

УДК 535.323+535.341+535.39

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ В ОБЪЕМЕ И ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПО СПЕКТРАМ ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Г. М. Мансуров, Н. Н. Розанов, В. М. Золотарев и С. М. Сутовский

В рамках явления НПВО в первом порядке теории малых возмущений по отклонению диэлектрической проницаемости образца от ее объемного значения получено аналитическое выражение для амплитудного коэффициента отражения s - и p -поляризованного света и общего вида профиля диэлектрической проницаемости в поверхностном слое. Предложен способ, позволяющий исключить влияние поверхностного слоя при определении из спектров внутреннего отражения оптических характеристик материалов в объеме. На примере исследования стекла КУ-1 показано, что предложенная методика позволяет, используя спектры НПВО, осуществить переход от усредненных эффективных значений диэлектрической проницаемости, которые наблюдаются при традиционных методах обработки спектров (если не учитывать влияние поверхностного слоя), к действительным параметрам, характеризующим свойства вещества в объеме и поверхностном слое.

Сравнительное исследование физико-химических и структурных свойств твердого тела в объеме и на поверхности эффективно проводится оптическими методами внутреннего отражения и эллипсометрии [1, 2].

В работах [3-5] были предложены способы расчета оптических параметров поглощающего поверхностного слоя (ПС) с градиентными характеристиками на прозрачной подложке. В работе [4] на основе теории возмущений уточнено основное соотношение, полученное в [3], и развит подход для общего случая поглощающей подложки. Определение свойств объема и ПС в ИК области спектра путем решения полученных в [4] уравнений трудоемко, и при ограниченной точности экспериментальных данных в ряде случаев решение не имеет физического смысла. Отметим, что способы [3, 4] развиты для s -поляризации излучения. Однако современные приборы на дифракционных решетках вызывают дополнительную поляризацию и зачастую не удается получить надежную информацию с использованием одного состояния поляризации. Кроме того, значение коэффициентов отражения для s - и p -поляризаций, как будет показано ниже, позволяет существенно упростить решение некоторых задач. В связи с этим в настоящем сообщении приведен вид зависимости коэффициента отражения p -поляризации для поверхности с градиентным распределением диэлектрической проницаемости, а также предложен способ, позволяющий исключить влияние ПС при определении из спектров внутреннего отражения оптических характеристик материалов в объеме.

Отражение от поглощающего поверхностного слоя

Рассмотрим отражение плоской световой волны, падающей под углом θ на границу двух сред. Первая среда непоглощающая и ее диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_1 = n_1^2$. Величина ε_2 второй среды комплексная (имеется поглощение) и ее свойства зависят от координаты x , которая направлена от ПС вглубь объекта

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon(x). \quad (1)$$

Здесь $\epsilon_\infty = \epsilon'_\infty + i\epsilon''_\infty$ — диэлектрическая проницаемость в массиве второй среды, $\Delta\epsilon(x) = \Delta\epsilon'_\infty(x) + i\Delta\epsilon''_\infty(x)$ — отклонение от значения ϵ_∞ , вызванное присутствием ПС. Влияние ПС на коэффициент отражения света будем считать малым [4].

В случае p -поляризации компоненты электрического и магнитного вектора определяются следующим образом [6] (рассматривается диэлектрик, т. е. магнитная проницаемость $\mu = 1$):

$$\left. \begin{aligned} E_y = H_x = H_z = 0, \\ E_x = \frac{\beta}{\omega\epsilon} \cdot H_y, \\ E_z = -\frac{i}{\omega\epsilon} H'_y, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где $H'_y = dH_y/dx$, а H_y подчиняется волновому уравнению

$$\epsilon(x) \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{\epsilon(x)} H'_y \right] = [\beta^2 - k_0^2 \epsilon(x)] H_y, \quad (3)$$

