

半连续 Ag膜的分形结构与光学性质^{*}

林光明 李家麟 何广平

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 用真空蒸镀法在 KBr晶体上制备半连续 Ag膜,膜的复盖率由 0.3至 0.8. 由电镜观察膜的形貌随复盖率 p 的变化: 当 p 很小或很大时为均匀膜;当 p 接近临界阈值 p_c 时为不均匀膜. 测定了膜的形貌参数随 p 的变化. 及试样在 2.5~12.5 μm 波段的透射光谱. 当 $p < p_c$ 时,透射率随波长增加而增大;当 $p > p_c$ 时,透射率则随波长增加而下降. 当 $p \sim p_c$ 时,透射率与波长无关,即出现光学逾渗效应. 最后,讨论了沉积与凝聚对膜几何参数的影响.

关键词 半连续金属膜,逾渗,分形,光学性质,标度律

分类号 O 484.4

半连续金属膜的光学性质随复盖率或厚度有很大变化. 当表面复盖率 p 很小或很大时,表现为绝缘的或导电的均匀膜,在可见光及近红外区出现反常吸收峰,同时其红外反射率、透射率均随波长而改变^[1]. 均匀膜的光学性质已由有效介质理论 (EMT)成功解释与描述. 当复盖率接近发生金属—绝缘转变的临界值 p_c 时,则表现为不均匀的逾渗膜,其光学性质与 EMT 预期差别很大. 实验曾测定了逾渗膜在颇宽的红外波段的光学性质^[2~4],其主要特征是在 p_c 附近无论反射率或透射率均不随波长变化,并与 p 有近似的线性关系;以及出现 40% 的吸收.

近年来对关于逾渗膜的研究进展主要有:① Yagil 提出的标度理论与 Robin 提出的微结构理论^[2,5],指出逾渗膜具有标度不变性质和自相似性. ② Voss 对半连续 Au 膜进行分形结构研究^[6],指出几何结构参数对光学性质的重要性. 毫无疑问,膜的光学性质与其形貌性质的关系仍然是十分吸引的研究内容,而分形理论则提供了研究无规图形的有效方法. 我们将测定半连续逾渗膜的拓扑参数包括平均集团大小 S_{AV} , 相干长度 a 和分形维数 D_f , 发现 D_f 在接近逾渗阈值时有特殊的性质. 在此基础上,分析在逾渗区膜的分形结构与光学性质关系. 此外,特别强调扩散与凝聚对实际半连续膜生长与几何结构的重要性.

1 实 验

不同表面复盖率 p 的半连续 Ag 膜试样由真空蒸镀方法制备. 基片材料是仔细抛光、清洗的 KBr 单晶片,蒸发时基片温度为室温,蒸发速率约为 0.5 nm/s. 蒸镀时将镀有碳膜

^{*} 广东省自然科学基金 (950010)资助项目

收稿日期: 1996-03-13 林光明,男,59岁,教授

的小铜网放在基片附近,供透射电镜 (TEM)观察使用.当 p 很小时,Ag膜由大致均匀的圆形小岛构成,随着 p 的增大逐渐发展为长形的小岛(图 1(b,c)),逾渗图形(图 1(d))及由空白区填充的连续膜(图 1(e,f)).

采用图象分析仪测定不同 p 时膜的几何参数 p , S_{AV} , a 和 D_f . 首先确定 TEM 照片中每个 Ag 集团的最大回旋半径 R_i 及所占的面积 S_i ,则相应参数可由下式计算^[7]:

$$p=\sum_i S_i / S_t, \quad S_{AV}=\sum_i S_i^2 / \sum_i S_i,$$
$$a^2=2\sum_i R_i^2 S_i^2 / (\sum_i S_i^2), \quad D_f \sim \ln S_i / \ln R_i \quad (1)$$

其中, S_t 为总的回旋面积, D_f 则是由最小二乘法确定的 $\ln S_i - \ln R_i$ 关系的斜率.

采用 170 SX 型富里叶变换红外光谱仪测定试样在 2.5~ 12.5 μm 波段的透射率.测量时采用单光束法,为保证二次测量时光源强度相同,可用同一空白基片校准.

