

红外反射光谱的原理和方法*

李 岗 王楠林[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘 要 固体的光学性质是凝聚态物理学中的一类重要问题,它可以用一系列的光学常数进行描写.在实验上,最常用的方法是,测量材料在一个尽可能宽的频率范围内的正入射反射率,然后通过 Kramers - Kronig (KK)变换的方法来得到光学常数.文章介绍了傅里叶变换红外反射光谱的原理、仪器组成和一种原位蒸发镀膜技术.这样的方法可以很好地测量包括小尺寸和不规则样品在内的材料从数个毫电子伏至数个电子伏范围内的反射率,因而在研究固体的各种不同的单粒子激发(或集体激发)中起重要的作用.

关键词 反射光谱 红外 傅里叶变换

An introduction to the principle and measurement technique of infrared spectroscopy

LI Gang WANG Nan-Lin[†]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The optical properties of solids is of great importance in condensed matter physics, and can be characterized by a set of optical constants. The most common experimental practice is to measure the sample's reflectivity at normal incidence over a broad frequency range, and then obtain the optical constants via the Kramers-Kronig transformation. In this article we introduce the basics of Fourier transform infrared reflectivity spectroscopy, the experimental setup, and an *in-situ* overcoating technique which can measure the reflectivity of samples, including those of small size or irregular shape, from several meV to several eV. This method should thus play an important role in the study of various single particle excitations or collective excitations in solids.

Keywords reflectivity spectrum, infrared, Fourier transform

1 引言

随着 20 世纪固体物理学进而凝聚态物理学的发展,一大类通过探测固体系统对外界的响应来研究固体系统的内在结构和性质的谱学方法得到了发展,如光电子能谱、电子能量损失谱、X 射线散射谱、中子散射谱、拉曼和布里渊散射谱等.在历史上,光与物质的相互作用是很早就开始的一个研究课题.现代物理学中的两个最重要的基础理论——量子力学和狭义相对论都是在关于光的研究中产生和发展

的.同时,光学理论和仪器的进步也提供了大量新的实验技术.在红外至近紫外波段,光子的动量都很小,因此只能探测到固体中动量转移约等于 0 的激发过程.但是,这个波段的能量范围是从几个毫电子伏到几个电子伏,大体上是固体材料中各种不同的单粒子激发或集体激发的能量尺度,这正是光谱方法的优势所在,因而在当前关联电子系统的研究中发挥着重要作用.

* 国家自然科学基金(批准号:10025418,10374109,10574158)资助项目

2006-01-06 收到

[†] 通讯联系人 Email:nlwang@aphy.iphy.ac.cn

光作为一种电磁辐射与固体物质的相互作用,宏观上可以用介质中的麦克斯韦方程组来描写.可以引入复数折射率、复数介电函数、复数光电导率几个量来描写存在色散和吸收的固体的光学性质^[1].这几个量通过简单的代数关系联系起来,通常被称为“光学常数”(显然它们并不是常数).如前所述,可以不考虑这几个量的动量依赖而仅考虑其频率依赖关系,同时对各向同性的固体,这些量都由张量退化为标量.在微观上,电磁辐射对一个多体系统的哈密顿量增加了一个矢势,将其作为微扰处理,通过解含时薛定谔方程,可以得到系统的态矢,然后可以计算由于外矢势导致的极化,进而得到系统的复介电函数.这样的响应函数就反映了物质本身的电子结构.

在实验中,可以用椭圆偏振光谱或是微波谐振腔的方法来直接测量固体材料的复介电函数,但这两种方法都不容易测量一个比较宽的能量范围.目前普遍采用的方法是测量一个比较宽的能量范围内的正入射反射率,然后通过 KK 变换,进而计算复电导率、复介电函数等.对于薄膜样品,也可以测量透射率,但是要找到一个透明的衬底通常是一个问题.本文将主要介绍傅里叶变换红外反射光谱的原理和方法.