где $\beta = k_0 \sqrt{\epsilon_1} \sin \theta$ — постоянная распространения, $k_0 = 2\pi\nu/c$ — абсолютная величина волнового вектора, ν — волновая частота, ω — круговая частота. Компонента H_y удовлетворяет следующим граничным условиям:

$$\left. \begin{aligned} H_{y1}|_{x=0} &= H_{y2}|_{x=0}, \\ \frac{1}{\epsilon_1} H'_{y1}|_{x=0} &= \frac{1}{\epsilon_2} H'_{y2}|_{x=0}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

В первой среде ($x < 0$) волновое уравнение (2) имеет решение в виде

$$H_y = H_{\text{пад}} [\exp(ik_1x) + r_p \exp(-ik_1x)], \quad (5)$$

где $k_1 = k_0 \sqrt{\epsilon_1} \cos \theta$, $H_{\text{пад}}$ — амплитуда падающей волны (для простоты $H_{\text{пад}} = 1$), r_p — амплитудный коэффициент отражения; временной множитель опущен.

Во второй среде ($x > 0$) точное решение уравнения (3) возможно только при некоторых видах зависимости $\Delta\epsilon(x)$ [7]. Однако, применяя к уравнению (3) теорию малых возмущений по величине $\Delta\epsilon$ и ограничиваясь ее первым приближением, как это делается в работе [4], для общего вида $\Delta\epsilon(x)$ можно найти аналитическое выражение амплитудного коэффициента отражения. Для компоненты H_y получим следующее выражение:

$$H_y = C \left\{ \exp(-\gamma x) - \frac{k_0^2}{2\gamma} [\eta(x) \exp(\gamma x) - \eta(x) \exp(-\gamma x)] \right\}, \quad (6)$$

где

$$\gamma = k_0 \sqrt{\epsilon_1 \sin^2 \theta - \epsilon_\infty}, \quad \text{Re } \gamma > 0,$$

$$\eta(x) = \int_{-\infty}^x \left\{ \frac{\gamma}{k_0^2 \epsilon_\infty} \frac{d}{dx'} [\Delta\epsilon(x')] + \Delta\epsilon(x') \right\} \exp(-2\gamma x') dx',$$

и

$$\eta(x) = \int_{-\infty}^x \left\{ \frac{\gamma}{k_0^2 \epsilon_\infty} \frac{d}{dx'} [\Delta\epsilon(x')] + \Delta\epsilon(x') \right\} dx',$$

C — константа, которая определяется из граничных условий (4).

На основе уравнений (3) и (6) и условий (4) находим коэффициент отражения

$$r_p = \frac{k_1 - i\alpha_p}{k_1 + i\alpha_p}, \quad (7)$$

где

$$\alpha_p = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_\infty} \left[\gamma - \left(\frac{2\gamma^2}{\epsilon_\infty} + k_0^2 \right) \frac{1}{k_0} \delta(\gamma) \right] \quad (8)$$

$$\delta(\gamma) = k_0 \int_0^{\infty} \Delta \varepsilon(x) \exp(-2\gamma x) dx. \quad (9)$$

Аналогичное выражение получается и для s -поляризации

$$r_s = \frac{k_1 - i\alpha_s}{k_1 + i\alpha_s}, \quad (10)$$

где

$$\alpha_s = \gamma - k_0 \delta(\gamma). \quad (11)$$

Если изменение диэлектрической проницаемости происходит только на границе раздела двух сред, то выражения (7) и (10) совпадают с известными формулами Френеля в первом порядке по $\Delta \varepsilon$.

В эксперименте измеряются энергетические коэффициенты отражения $R_{s,p} = |r_{s,p}|^2$. Поэтому рассмотрим задачу изучения [оптических свойств объема и ПС исходя из спектра $R_{s,p}$.