2 结果和讨论

2.1 几何形貌与参数

图 1 是 p 由 0.3~ 0.8 范围 6 个试样膜的 TEM 照片.随着 p 的增大,膜的形貌由最初均匀分布的金属小岛(集团)逐渐长大凝聚成高度不规则的金属集团,迷宫式的分形结构,最后形成均匀的导电金属膜.表 1 给出 6 个试样膜的几何形貌参数.由于 S_{AV} 及 a 随 p 的增大而发散,因此试样 e、f 的 S_{AV} 及 a 值是对膜的空白区域测量计算的.



图 1 半连续 Ag 膜的形貌,黑色区是 Ag 复盖部分,复盖率 p (%) 分别为 (a) 33.6, (b) 40.5, (c) 50.8, (d) 58.1, (e) 73.8, (f) 78.3

Fig. 1 Morphologies of semicontinuous silver films, dark area is covered by silver

表 1 半连续 Ag 膜的几何形貌参数

Tab. 1 Morphological parameters of semicontinuous silver films

试样	a	b	c	d	e	f
$p / (\%)$	33.6	40.5	50.8	58.1	73.8	78.3
S_{AV} / nm^2	939	5 607	1.65×10^4	2.73×10^4	1.04×10^4	2 206
a / nm	46.3	172	228	380	220	109
D_f	—	1.25	1.54	1.62	1.78	1.91

为了清楚显示几何形貌参数随 p 的变化,图 2 给出 a , D_f 随 p 的变化曲线.可见, a 从两个不同方向趋向发散,即趋向逾渗阈值,该逾渗阈值在 $p = 0.6 \sim 0.7$ 之间.特别值得注意,在逾渗阈值范围, a 值发散区域内, D_f 值大体保持稳定,而在逾渗值二边, D_f 与 p 大致成线性变化关系.如果取 $p_c = 0.65 \pm 0.05$,则相应的 $D_f = 1.68 \pm 0.02$,与由 Swiss-Cheese 模型预期的 $p_c = 0.676$,及 DLA(扩散置限凝聚)模型预期的 $D_f = 1.71$ 接近. $D_f - p$ 曲线在逾渗阈值附近出现转折是有意义的实验结果,它表征了在逾渗区迷宫式结构的几何特征.

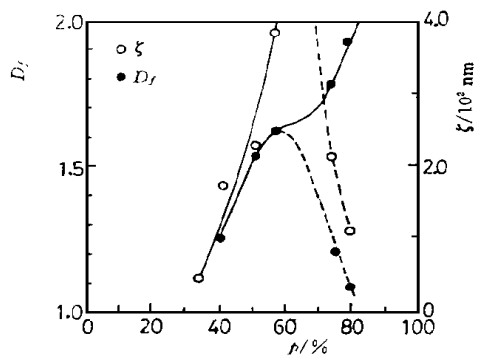


图 2 半连续 Ag 膜相干长度 ζ 和分形维数 D_f 随 p 的变化 . (其中虚线是对空白区测定)

Fig. 2 Coherent length (ζ) and fractal dimension (D_f) of semicontinuous silver films versus coverage (p)

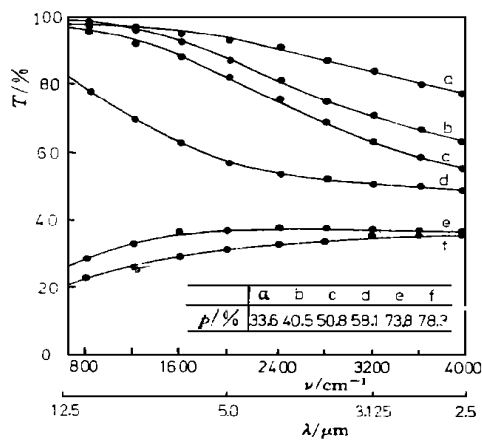


图 3 不同复盖率 p , 半连续 Ag/KBr 膜在 2.5~12.5 μ m 波段的透射光谱

Fig. 3 Transmittance of semicontinuous Ag/KBr films over a wavelength range of 2.5 to 12.5 μ m for different coverage

