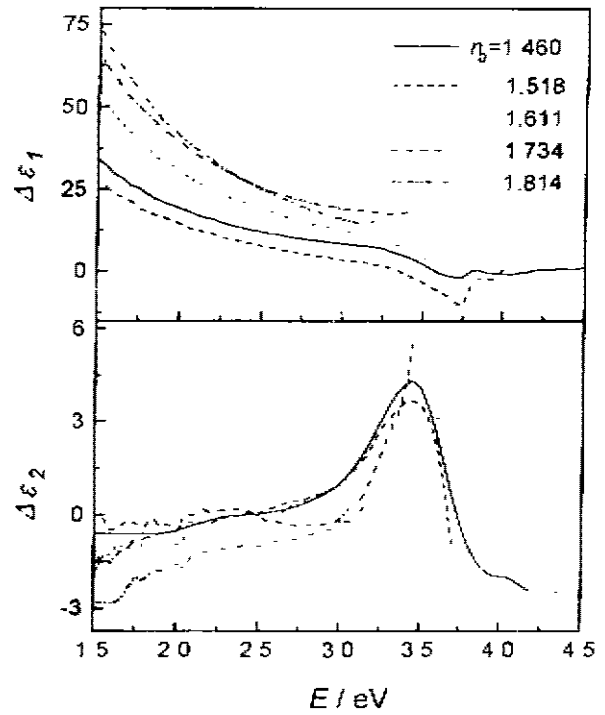


图5 由实验值计算得出的 Ag 的膜的  $\Delta\epsilon$   
Fig. 5 Spectra of  $\Delta\epsilon$  for the Ag films calculated from the experimental results

在文献报道中,贵金属的介电函数  $\epsilon$  的真实值仍未被仔细确定,我们可用在金属-空气界面所测得值作近似.厚度  $d$  也是一个不确定的因素,但  $d$  值仅简单影响计算的幅值而不影响谱的线形.作为例子,以假设天然界面过渡层  $d \approx 2\text{nm}$  代入式(3)计算,所得 Au 和 Ag 样品的计算结果( $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_1 + i\Delta\epsilon_2$ )分别如图 4 和 5 所示.从图中可看出,  $\Delta\epsilon$  谱有很丰富的结构,而且依赖于不同的折射率.对 Au 和 Ag 样品,  $\Delta\epsilon_1$  谱在近红外区仍都具有 Drude 特性.对于  $n_a = 1.46, 1.518$  和  $1.611$  的 Au 膜,其  $\Delta\epsilon_2$  在  $2.5\text{eV}$  附近有一个很陡的下降,这对应于从  $d$  带到费密能级带间的跃迁.然而,对于  $n_a = 1.611$  的样品,在  $2.0\text{eV}$  附近有一个较宽的峰,对于  $n_a = 1.734$  和  $1.814$  的样品,则有 2 个峰,分别在  $2.0\text{eV}$  和  $2.5\text{eV}$  附近.这 3 个样品的  $\Delta\epsilon_2$  谱在  $2.75\text{eV}$  附近都有一个下降,  $\Delta\epsilon_1$  的下降表明在金属表面的介电函数谱中有一个峰值,该峰值与较高折射率的介质相联系,此较高的折射率导致了在该处有较强的光吸收.对于 Ag 样品的  $\Delta\epsilon_2$  谱,在  $3.5\text{eV}$  附近有一个峰,同样是受环境介质的影响而产生.

### 3 结论

本文在采用固-固接触条件下直接测量了 Au 和 Ag 的介电函数谱, 观察到贵金属薄膜的介电函数随接触介质折射率的不同而改变. 在金属与介质之间有可能存在很薄的表面层, 通过计算贵金属的真实介电函数与此表面层的介电函数之差, 可认为这种差别是由贵金属与介质接触后的表面层的光学特性变化引起, 对这一现象的深入研究将促使人们更好地理解金属的表面电子动力学特性. 在涉及到金属多层膜结构的光学和磁光应用和设计中应予以考虑这种效应. 从实验结果来看, 由于某些不确定因素的存在, 使得这种变化呈非单调性, 我们将对种现象作更进一步深入研究.

