

贵金属 Ag 中光学和磁光性质的实验研究*

邓世虎 王松有 李 晶 刘 铸 陈岳立 杨月梅 陈良尧

(复旦大学光科学与工程系, 上海 200433)

刘 辉 张西祥

(香港科技大学物理系, 香港九龙清水湾)

DAVID LYNCH

(Department of Physics, Iowa State University, Ames, Iowa 50011, USA)

(1999 年 12 月 7 日收到, 2000 年 6 月 25 日收到修改稿)

用椭圆偏振光谱仪和磁光谱仪研究了热蒸发和溅射法制备的 Ag 膜的 optical 和磁光性质. 在 1.0T 的外磁场作用下, 贵金属 Ag 在 3.9 eV 附近具有可观的磁光效应. 分析发现主要来源于两个方面: 1) 自由电子在外磁场中回旋共振引起小的非对角元; 2) Ag 本身在 3.9 eV 附近的光学性质. 数值计算表明磁光克尔效应 θ_K 和 ϵ_K 的峰值随 ω_c 的增加而增大. 对磁光实验数据拟合的有效质量与光学的相应数值基本相符, 这为自由电子有效质量的测量提供了一种新方法.

关键词: 磁光效应, 贵金属 Ag, Drude 模型

PACC: 7865E, 7820D, 7820L

1 前 言

由磁性金属和非磁性贵金属组成的颗粒膜材料, 由于具有许多独特的性质和潜在的应用价值而引起人们的广泛兴趣. 实验发现由 Co-Ag 和 Fe-Ag^[1-4] 等元素组成的磁性颗粒膜结构, 不仅显示出较大的巨磁电阻效应, 而且也具有较强的磁光克尔效应. 在我们最近的研究中, 发现当 Co-Ag 和 Fe-Ag 等颗粒膜样品中磁性金属的组分较低时, 经 500°C 温度退火, 在 Ag 的等离子振荡吸收边也存在明显的磁光克尔增强效应^[3]. 已有的研究认为, 发生在磁性金属多层膜结构中的克尔增强效应, 是由非磁性层较小的光学常数引起^[5].

Ag 由于其特殊的光学性质而引起人们广泛的兴趣. 对金属 Ag 的光学性质实验和理论上的研究已有大量的报道^[6-9], 包括光学常数随颗粒尺寸的变化, 以及受周围环境介质的影响等因素. Schnatterly 在多年前对蒸发在载玻片上 Ag 膜的磁光效应进行了实验研究^[10]. 通过测量在磁场下反射率的变化, 然后经 K-K 关系分析, 间接地获得磁光克尔效

应的参数, 发现尽管 Ag 为抗磁性金属, 在其等离子吸收边附近也存在明显的克尔效应. 本文用磁光谱仪和椭圆偏振光谱仪直接测量了 Ag 的磁光和光学常数, 辅之以数值计算, 系统地分析研究了这种效应的物理来源. 这一工作有助于进一步理解含 Ag 金属的磁性颗粒膜及多层膜样品中磁光增强效应的真实起源. 同时这也成为测量金属中自由电子有效质量的一种新方法.

2 实验方法

已积累的实验数据表明, 样品的表观光学和磁光性质依赖于样品的制备方法和条件. 本研究分别采用了热蒸发和磁控溅射的方法制备了样品, 所用 Ag 的纯度均优于 99.99%. 采用抛光 Si 作为衬底, 热蒸发在 Si(100) 片上的为样品 1, 磁控溅射在 Si(111) 片的为样品 2. 所制备的薄膜样品都有足够的厚度以克服由衬底引起的光学和磁光干涉效应的影响. 采用 X 射线衍射法测定了其结构. 室温光学常数和极向克尔参数分别用扫描型椭圆偏仪^[11]和克尔谱仪^[12]测量. 在测量中, 1T 的外加磁场垂直于膜

* 国家基础研究“攀登计划”(批准号: 970231004)和上海应用物理研究中心基金(批准号: 991411057)资助的课题.

面.光学和磁光测量的光子能量范围分别为 0.3—4.5eV 和 3.6—4.2eV.

3 结果及分析

X 射线衍射结果表明,用这两种方法制备的样品均为 fcc 多晶结构,呈现了 Ag 的(111)(200),(222)(220)(311)(400)(331)和(420)等衍射峰,但两样品之间存在一些细微的差别,样品 1 的(111)面间距约为 0.2374 nm(相应的晶格常数为 0.411 nm)样品 2 的(111)面间距约为 0.2364 nm(相应的晶格常数为 0.409 nm),但都接近于体材料 Ag 的晶格常数(0.40862 nm).