Определение оптических характеристик объектов в объеме и ПС

Для дальнейших рассуждений выражения (7), (10) приведем к виду

$$\left. \begin{aligned} \gamma + ik_1 \frac{1-r_p}{1+r_p} &= \frac{1}{k_0} \left(k_0^2 + \frac{2\gamma^2}{\varepsilon_\infty} \right) \delta(\gamma), \\ \gamma + ik_1 \frac{1-r_s}{1+r_s} &= k_0 \delta(\gamma). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$r_{p,s} = \sqrt{R_{p,s}} \exp(i\varphi_{p,s}), \quad (13)$$

где $\varphi_{p,s}$ — фаза коэффициента отражения.

Из выражений (12) и (13) можно исключить параметры, характеризующие ПС, при этом нет необходимости знать вид $\Delta \varepsilon(x)$. Для определения ε_∞ достаточно провести измерения R_p и R_s . Параметры φ_p и φ_s можно вычислить по известной методике Крамерса—Кронига [8], а также с использованием классического дисперсионного анализа (КДА) [9] или комбинированных методов КДА и Крамерса—Кронига [10]. Из (12) и (13) получим

$$\left[\gamma + ik_1 \frac{1-r_s}{1+r_s} \right] - \varepsilon_\infty \left[\gamma + \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_1} ik_1 \frac{1-r_p}{1+r_p} \right] = 0. \quad (14)$$

От параметров $R_{p,s}$ и $\varphi_{p,s}$ удобно перейти к эффективным диэлектрическим проницаемостям объекта ε_p и ε_s . Они определяются по формулам Френеля в предположении однородного (без ПС) полупространства, в котором $\varepsilon = \varepsilon_p$ или $\varepsilon = \varepsilon_s$, исходя из того, что $r = r_p$ или $r = r_s$. Тогда можно записать

$$ik_1 \frac{1-r_s}{1+r_s} = -\sqrt{\varepsilon_1 \sin^2 \theta - \varepsilon_s}, \quad (15)$$

$$ik_1 \frac{1-r_p}{1+r_p} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_p} \sqrt{\varepsilon_1 \sin^2 \theta - \varepsilon_p}, \quad (16)$$

где $\operatorname{Re} \sqrt{\varepsilon_1 \sin^2 \theta - \varepsilon_{p,s}} > 0$.

Подставляя выражение (15) и (16) в (14), имеем

$$(\Gamma_p \varepsilon_\infty^2 + \Gamma_s \varepsilon_\infty - 2\Gamma_s \varepsilon_1 \sin^2 \theta)^2 + 4(\varepsilon_\infty - \varepsilon_1 \sin^2 \theta)^3 = 0, \quad (17)$$

где $\Gamma_p = \frac{1}{\varepsilon_p} \sqrt{\varepsilon_1 \sin^2 \theta - \varepsilon_p}$, $\Gamma_s = \sqrt{\varepsilon_1 \sin^2 \theta - \varepsilon_s}$.

Таблица 1

Оценка влияния вклада ПС в значения ϵ , рассчитываемые методом Крамерса—Кронига без учета влияния ПС (данные для s - и p -поляризации излучения)

δ (γ)	s-поляризация	p-поляризация	
	ϵ_s	ϵ_p	
$-0.02 + i$	-0.04	$-0.095 + i0.140$	$-0.048 + i0.185$
	-0.02	$-0.094 + i0.231$	$-0.055 + i0.238$
	0.00	$-0.091 + i0.321$	$-0.085 + i0.297$
	0.02	$-0.087 + i0.413$	$-0.051 + i0.393$
	0.04	$-0.084 + i0.503$	$-0.335 + i0.541$
$0.00 + i$	-0.04	$-0.004 + i0.139$	$-0.003 + i0.204$
	-0.02	$-0.002 + i0.229$	$-0.001 + i0.249$
	0.00	$0.000 + i0.320$	$0.000 + i0.320$
	0.02	$0.003 + i0.409$	$0.001 + i0.451$
	0.04	$0.007 + i0.499$	$0.07 + i0.499$
$0.02 + i$	-0.04	$0.085 + i0.138$	$0.032 + i0.197$
	-0.02	$0.087 + i0.227$	$0.016 + i0.275$
	0.00	$0.090 + i0.317$	$0.082 + i0.294$
	0.02	$0.093 + i0.406$	$0.153 + i0.397$
	0.04	$0.494 + i0.334$	$0.334 + i0.493$