2.2 光学性质

图 3 是试样在中红外波段 ($\lambda = 2.5 \sim 12.5 \mu\text{m}$) 的透射光谱 . 当 p 值较低时 , 透射率 T 随 λ 增大而增大 , 表现为均匀的绝缘膜性质 ; 而当 p 值较大时 , T 则随 λ 的增大而减小 , 表现为均匀的导电膜 . 可以预期 , 当 p 值在某一临界数值时 (例如试样 d 与 e 之间) T 将与 λ 无关 , 即出现光学逾渗效应 . 为了获得光学逾渗时的临界复盖率 p_c^0 , 作出不同 λ 下 T 随 p 的变化曲线 (图 4) . 不同波长的 $T-p$ 曲线的交汇点相应于逾渗效应的位置 , 考虑到发生光学逾渗时 $T = 0.4$ 的结果 , 由此求得 $p_c^0 \approx 0.72$, $D_f = 1.70$. 不同波长的 $T-p$ 曲线交汇点较为分散 , 说明由于标度效应引起 p_c^0 的涨落 , 也与图 2 中 D_f-f 曲线转折区有一定宽度相对应 .

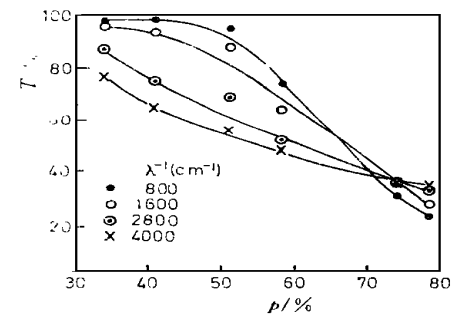


图 4 不同波长下半连续 Ag/KBr 膜的透射率 T 与复盖率 p 的关系

Fig. 4 Relationship between transmittance (T) and coverage (p) for different wave length

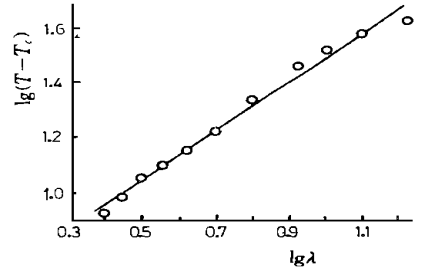


图 5 半连续 Ag/KBr 膜 ($T - T_c$) 与 λ 的双对数图

Fig. 5 Loglog plot of ($T - T_c$) of semicontinuous Ag/KBr films against λ

2.3 临界指数

逾渗效应的一个重要参数是临界指数 ν , 定义为相干长度 Y 在阈值附近按幂次律发散的负指数

$$Y \propto |p - p_c|^{-\nu} \quad (2)$$

对于标准逾渗系统, $\nu = 4/3$.

由半连续金属膜光学性质的标度理论和实空间重正化方法, Yagil (1988) 给出总透射率 T 的表达式:

$$T(\lambda) = T_c(\lambda) + (\lambda / 2a)^{1/\nu} (p - p_c) (T_l - T_m) \quad (3)$$

其中 a 为基础点阵常数, T_c 为 $p = p_c$ 时的透射率, T_l 和 T_m 分别为重正化标度时绝缘区与导电区的透射率; T_l 和 T_m 为与波长无关的常数, 因此 $1/\nu$ 就是 $\log(T - T_c) - \ln \lambda$ 的斜率. 图 5 给出 $\log(T - T_c) - \ln \lambda$ 关系, 由最小二乘法得 $1/\nu = 0.876$, 即 $\nu = 1.14 \approx 4/3$. (3) 式还表明 T 与 p 之间有线性关系. 由图 4 可见这种线性关系是有一定条件, 即在接近逾渗阈值附近和波数较大的范围内存在.

2.4 分形参数和逾渗效应

当发生光学逾渗时, 入射的光波只“看见”尺寸大于 K^{-1} 的集团 ($K^{-1} = \lambda / 2a$, 是式 (3) 中绝缘区或导电区的特征长度). 可见在逾渗区相关的几何参数包括相干长度 a , 样品尺寸和 K^{-1} . 由于自相似性是半连续金属膜在逾渗区的重要几何特征, 因而分形维数 D_f 是反映样品几何特征的适当参数. Robin 采用重正化方法, 推导出吸收系数 A_r 与 D_f 及 ν 之间的关系^[5]:

$$A_r \propto T |\lambda / 2a|^{2(D_f - 2) + (1/\nu)} \quad (4)$$

其中 T 是常数. 当发生逾渗时 $[2(D_f - 2) + (1/\nu)] \rightarrow 0$, 即 A_r 与波长无关. 对于实际的半连续 Ag/KBr, 在逾渗区内 D_f 相对稳定, $D_f = 1.65 \pm 0.05$ (见图 2), 如果取 $\nu = 4/3$, 则与 (4) 式确定的逾渗条件一致.