图 1 给出了实验测量的样品 1 和 2 的介电函数谱($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$)并与文献[13]的结果作了比较.不同方法生长的 Ag 膜其介电函数谱之间略有差别,但其谱形和变化趋势是相同的.与文献[13]的结果相比较,介电函数的实部基本相同,其虚部,尤其是低光子能量区,差别较大,这是因为样品的介电函数虚部受其制备条件的影响比较大,所以椭圆偏振光谱仪被广泛用来原位观测薄膜样品的生长情况.文献[13]中给出的 Ag 的光学常数是由不同的测量方

法,如透射或反射法测量得到的结果,结合 K-K 关系分析得到的.

在近紫外到近红外的光谱区,Ag 的介电函数的贡献可分为两部分:在低能区主要来自带内跃迁的自由电子的贡献,这可按 Drude 模型对数据进行分析.在高能区,从 d 态能级到费米能级的带间跃迁的贡献是主要的.因此对近红外区介电函数的实部按 Drude 模型作拟合,可得到 Ag 的等离子共振频率和弛豫时间等参数.介电函数的实部 ϵ_1 为

$$\epsilon_1 = 1 + \chi - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0}, \quad (1)$$

其中 χ 反映了高频条件下芯电子极化对介电函数的贡献, ω_p 为等离子振荡频率, γ 是散射频率.因此由介电函数谱可求得 Ag 的有关参数.表 1 给出了由本实验得到的结果和文献[13]的数据拟合以及文献[6]给出的结果.

表 1 Ag 的光学参数(表中 m_0 为电子的质量)

	χ	ω_p/eV	m^*/m_0	γ/eV	τ/s
样品 1	2.06	8.25	1.19	0.21	2.0×10^{-14}
样品 2	5.15	9.0	1.0	0.28	1.5×10^{-14}
文献[6]			0.96 ± 0.04		$(3.1 \pm 1.2) \times 10^{-14}$
文献[13]	0.56	7.62	1.39	0.05	7.66×10^{-14}

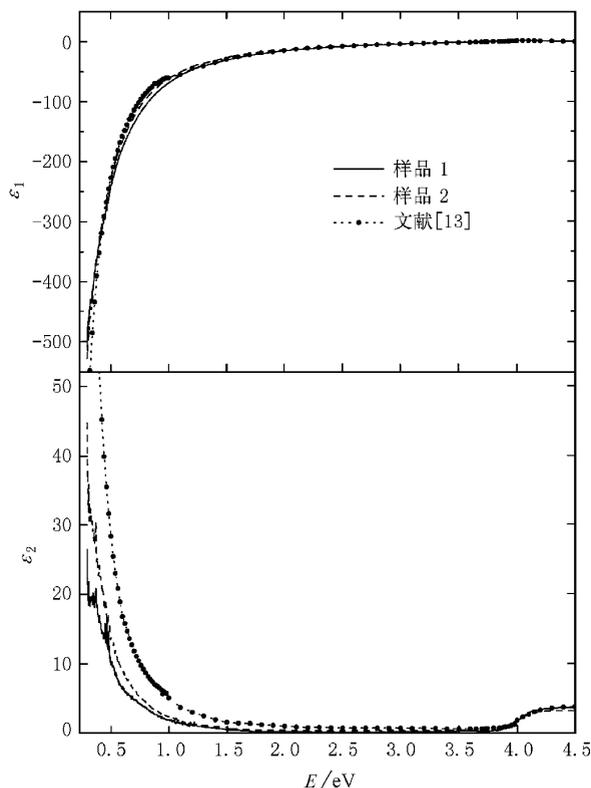


图 1 Ag 的介电函数张量的对角元之实部和虚部

正如文献[13]所报道,对于 Ag 来说,长波区介电函数的值与样品的质量有关, ω_p 和 γ 的值依赖于样品中杂质的含量、晶粒的尺寸、表面粗糙度以及表面吸附等因素.金属和合金材料在近红外区的光谱也有类似的性质.本文中两块样品的光学参数其 m^*/m_0 处于文献[6]和[13]的结果之间,弛豫时间 τ 的值与文献[6]接近.但是,两个样品的 χ 本身的差别比较大,并且与文献报道的值也有一定的差别,这正是样品制备工艺差别的具体反映.一般情况下,金属材料在 $\epsilon_1 = 0$ 且 $\epsilon_2 \ll 1$ 时,在能量损失谱 $\text{Im}(-1/\epsilon)$ 中将出现一个极大值,该极值位置对应的能量称之为屏蔽等离子体共振频率.如图 2 的结果所示,两块样品发生等离子体共振的能量均为 3.78 eV,接近文献[13]报道的 3.8 eV 数值,但是这里能量损失谱中峰的高度却明显偏高,这是由于 ϵ_2 的值较小的缘故.

