

Исследование кристаллов в средней и длинноволновой ИК-области методом спектроскопии поверхностных электромагнитных волн

© Е.В. Алиева, Г.Н. Жижин, Л.А. Кузик, В.А. Яковлев

Институт спектроскопии Российской академии наук,
142092 Троицк, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 23 июля 1997 г.)

Впервые поверхностные электромагнитные волны (ПЭВ) были возбуждены в области остаточных лучей на двуосном кристалле KTiOPO_4 (КТР) с использованием перестраиваемого по частоте CO -лазера в $10 \mu\text{m}$ -области и на кристаллах CaF_2 , BaF_2 , MgO (кубические кристаллы), LiNbO_3 (одноосный кристалл) в дальней ИК-области с помощью лазера на свободных электронах. Интерференционным методом фазовой спектроскопии ПЭВ были получены параметры распространения ПЭВ на исследованных кристаллах, продемонстрирована возможность определения комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов в области существования ПЭВ по параметрам их распространения.

При спектральном исследовании тонких пленок на поверхности кристаллов необходимо знать оптические постоянные подложки в области исследования. Обычно для этого используют спектры отражения с последующей обработкой их дисперсионным анализом (ДА) [1] или методом Крамерса–Кронига (КК) [1]. Однако в области "остаточных лучей" не обеспечивается нужная точность, так как при расчете методом ДА зачастую невозможно подогнать расчетный и экспериментальный спектры из-за ангармонизма в области полос поглощения, а диэлектрическая проницаемость, рассчитанная методом КК, зависит от экстраполяции за пределы измеренного спектра и чувствительна к точности измерения абсолютного значения коэффициента отражения, особенно в областях с малым коэффициентом отражения. Перечисленных сложностей можно избежать, используя фазочувствительные методы измерения отражения, например ИК-эллипсометрию [2] и дисперсионную Фурье-спектроскопию [3]. В настоящей работе мы использовали другой фазочувствительный метод определения оптических постоянных кристаллов — метод фазовой спектроскопии поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ), который позволяет однозначно рассчитывать комплексную диэлектрическую проницаемость по параметрам распространения ПЭВ. Более того, наличие тонкой (порядка нескольких нанометров) диэлектрической пленки на поверхности кристалла, практически не изменяющей спектр отражения кристалла (в пределах точности измерения), приводит к заметному изменению параметров распространения ПЭВ по кристаллу с пленкой, что позволяет определить диэлектрическую проницаемость не только массивного кристалла, но и тонкой пленки [4].

ПЭВ является TM -модой и существует на границе сред, одна из которых является поверхностно-активной, а именно действительные части диэлектрической проницаемости ϵ граничащих сред должны иметь противоположные знаки [5]. Электрическое поле ПЭВ максимально на границе раздела, что обеспечивает высо-

кую чувствительность ПЭВ к состоянию поверхности и к тонким пленкам. Волновой вектор ПЭВ больше волнового вектора объемной волны, что приводит к тому, что ПЭВ является нерадиационной модой. Для преобразования объемной волны в ПЭВ и обратно необходимо устройство, обеспечивающее осогласование волновых векторов, например призма, дифракционная решетка, импедансная ступенька и т.д. Метод спектроскопии ПЭВ позволяет непосредственно определять на данной частоте как мнимую, так и действительную части диэлектрической проницаемости среды, вдоль которой распространяется ПЭВ. Это с успехом было использовано при определении оптических постоянных металлов [6], для которых условия существования ПЭВ выполняются во всей ИК-области вплоть до видимой. На поверхности кристаллов диэлектриков ПЭВ существует только в узких областях спектра, соответствующих полосам "остаточных лучей", в которых кристаллы являются "поверхностно-активными" ($\text{Re } \epsilon < 0$). Сложность измерений методом спектроскопии ПЭВ на кристаллах заключается в том, что коэффициент затухания ПЭВ на кристаллах на несколько порядков больше, чем на металлах, что приводит к миниатюризации эксперимента. Ранее были измерены параметры распространения ПЭВ и определена диэлектрическая проницаемость кристаллического кварца [7] и хлората натрия [8] в области частот перестройки CO_2 -лазера вблизи 1000 cm^{-1} . В [9] сообщалось о распространении ПЭВ по SrTiO_3 на частотах генерации лазера на парах метанола на отдельных частотах вблизи 100 cm^{-1} .