Как видно из (17), при $\epsilon_s = \epsilon_p$ получаем $\epsilon_\infty = \epsilon_p = \epsilon_s$. Соотношения (12) или (13) могут быть использованы для определения вида функции $\Delta\epsilon(x)$ из интегральных преобразований (9). Однако практически решить эту задачу нельзя без привлечения дополнительных сведений о $\Delta\epsilon(x)$. Задача упростится, если задать вероятный вид функции $\Delta\epsilon(x)$, которая

содержит несколько неизвестных параметров. Для процессов, связанных с диффузией, типичной является экспоненциальный вид $\Delta\epsilon(x) = \Delta\epsilon_0 \exp(-2qx)$, где $\Delta\epsilon_0 = \Delta\epsilon'_0 + i\Delta\epsilon''_0$, а q — фактор затухания, определяющий толщину ПС. Если известно значение ϵ_∞ , то из трех измерений R определяются $\Delta\epsilon_0$ и q . Наличие неоднородного поглощающего ПС на границе раздела сред приводит к различным значениям ϵ_p и ϵ_s , хотя отражающая среда изотропна. Такой результат, вытекающий из феноменологиче-

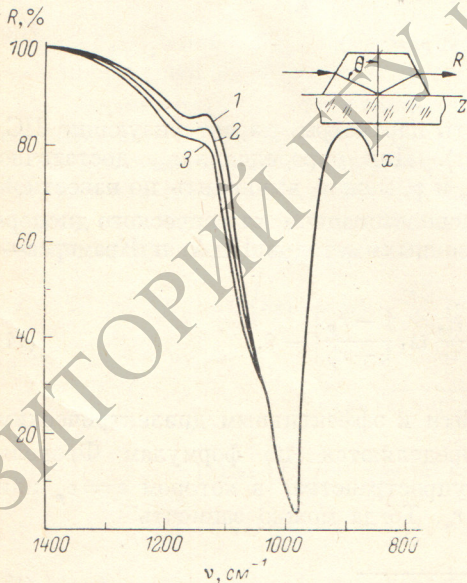


Рис. 1. Спектры НПВО полированного стекла КУ-1 в окрестности основной ИК полосы с различными $d_{0л}$; 1 — 200, 2 — 400 и 3 — 2200 Å.

ского подхода, позволяет предполагать неодинаковую глубину проникновения компонент поляризованного света в неоднородную поглощающую среду. Хотя подобные предположения и высказывались [5], о прямой экспериментальной проверке этого факта нам не известно. Результаты расчетов по формулам (12) и (13), иллюстрирующие роль ПС, представлены в табл. 1.

Экспериментальные результаты

Спектры внешнего (ВО) и внутреннего (НПВО) отражения стекла КУ-1 в ИК области получены с помощью приставок на спектрофотометре PE-580 с ЭВМ «Interdate». Использован элемент НПВО, приготовленный из ЛХС

($\theta=73^\circ$, $n=2.37$). Пластины ($20 \times 20 \times 5$ мм) из стекла КУ-1 полировались по стандартной технологии. Из эллипсометрических измерений в видимой области спектра ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) определялись значения показателя преломления $n_{\text{эл}}$ и толщина $d_{\text{эл}}$ ПС. Для ИК области на рис. 1 представлены спектры НПВО стекла КУ-1, полученные в окрестности полосы Si—O связи. Видно, что спектры полированных поверхностей с разными $d_{\text{эл}}$ заметно отличаются. Для того чтобы выяснить характер изменения ε от $d_{\text{эл}}$, была произведена обработка спектров НПВО по методу Крамерса—Кронига (без учета ПС). Спектральная зависимость мнимой составляющей $\text{Im} \sqrt{\varepsilon} = \kappa$ (коэффициент поглощения) представлена на рис. 2. Положение максимума κ с увеличением толщины ПС смещается в высо-