实验中发现室温下 Ag 的磁光效应很小.为了提高数据的质量,我们对 Ag 的磁光谱 10 次测量后取平均来求得克尔谱,测量的能量间隔为 0.01 eV,所得结果示于图 3 中.从图中可看到,在 3.75 eV 附

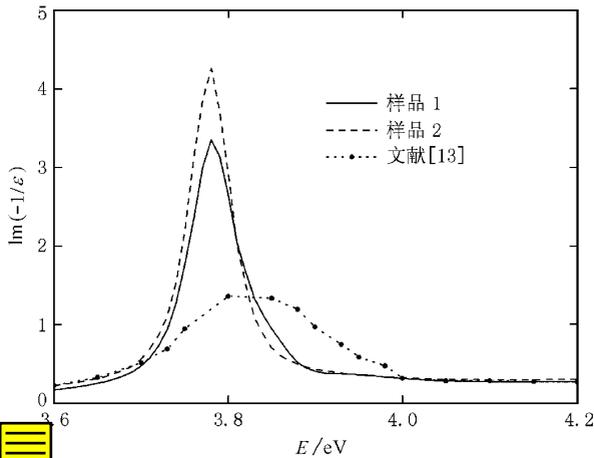
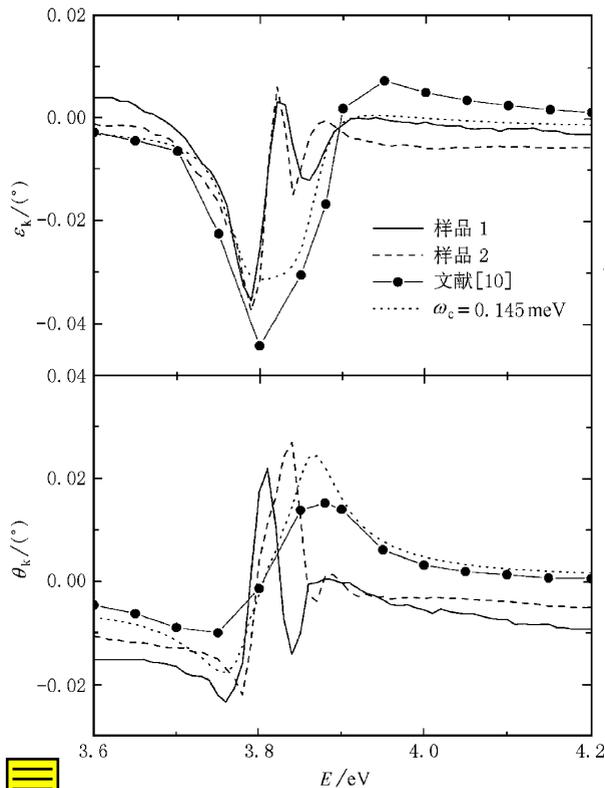


图2 Ag 的能量损失谱

近 θ_K 出现了一个由负到正的振荡峰, 负峰约位于 3.76 eV 处, 正峰约位于 3.81 eV 处, 而椭圆率 ϵ_K 谱的峰是负的, 位于 3.79 eV 处. 两块样品的克尔谱的谱状相似, θ_K 的峰位略有偏差. θ_K 和 ϵ_K 的峰值都出现在 Ag 的等离子共振吸收边附近, 具有明显的‘抗磁型’线形的特征, 在其他能量位置克尔效应接近于零. 在 Schnatterly 给出的磁光谱中, 在等

图3 测量及计算的椭圆率和克尔角谱与文献 [10] 的结果比较 ($\gamma=0.28$ eV)

离子吸收边附近最大的克尔角 θ_K 约为 0.015° . 与 Schnatterly 实验结果相比, 本工作测量的 θ_K 峰值约为其测量值的 1.6 倍, 而 ϵ_K 的峰值则略小. 为了深刻理解贵金属 Ag 膜产生磁光效应的根本原因, 运用 Drude 模型对此进行了分析. Ag 的传导电子在外磁场 B 作用下的运动方程为

$$m^* \frac{d^2 r}{dt^2} + m^* \gamma \frac{dr}{dt} + e \frac{dr}{dt} \times B = -eE. \quad (2)$$