В представленной работе метод спектроскопии ПЭВ был использован для целого ряда кристаллов, имеющих широкое применение в различных областях оптики и электроники. Наряду с CO_2 -лазером для исследований был использован лазер на свободных электронах FELIX, непрерывно перестраиваемый в диапазоне $100\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$, обеспечивший возможность исследований в широкой области частот ИК-диапазона, включая длинноволновую область, ранее практически недоступную.

1. Эксперимент

Оптическая схема, используемая в фазовой спектроскопии ПЭВ, представлена на рис. 1. Излучение лазера с фиксированной частотой фокусировалось параболическим зеркалом на щель, образованную металлическим экраном и поверхностью образца, и дифрагировало на ней. Часть излучения после дифракции на щели приобретала волновой вектор, равный волновому вектору поверхностной волны. Она преобразовывалась в ПЭВ, распространяющуюся вдоль поверхности исследуемого образца до края, на котором ПЭВ, срываясь, вновь превращалась в объемную волну. Распределение поля на некотором расстоянии от образца, полученное в результате интерференции этих двух объемных волн, регистрировалось либо приемником, перемещавшимся вдоль оси Z, либо линейкой пирозлектрических детекторов, ориентированной вдоль оси Z (256 элементов, расположенных на отрезке длиной 25.4 mm). Развертка интерференционной картины ПЭВ по координате Z считывалась с детекторов линейки по очереди и передавалась на цифровой осциллограф для записи в файл данных.

Интерференционная картина ПЭВ содержит информацию о фазе и амплитуде ПЭВ на краю исследуемого образца. Координаты экстремумов z_m описываются формулой

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(n_{\text{eff}})a + (b^2 + z_m^2)^{1/2} - [(a+b)^2 + z_m^2]^{1/2} \\ = (m + \Delta m)/2\nu, \end{aligned} \tag{1}$$

где ν — частота излучения лазера, n_{eff} — эффективный показатель преломления ПЭВ, a — расстояние от возбуждающей ПЭВ щели до края образца, b — минимальное расстояние от края образца до приемника или линейки детекторов, m — номер экстремума (четный для максимумов, нечетный для минимумов), Δm — дополнительная фаза ПЭВ, зависящая от свойств поверхности. Ее можно считать постоянной при неизменной величине щели в некотором диапазоне изменений величины a и частоты ν .

По положениям экстремумов для нескольких расстояний a из формулы (1) определяется абсолютное значение

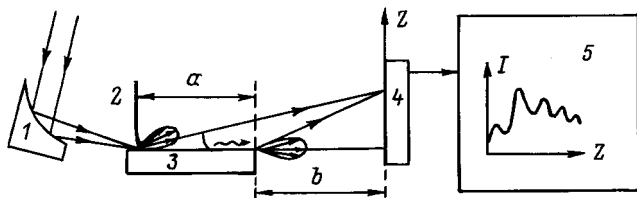


Рис. 1. Оптическая схема эксперимента по фазовой спектроскопии ПЭВ. 1 — параболическое зеркало, 2 — металлический экран, 3 — исследуемый образец, 4 — приемник ИК-излучения или линейка пирозлектрических детекторов, 5 — цифровой осциллограф.