由真空蒸镀, 在非浸润的基片上沉积的半连续金属膜, 其形成过程包括开始时, 近似圆形金属团簇的生长与凝聚, 然后是形成拉长的金属团簇, 最后导致逾渗. 其生长机制包括由沉积控制的岛长大及由表面扩散控制的岛凝聚. 实验观察表明^[8], 在团簇达到某一临界直径之前, 相邻团簇之间的扩散凝聚 (岛凝聚) 是主要机制. 当团簇直径超过临界直径之后, 由于晶粒边界和衬底效应, 仅出现有限度的岛凝聚, 形成长拉的团簇结构. 随着岛凝聚机制减弱与停止, 岛长大机制则成为主要的生长机制. Jeffers 认为逾渗的 (或分形的) 迷宫式结构正是这两种机制竞争的结果^[8]. 因此图 2 表示的 $D_f - p$ 曲线在逾渗区的转折或 D_f 在逾渗区相对稳定可能是这种竞争结果的表现. 由表面扩散控制的岛凝聚速率与由沉积控制的岛长大速率互相竞争, 结果在逾渗阈值附近形成亚稳定的自相似结构.

3 结 论

本文研究了在 $(2.5 \sim 12.5 \mu\text{m})$ 红外波段半连续 Ag 膜的透射率与分形结构的关系. 其主要结果如下:

(1) 当复盖率 p 接近临界阈值 p_c 时, 发生光学逾渗效应, 透射率与波长无关. 在研究的波长范围内, 观察到临界阈值随波长的涨落, 这可能与标度效应有关.

(2) 在逾渗区, 膜的相干长度发散而膜的分形维数保持相对稳定.

(3)分形维数是描述半连续金属膜在逾渗区几何结构特征的适当参数 .

参 考 文 献

- 1 Cohen R W, Cody G D, Coutts G D, et al. Optical properties of granular silver and gold films. *Phys Rev*, 1973, B8 3689
- 2 Yagil Y, Deutscher G. Transmittance of thin metal films near the percolation threshold. *Thin Solid Films*, 1987, 152 465
- 3 Yagil Y, Gadenne P, Julien C, et al. Optical properties of thin semicontinuous gold films over a wavelength range of 2.5 to $500\mu\text{m}$. *Phys Rev*, 1992, B46 2503
- 4 Davis C A, McKenzie D R, Mcphedren R C. Optical properties and microstructure of thin silver films. *Opt Commun*, 1991, 85 70
- 5 Robin T, Souillard B. Long-wavelength behaviour of granular metal-insulator films the optical transition and the reflection properties. *Europhys Lett*, 1989, 8 753
- 6 Voss R F, Laibowitz R B, Alessandrini E I. Fractal (scaling) clusters in thin gold films near the percolation threshold. *Phys Rev Lett*, 1982, 49 1441
- 7 Feder J. *Fractals*. New York Plenum Press, 1988. 638
- 8 Jeffers G, Dubson M A, Duxbury P M. Island-to-percolation transition during growth of metal films. *J Appl Phys*, 1994, 75 5016

Fractal Structure and Optical Properties of Semicontinuous Silver Films

Lin Guangming Li Jialin He Guangping*

Abstract Semicontinuous nano-silver films, prepared by vacuum evaporation on substrate of KBr crystals, have been made with area coverage in the range 0.3~ 0.8. The morphology of films were found to change with coverage p . At small or large coverage range, homogeneous films were observed, but when the coverage approaches a critical value p_c ($p_c = 0.65$), the film was inhomogeneous. The topologic parameters of films such as mean size of cluster S_{AV} , correlation length a and fractal dimension D_f were measured. When the area coverage was close to p_c , S_{AV} and a rapidly diverged and a knee point appeared in the curve of D_f vs p . The transmittance of films in mid-infrared wave-band ($2.5\sim 12.5\mu\text{m}$) was measured. For homogeneous films, as wavelength increased, transmittance increased when $p < p_c$ but decreased when $p > p_c$. On the other hand, transmittance was wavelength independent for inhomogeneous films. The effects of deposition and coalescence on the percolation parameters of a real nano-metal film have been discussed.

Keywords semicontinuous metal film, percolation, fractal, optical property, scale law

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275