一束偏振光可以分解成左旋和右旋两个圆偏振光, 其反射后合成的将是椭圆偏振光. 由左旋和右旋圆偏振光表征的介电函数可表示为

$$\tilde{\epsilon}_{\pm} = 1 + \frac{4\pi N e r_{\pm}}{E} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega \pm \omega_c + i\gamma)}, \quad (3)$$

式中电子回旋频率 $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$, 反映了等离子体边能级劈裂的大小. 由 $\tilde{\epsilon}_{xy} = \frac{i}{2}(\epsilon_+ - \epsilon_-)$ 得

$$\tilde{\epsilon}_{xy} = \frac{i\omega_c \omega_p^2}{\omega((i\omega + \gamma)^2 + \omega_c^2)}. \quad (4)$$

由 (4) 式可求出介电函数张量的非对角元 $\tilde{\epsilon}_{xy}$. 根据磁光常数和光学常数之间的关系, 有

$$\Phi_K = \theta_K - i\epsilon_K = \frac{\tilde{\epsilon}_{xy}}{\sqrt{\epsilon(\epsilon - 1)}} = \frac{(B - iA)\tilde{\epsilon}_{xy}}{(A^2 + B^2)}, \quad (5)$$

其中 $A = n^3 - 3nk^2 - n$, $B = -k^3 + 3n^2k - k$, n, k 分别为 Ag 的折射率和消光系数.

为了研究 ω_c 对薄膜磁光效应的影响, 取 ω_c 从 0.1 meV 变化到 0.15 meV, 由于 ω_c 和 ω_p 依赖于电子的有效质量, 因此在计算时 ω_p 的大小也同时改变, 计算的介电函数张量非对角元 $\tilde{\epsilon}_{xy}$, 其实部和虚部以及克尔旋转角和椭圆率分别显示在图 4 和图 5 中. 从图中可看到, $\tilde{\epsilon}_{xy}$ 的实部和虚部都随 ω_c 的增加而单调变化, 对一给定的 ω_c 值, 则随能量的增加而单调减小. θ_K 的谱在 3.76 eV 附近出现了一个共振峰, 而 ϵ_K 的谱在此处只出现了一个负的峰, 且 θ_K 和 ϵ_K 峰的幅度随 ω_c 的增加而增加. 从图 6 给出的 $A/(A^2 + B^2)$ 和 $B/(A^2 + B^2)$ 的谱, 可看出在等离子吸收边处磁光谱 θ_K 和 ϵ_K 的线形主要由光学常数的特征决定. 从上面的计算可以知道贵金属 Au 和 Cu 也有相似的非对角元, 但是由于它们的光学性质与 Ag 相比有很大的差别, 在我们目前的实验条件下无法测量.

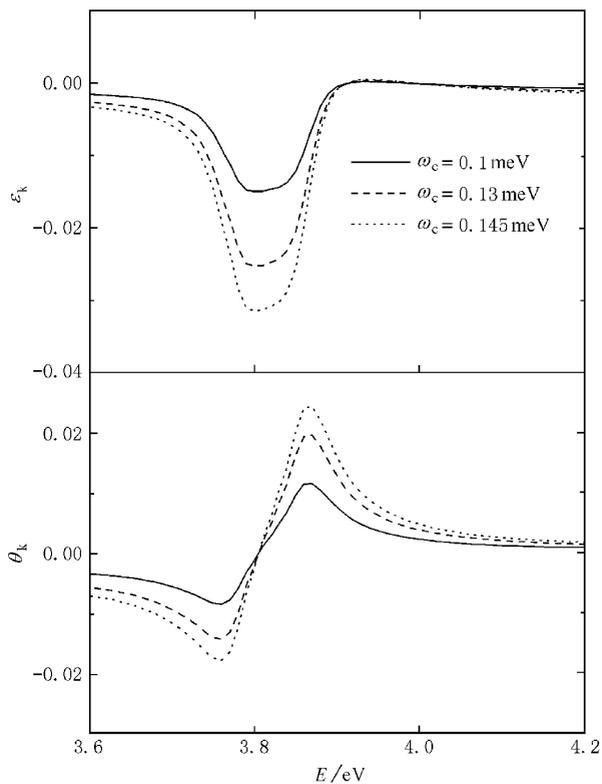


图 4 不同回旋频率下的椭圆率和克尔角随能量的变化曲线($\gamma = 0.28 \text{ eV}$)