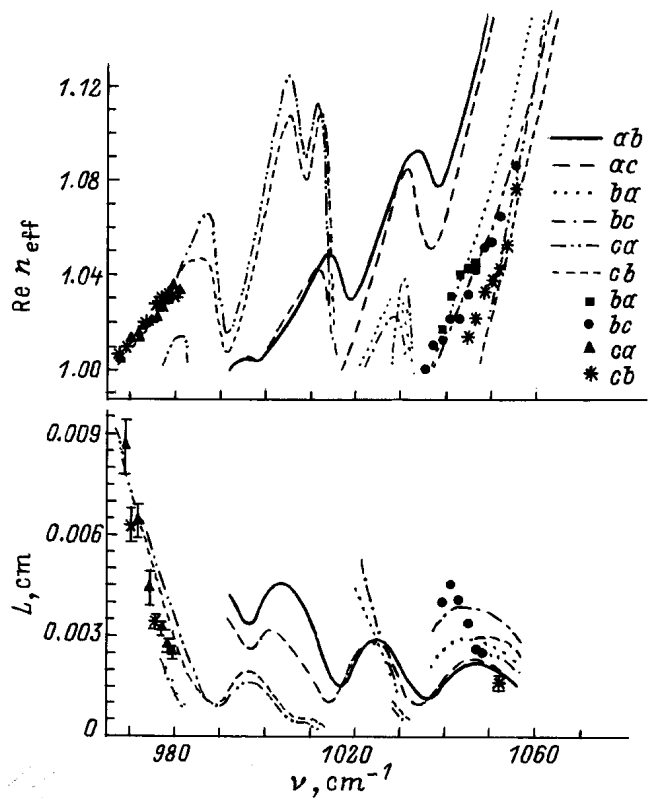


Рис. 2. Частотные зависимости параметров распространения ПЭВ по кристаллу КТР для различных направлений распространения.

действительной части эффективного показателя преломления поверхностной электромагнитной волны $\operatorname{Re} n_{\text{eff}}$ для заданной частоты [10]. Для того чтобы ускорить исследование частотной зависимости дисперсии ПЭВ, можно зафиксировать все геометрические параметры, входящие в (1), и регистрировать относительное изменение интерференционной картины, сканируя частоту лазера. После обработки полученной таким образом серии интерферограмм рассчитываются относительные значения $\operatorname{Re} n_{\text{eff}}$ (дисперсия ПЭВ) [8].

По модуляции интерференционной картины можно оценить поглощение ПЭВ, рассчитав длину пробега ПЭВ L (расстояние, на котором интенсивность ПЭВ уменьшается в e раз), используя формулу [11]

$$a/L = 2 \ln \left[\left(\sqrt{I_{\max}} - \sqrt{I_{\min}} \right) / \left(\sqrt{I_{\max}} + \sqrt{I_{\min}} \right) \right] + A, \tag{2}$$

где I_{\max} и I_{\min} — значения огибающих интерферограмм по максимумам и по минимумам соответственно, взятые при определенной координате z , A — константа, зависящая от эффективности возбуждения ПЭВ.

Поскольку коэффициент преобразования объемной волны в ПЭВ мал, в спектроскопии ПЭВ желательно применять когерентные коллимированные высокоинтенсивные источники излучения — лазеры. В данной работе для исследования распространения ПЭВ по кристаллу