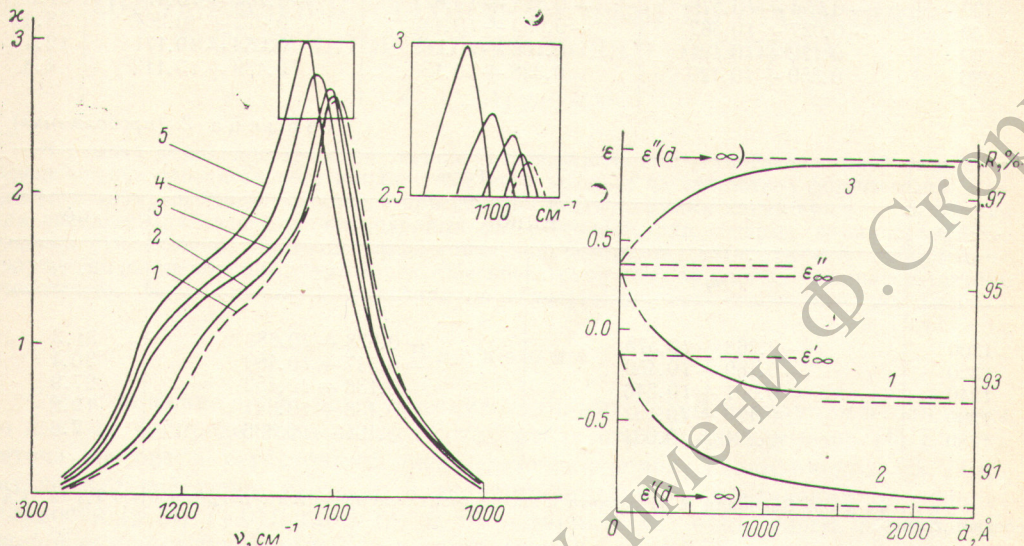


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения κ для образцов стекла КУ-1 в окрестности основной ИК полосы.

1 — данные [11], 2 — скол; 3, 4 и 5 — образцы с $d_{\text{эл}}=200, 400$ и 2200 \AA , соответственно. Условия эксперимента: 1 — внешнее отражение; 2 — 5 — НПВО.

Рис. 3. Схема экстраполяции экспериментальных значений коэффициента отражения и диэлектрической проницаемости к $d_{\text{эл}} \rightarrow 0$ и $d_{\text{эл}} \rightarrow \infty$; $\nu=1250 \text{ см}^{-1}$; 1 — R , 2 — ε' и 3 — ε'' .

кочастотную область спектра. Одновременно наблюдается увеличение значения κ в максимуме.

Для образца с $d_{\text{эл}}=200 \text{ \AA}$ в окрестности 1250 см^{-1} выполнена обработка данных по предложенной методике, что позволило исключить влияние ПС и получить значения ε_{∞} , табл. 2. Надежность полученных данных ε_{∞} подтверждается независимыми измерениями $\varepsilon_{\text{склод}}$, полученными из спектра ВО скола методом Крамерса—Кронига.

Для определения характеристик ПС необходимо провести дополнительные измерения R для отличных значений n_1 или θ . Однако возможен и другой путь, основанный на экстраполяции экспериментальных значений ε к $d_{\text{эл}} \rightarrow 0$ и $d_{\text{эл}} \rightarrow \infty$, что позволяет независимым путем определить ε_{∞} и получить искомое значение $\Delta\varepsilon_0$ соответственно, рис. 3. Аналогичный путь в применении к величине R после обработки спектра по Крамерсу—Кронигу дает еще один способ получения ε_{∞} и $\Delta\varepsilon_0$. Найденные таким способом значения $\Delta\varepsilon_0$ приведены в табл. 2; рассчитанные значения $d_{\text{ПС}}$ на основе табличных ε_{∞} и $\Delta\varepsilon_0$ оказались близкими к значениям $d_{\text{эл}}$. В табл. 2, в сравнении с экспериментом приведены значения R для ВО ($\theta=10^\circ$), найденные расчетом из табличных значений ε_{∞} и $\Delta\varepsilon_0$.