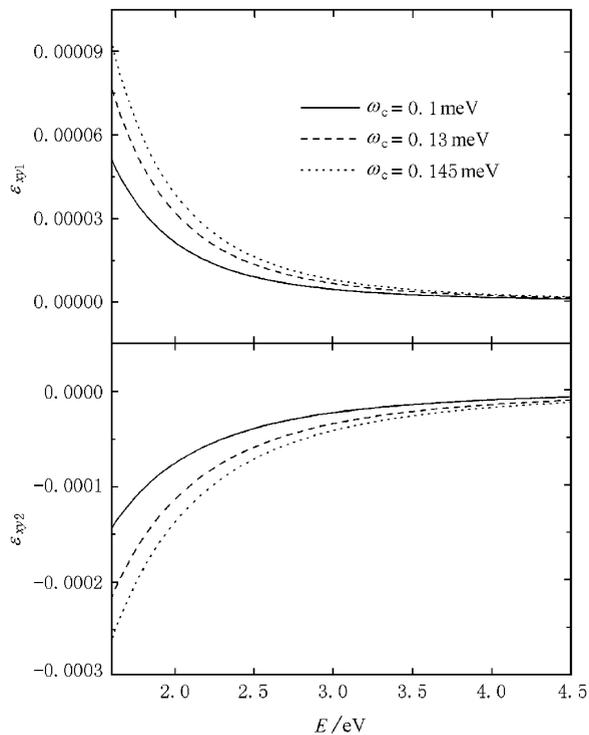


图 5 不同回旋频率下的介电函数张量的非对角元随能量的变化曲线($\gamma = 0.28 \text{ eV}$)

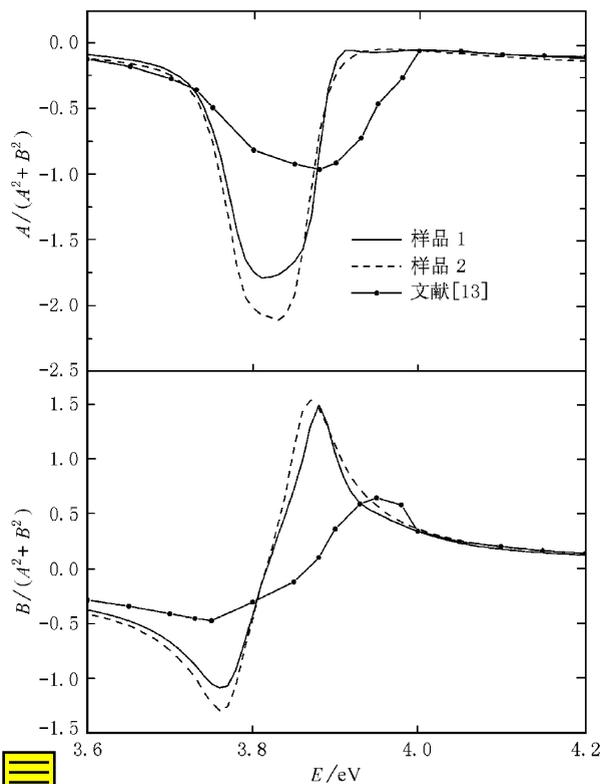


图 6 $A/(A^2+B^2)$ 和 $B/(A^2+B^2)$ 随能量的变化曲线



根据实验测量的光学常数,可按(4)和(5)式对磁光参数进行分析计算,调节有效质量,因而可与实验测量的结果进行比较.在计算中 γ 取表1中本实验所得的值,从图4中可以知道当 $m^* = 0.8m_0$ 时,拟合的磁光谱与实验值有较好的吻合,但峰的宽度上有一定差别,尤其是椭圆率曲线.由磁光谱拟合获得的有效质量值与由介电函数谱获得的值之间存在一些差别,这是由于非磁性的贵金属Ag所显示的磁光效应较小,实验谱的测量误差较大.另外,Ag的带间跃迁吸收边也发生在此能量附近,所起的对磁光谱线形的作用也会影响到 ω_c 数值的精确测定.此外,在谱拟合的过程中发现,当固定 ω_c 而在一定的范围内变化 γ 时, θ_K 和 ϵ_K 的值无明显变化,即磁光谱对 γ 的变化不十分敏感.