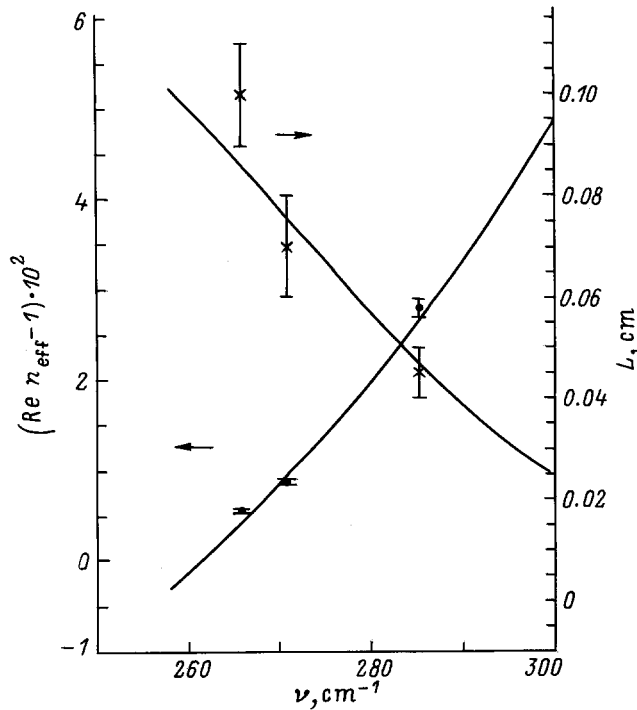


Рис. 3. Частотные зависимости параметров распространения ПЭВ по кристаллу CaF₂.

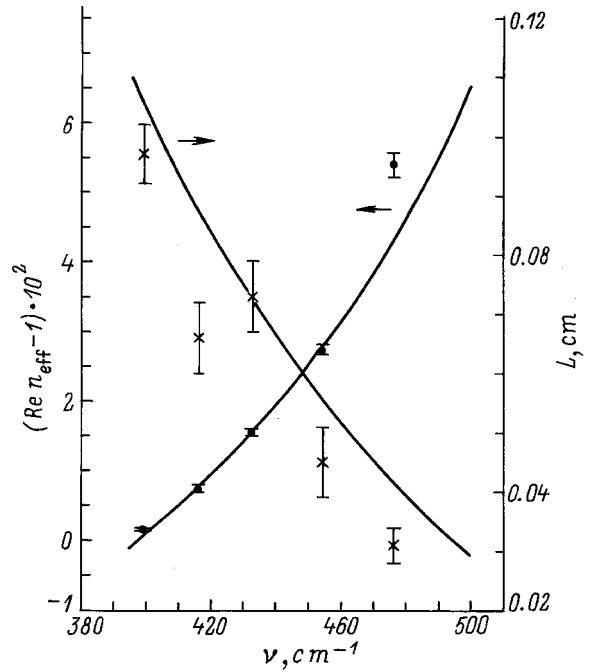


Рис. 4. Частотные зависимости параметров распространения ПЭВ по кристаллу MgO.

КТiOPO₄ (КТР) использовался перестраиваемый по частоте CO₂-лазер (930–1080 cm⁻¹). Однако у большого числа кристаллов полосы поглощения находятся в области частот ниже 900 cm⁻¹, и эти кристаллы стали доступными для исследований с применением ПЭВ только с появлением лазеров на свободных электронах, существенно расширивших возможности исследований методом спектроскопии ПЭВ [12]. Так, при изучении распространения ПЭВ по кристаллам CaF₂, BaF₂, MgO, LiNbO₃ в дальней ИК-области использовался уникальный по своим характеристикам импульсный лазер на свободных электронах FELIX (Нидерланды) [13].

2. Результаты

На рис. 2 представлены графики частотных зависимостей величин $\Delta n = (\text{Re } n_{\text{eff}} - 1)$ и L для двухосного кристалла КТР для нескольких направлений распространения ПЭВ. Буквы у кривых определяют направление распространения ПЭВ относительно осей a, b, c кристалла КТР: первая буква — ось, вдоль которой распространяется ПЭВ, вторая — ось, перпендикулярная поверхности кристалла. Точками представлены значения параметров ПЭВ (дисперсии ПЭВ и длины пробега), полученные по интерференционным распределениям, линиями — расчет параметров ПЭВ по диэлектрической проницаемости ϵ кристалла, вычисленной с использованием комбинации метода ДА и анализа методом КК спек-