### REFERENCES

- 1 Suzuki Y, Katayama T, Yoshida S, *et al.* New magneto-optical transition in ultrathin Fe(100) films, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**: 3355—3358
- 2 Aspnes D E. *Optical Properties of Solids: New development*, ed. by B. O. Seraphin, Amsterdam, North-Holland, Chapter, 1976, 15
- 3 Theye M L. Investigation of the optical properties of Au by thin semitransparent films, *Phys. Rev. B*, 1970, **2**: 3060—3078
- 4 Aspnes D E. Bound on allowed values of the effective dielectric function of two-component composites at finite frequencies, *Phys. Rev. B*, 1982, **25**: 1358—1361
- 5 Hodgson J N. The optical properties of gold, *J. Phys. Chem. Solid*, 1968, **29**: 2175—2181
- 6 Guggler H, Jurich M, Seaien J D, *et al.* Observation of an index-of-refraction-induced change in the Drude parameters of Ag films, *Phys. Rev. B*, 1984, **30**: 4189—4195
- 7 Weber W H. Comment on observation of an index-of-refraction-induced change in the Drude parameters of Ag films, *Phys. Rev. B*, 1986, **34**: 1319—1321
- 8 Chen Liang-Yao, Lynch D W. Effect of liquids on the Drude dielectric function of Ag and Au films, *Phys. Rev. B*, 1987, **36**: 1425—1431
- 9 Chen Liang-Yao, Feng Xin-We, Su Yi, *et al.* Improved rotating analyzer-polarizer type of scanning ellipsometer, *Thin Solid Films.*, 1993, **234**: 385—389
- 10 Aspnes D E, Kinsborn E, Bacon D D. Optical properties of Au: sample effects, *Phys. Rev. B*, 1980, **21**: 3290—3299
- 11 Kelly M K, Zollner S, Cardona M. Modelling the optical response of surfaces measured by spectroscopic ellipsometry: application to Si and Ge, *Surface Sci.* 1993, **285**: 282—294
- 12 Yansuda T, Mantese L, Rossow U, *et al.* Surface-induced optical anisotropies of single-domain (2×1) reconstructed (001) Si and Ge surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**: 3431—3434
- 13 Kipp Lutz, Biegelsen K K, Northrup J E, *et al.* Reflectance difference spectroscopy: experiment and theory for the model system Si(001): as and application to Si(001), *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**: 2810—2813
- 14 Uwai K, Kobayashi N. Surface termination effect on reflectance spectra of GaAs, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 959—962

## THE MEDIUM-RELATED SURFACE OPTICAL PROPERTIES OF NOBLE METAL FILMS\*

ZHANG Rong-Jun CHEN Liang-Yao ZHENG Yu-Xiang ZHAO Hai-Bin  
XIA Guo-Qiang CHEN Yue-Li YANG Yue-Mei WANG Yu  
ZHOU Shi-Ming DAI Ning

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** A series of Au and Ag films was deposited on the Dove prisms with different refractive indices. By this solid-contacting configuration, it was found that the spectra of dielectric function measured at the metal-substrate interface do change with the refractive index and differ from those measured at the metal-air interface in both the Drude and interband transition regions. This phenomenon may be explained by the surface optical properties of the noble metals, which will strongly depend on the ambient. The reconstruction of the surface state related to the different medium may account for the effect that should be taken into consideration in the optical and magneto-optical applications involving metallic multilayer film structure design.

**Key words** spectroscopy, dielectric function, optical properties of metal.

---

\* The project supported by the National Natural Science Foundation and by Shanghai Research Center of Applied Physics of China  
Received 1998-10-29, revised 1998-12-15