Таким образом, предложенная методика позволяет, используя спектры НПВО, осуществить переход от усредненных эффективных значений $\varepsilon_{s,p}$, которые наблюдаются при традиционных методах обработки спектров (если не учитывать влияние ПС), к действительным параметрам ε_{∞} и $\Delta\varepsilon_0$, характеризую-

Таблица 2

Результаты расчета из спектров НПВО ϵ_{∞} , $\Delta\epsilon_0$ и R стекла КУ-1 по градиентной модели ПС в сравнении с экспериментальными величинами ϵ_s , ϵ_p и R

ν , см^{-1}	Эксперимент			
	НПВО			ВО
	ϵ_s	ϵ_p	$\epsilon_{\text{скол}}$	R , %
1200	$-0.400 + i0.762$	$-0.499 + i0.835$	$-0.404 + i0.626$	34.0
1220	$-0.254 + i0.579$	$-0.314 + i0.621$	$-0.204 + i0.474$	31.0
1240	$-0.027 + i0.362$	$-0.099 + i0.443$	$0.022 + i0.267$	28.6
1260	$0.172 + i0.194$	$0.106 + i0.262$	$0.253 + i0.171$	19.4
1280	$0.350 + i0.120$	$0.328 + i0.133$	$0.439 + i0.113$	6.8

Таблица 2 (продолжение)

ν , см^{-1}	Расчет		
	НПВО		ВО
	ϵ_{∞}	$\Delta\epsilon_0$	R , %
1200	$-0.268 + i0.575$	$-0.528 + i0.688$	31.3
1220	$-0.169 + i0.450$	$-0.347 + i0.480$	30.4
1240	$-0.001 + i0.246$	$-0.136 + i0.452$	27.9
1260	$0.136 + i0.102$	$0.138 + i0.341$	19.8
1280	$0.321 + i0.034$	$0.101 + i0.336$	7.6

Примечание. Значения R из расчета и эксперимента оцениваются с погрешностью 3% и 1% соответственно.

щим свойства вещества в объеме и ПС соответственно. Используя методы НПВО, можно получить детальную информацию о физико-химическом строении ПС. В заключение авторы выражают благодарность В. И. Пшеницыну за аттестацию образцов и Н. М. Гошштейну за представленную возможность использования программы вычислений по методу Крамерса—Кронига.

Литература

- [1] В. М. Золотарёв, В. И. Лыгин, Б. Н. Тарасевич. Успехи химии, 50, 24, 1980.
- [2] E. Passigla, R. Stromberg. J. Nat. Bur. Stand. A., 68, 601, 1964.
- [3] T. Hirschfeld. Appl. Spectr., 31, 289, 1977.
- [4] Н. Н. Розанов, В. М. Золотарёв. Опт. и спектр., 49, 925, 1980.
- [5] С. С. Гусев, Н. И. Стаськов, В. В. Филиппов. Опт. и спектр., 49, 117, 1980.
- [6] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. «Наука», М., 1970.
- [7] Л. М. Бреховских. Волны в слоистых средах. «Наука», М., 1973.
- [8] Л. И. Альперович. Метод дисперсионных соотношений и его применение для определения оптических характеристик. «Ирфон», Душанбе, 1973.
- [9] D. W. Berreman, F. G. Untewald. Phys. Rev., 174, 791, 1968.
- [10] М. В. Белоусов, Д. Е. Погарев. Опт. и спектр., 38, 1018, 1975.
- [11] В. М. Золотарёв. Опт. и спектр., 29, 66, 1970.

Поступило в Редакцию 29 июня 1981 г.