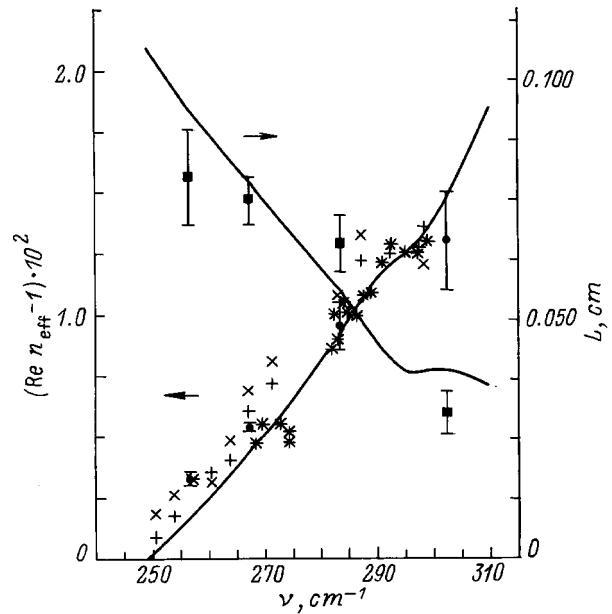


Рис. 5. Частотные зависимости параметров распространения ПЭВ вдоль оси кристалла LiNbO₃. Разные обозначения экспериментальных точек относятся к различным сериям относительных измерений дисперсии ПЭВ. Темные кружки и квадраты соответствуют абсолютным значениям параметров распространения ПЭВ.

тра отражения. На рис. 3–5 представлены рассчитанные методом ДА и экспериментальные значения параметров ПЭВ для кристаллов CaF₂, MgO (кубические кристаллы)

Таблица 1. Параметры распространения ПЭВ по кристаллам

Кристалл и ориентация	Диапазон частот ν , cm^{-1}	Действительная часть эффективного показателя преломления ПЭВ n_{eff}	Длина пробега ПЭВ L , mm
BaF ₂	186–193	1.002–1.0096	1.1–0.9
CaF ₂	265–293	1.0056–1.042	1.0–0.4
MgO	399–476	1.0016–1.054	0.97–0.31
LiNbO ₃ , ПЭВ перпендикулярна оси кристалла	263–281 175–180	1.0046–1.016 1.012–1.0186	0.6–0.2 0.8–0.38
LiNbO ₃ , ПЭВ параллельна оси кристалла	256–302	1.0033–1.013	0.8–0.3
КТР (<i>ba</i>)	1039.4–1046.8	1.017–1.045	
КТР (<i>bc</i>)	1035.5–1055.6	1.0006–1.086	0.04–0.025
КТР (<i>ca</i>)	967.7–981.0	1.005–1.033	00.86 (969 cm^{-1})–0.025 (980 cm^{-1})
КТР (<i>cb</i>)	967.7–979.7	1.002–1.027	0.063 (970.5 cm^{-1})–0.034 (976 cm^{-1})
КТР (<i>cb</i>)	1045–1055.6	1.014–1.077	0.016 (1052 cm^{-1})

Таблица 2. Сравнение значений комплексных диэлектрических проницаемостей ϵ и коэффициентов отражения R (*s*-поляризованное излучение, угол падения 10°), рассчитанных по параметрам распространения ПЭВ и дисперсионным анализом (ДА) спектра отражения для кристалла MgO

ν , cm^{-1}	ПЭВ					ДА			R_{exp}
	n'_{eff}	L , μm	ϵ'	ϵ''	R_{calc}	ϵ'	ϵ''	R_{calc}	
416.15	1.00705 ± 0.00005	660 ± 60	–62 ± 2	25 ± 2	91.2 ± 0.9	–61.4	17.4	93.5	92.6
432.9	1.0155 ± 0.0003	730 ± 60	–32.2 ± 0.7	5.1 ± 0.5	94.9 ± 0.4	–31.9	5.1	94.8	94.2
454.5	1.0274 ± 0.0004	450 ± 30	–18.6 ± 0.3	2.5 ± 0.3	94.3 ± 0.4	–18.4	2.0	95.4	95.7
476.19	1.054 ± 0.002	310 ± 30	–9.9 ± 0.4	0.9 ± 0.2	94.9 ± 0.6	–12.2	1.06	95.6	95.4