4 结 论

本研究利用热蒸发和溅射的方法分别在Si(100)和Si(111)衬底上制备了具有fcc结构的Ag膜,研究了Ag膜从近红外到近紫外的光学和磁光性质,发现在3.9 eV附近存在显著的磁光效应.这一方面来源于自由电子在磁场下的运动所产生对复

介电函数非对角项的影响,另一方面来源于在 Ag 的 3.9 eV 等离子体共振吸收边附近特殊的光学性质. 利用经典的 Drude 模型,得到 $m^* = 0.8m_0$,

略小于由介电函数分析获得的值. 对磁光谱的线形作研究和分析后,可提供对电子的有效质量等参数进行测量的一种新的方法.

-
- [1] A. E. Berkowitz ,J. R. Mitchell ,M. Carey ,A. P. Young ,S. Zhang ,F. E. Spada ,F. Parker ,A. Hutten ,G. Thomas ,*Phys. Rev. Lett.* **68**(1992) 3745.
- [2] J. Q. Xiao ,J. S. Jiang ,C. L. Chien ,*Phys. Rev. Lett.* ,**68**(1992) 3749.
- [3] S. Y. Wang ,W. M. Zheng ,D. L. Qian L. Y. Chen. ,*J. Appl. Phys.* **85**(1999) 5121.
- [4] H. B. Zhao ,S. Y. Wang ,Z. C. Shen ,R. J. Zhang ,H. Wang ,L. Y. Chen. ,*Acta Physica Sinica* ,**48S**(1999) ,S1 - S7(in Chinese) [赵海斌、王松有、申作成、张荣君、王惠、陈良尧 物理学报(增刊) **48S**(1999) ,S1 - S7].
- [5] W. Reim D. Weller ,*Appl. Phys. Lett.* **53**(1988) 2453.
- [6] P. B. Johson R. W. Christy ,*Phys. Rev.* **B6**(1972) A370.
- [7] M. Quinten *Z. Phys.* **B10**(1996) 211.
- [8] B. N. J. Persson ,*Surf. Sci.* **281**(1993) 153.
- [9] B. Xu ,L. Y. Chen ,Y. Wang. *et al.* ,*Acta Physica Sinica* ,**47**(1998) 853 [in Chinese] [许波、陈良尧、王昱、张荣君、郑卫民、钱栋梁、郑玉祥、杨月梅、周仕明、戴宁、丁扣宝、张秀森 ,物理学报 **47**(1998) 853].
- [10] S. E. Schnatterly ,*Phys. Rev.* **183**(1969) 664.
- [11] L. Y. Chen ,X. W. Feng ,Y. Su ,H. Z. Ma ,Y. H. Qian ,*Appl. Opt.* **33**(1994) 1299.
- [12] L. Y. Chen ,S. M. Zhou ,Y. X. Zheng ,Y. Cheng ,Y. Wang ,Y. M. Yang ,Y. H. Qian ,C. H. Shang ,Y. J. Wang ,*Opt. Eng.* **36**(1997) 3188.
- [13] Edward D. Palik ,*Handbook of Optical Constant of Solids*(Academic Press Inc. ,London ,Ltd. 1985) ,p. 350.

EXPERIMENTAL STUDY OF OPTICAL AND MAGNETIC-OPTIC PROPERTIES OF NOBLE METAL Ag*

DENG SHI-HU WANG SONG-YOU LI JING LIU ZHU

CHEN YUE-LI YANG YUE-MEI CHEN LIANG-YAO

(*Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

LIU HUI ZHANG XI-XIANG

(*Department of Physics, Hong Kong University of Science & Technology,
Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China*)

DAVID LYNCH

(*Department of Physics, Iowa State University, Ames, Iowa 50011, USA*)

(Received 7 December 1999; revised manuscript received 25 June 2000)

ABSTRACT

The magneto-optic and optical properties of evaporated and sputtered Ag were studied experimentally and theoretically. An apparent Kerr effect near 3.9 eV was observed at room temperature. It was found to originate from the small off-diagonal term of dielectric function tensor, induced by the free electron movement under an applied magnetic field. The special optical properties near 3.9 eV due to the strong plasma absorption affect the line shape of the spectrum. The simulations, based on the classic Drude model, show the effective electron mass $m^* = 0.8m_0$. This provides a new method to experimentally determine the effective electron mass and other parameters.

Keywords : magneto-optical Kerr effect, noble metal Ag, drude model

PACC : 7865E, 7820D, 7820L

* Project supported by the National "Climbing" Program (Grant No. 970231004) and by Shanghai Research Center for Applied Physics, China. (Grant No. 991411057)