и LiNbO₃ (одноосный кристалл) при распространении ПЭВ вдоль оси кристалла. Представленные на рис. 3–5 данные показывают хорошее согласие результатов расчета параметров распространения ПЭВ с экспериментальными данными. В табл. 1 сведены экспериментальные характеристики ПЭВ для всех исследованных нами кристаллов: спектральные области, диапазоны изменения длин пробега и дисперсии поверхностных волн. По параметрам распространения ПЭВ можно рассчитать комплексную диэлектрическую проницаемость кристалла ϵ в области существования ПЭВ. В табл. 2 приведены мнимая и действительная части ϵ для кристалла MgO, рассчитанные из экспериментальных параметров распространения ПЭВ Δn и L , а также вычисленный по ним коэффициент отражения на некоторых частотах. Здесь же для сравнения приведены данные дисперсионного анализа спектра отражения кристалла MgO и экспериментально измеренный коэффициент отражения. Все представленные данные хорошо согласуются друг с другом.

Проведенные исследования продемонстрировали возможность использования спектроскопии ПЭВ для определения оптических постоянных кристаллов в области "остаточных лучей".

Авторы признательны Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM) (Нидерланды) за предоставленную возможность использовать для исследований лазер на свободных электронах FELIX и персоналу FELIX за содействие и помощь, особенно, А.Ф.Г. ван дер Мееру.

Измерения спектров отражения и расчет по ним оптических постоянных кристаллов были выполнены в сотрудничестве с Дж. Маттеи (IMAI, CNR, Italy), чья работа была поддержана грантом НАТО (NATO Guest Fellowships, Programme 1995 N 005335). Исследования распространения ПЭВ по кристаллам были частично профинансированы Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 95-02-04194, 95-02-04195).

Список литературы

- [1] G. Andermann, L.R. Brantley. *J. Phys. Chem. Sol.* **34**, 661 (1973).
- [2] A. Roseler, E.H. Korte. *J. Mod. Struct.* **349**, 321 1995.
- [3] J.R. Birch, T.J. Parker. *Infrared J. Millimeter Waves* **2**, 137 (1979).
- [4] Е.В. Алиева, Л.А. Кузик, Ф.А. Пудонин, В.А. Яковлев. *ФТТ* **32**, 12, 3550 (1990).
- [5] Поверхностные поляритоны / Под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. Наука, М. (1985). 525 с.
- [6] V.I. Silin, S.A. Voronov, V.A. Yakovlev, G.N. Zhizhin. *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **10**, 1, 101 (1989).
- [7] Е.В. Алиева, Л.А. Кузик, Ф.А. Пудонин, В.А. Яковлев. *ФТТ* **34**, 10, 3233 (1992).
- [8] E.V. Aliev, L.A. Kuzik, V.A. Yakovlev, G. Mattei, M. Paganone. *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **64/65**, 733 (1993).
- [9] R. Miller, D.L. Begley, G.A. Ward, R.W. Alexander, R.J. Bell. *Surf. Sci.* **71**, 491 (1978).
- [10] A.F. Goncharov, G.N. Zhizhin, S.A. Kiselev, L.A. Kuzik, V.A. Yakovlev. *Phys. Lett.* **A133**, 3, 163 (1988).
- [11] С.А. Воронов, Г.Н. Жижин, С.А. Киселев, Л.А. Кузик, В.А. Яковлев. *Компьютер. опт.*, 4, 66 (1989).
- [12] V.A. Yakovlev, G.N. Zhizhin, E.V. Alieva, L.A. Kuzik, A.F.G. van der Meer, M.J. van der Wiel. *Laser Phys.* **7**, 1, 239 (1997).
- [13] D. Oepts, A.F.G. van der Meer, P.W. van Amersford. *Infrared Phys. Technol.* **36**, 297 (1995).