2 实验原理

反射比定义为反射电磁波电矢量与入射电磁波电矢量之比,它包括两个部分:一个是强度之比,即反射率 R ;另一个是反射电磁波对入射电磁波的相移 θ .通过介质表面电磁波正入射时的连续性条件,可以将反射率、相移与其他几个光学常数通过代数关系联系起来.在实验中可测量量为反射率,因此还需要有关相移的知识才能得到其他光学常数.这里就需要用到 KK 关系. KK 关系可以描述为:凡是由因果关系决定的光学响应函数,其实部和虚部之间不完全独立,彼此由积分关系联系起来.它的物理基础是因果律,亦即响应只能发生在作用之后,而不能在作用之前^[2].在数学上则表现为响应函数在复平面内的解析性质.应当指出, KK 关系不光在光学中,而且在多体系统的理论中都是一个重要的关系.反射比就是这样一个响应函数,其 KK 关系为^[3]

$$\alpha(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\ln R^{1/2}(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1)$$

式中 P 表示主值积分.对于其他的的光学响应函数也有类似的积分关系.在(1)式中,对频率的积分是从 0 到正无穷,而实验中可测的只能是一个有限的频率范围,因此低频和高频都需要进行外推.但对(1)式进行一些数学变换后可以看到,实际上在测量范围之外的反射率值对测量范围内的相移值的影响不大.当然,选择合适的低频外推,对于不同的系统(如金属、超导体、绝缘体)是必要的.

测量频率依赖的反射率需要一定的分光手段,现在主要使用的是傅里叶变换分光的方法,其核心是迈克耳孙干涉仪(Michelson interferometer).图 1 中(1)为其示意.它由分束镜和两个互相垂直的平面镜组成.一个平面镜可动,另一个固定.两个平面镜均与分光镜成 45° 角.考虑一束单色光,经分束镜分光后分别由固定镜和移动镜反射,两部分反射光再经过分光镜联合后将发生干涉.在移动镜的不同位置,两束光的光程差不同.当光程差为半波长 $\lambda/2$ 的偶数倍时,为相长干涉,有最大振幅;当奇数倍时为相消干涉,有最小振幅.实际上的光源是复色的,因此,连续地改变移动镜的位置就可以连续地改变光程差,从而可以记录强度对光程差的谱,即干涉谱,再通过傅里叶变换就可以得到强度对于频率的谱,即功率谱.迈氏干涉仪可以同时采集不同频率的信息,其频率分辨率可认为与移动镜的扫描长度成简单反比关系.例如,当移动镜扫描距离为 5cm 时,分辨率为 $0.1 \text{ 个波数}^1 (\text{cm}^{-1})$ ^[4].与传统的光栅分光法相比,傅里叶变换分光法缩短了测量的时间,同时提高了分辨率.

要获得一个材料的绝对反射率谱,通常是先测量它相对于一个反射率谱已知的良好金属的反射率谱,比如金或铝,然后再计算其绝对反射率.但是,要获得样品的一个平整的、镜面级的反射面是很困难的.抛光的方法不是总能使用,对单晶解理获得的解理面也不一定完整,样品表面通常都会具有一些微结构.这会导致反射效率的降低,还有可能导致不同频率的光在探测器处发生干涉.为了减少或消除这种表面不平整对反射率测量的影响,有效的方法是在样品的表面镀上一层金或铝,并用有镀层的样品作为自身的参考.这种方法要求镀层足够薄,不改变样品表面原有的微结构,同时又要大于光对金或铝的穿透深度.将样品的反射率谱与镀膜后样品的反

1) 波数 (cm^{-1}) 是光谱学中常用的频率单位,定义为波长的倒数.它与波长、光子能量、频率的换算关系为: $12,400\text{\AA} \leftrightarrow 1\text{eV} \leftrightarrow f = 1.5 \times 10^{15} \text{HZ} \leftrightarrow 8,065 \text{cm}^{-1}$

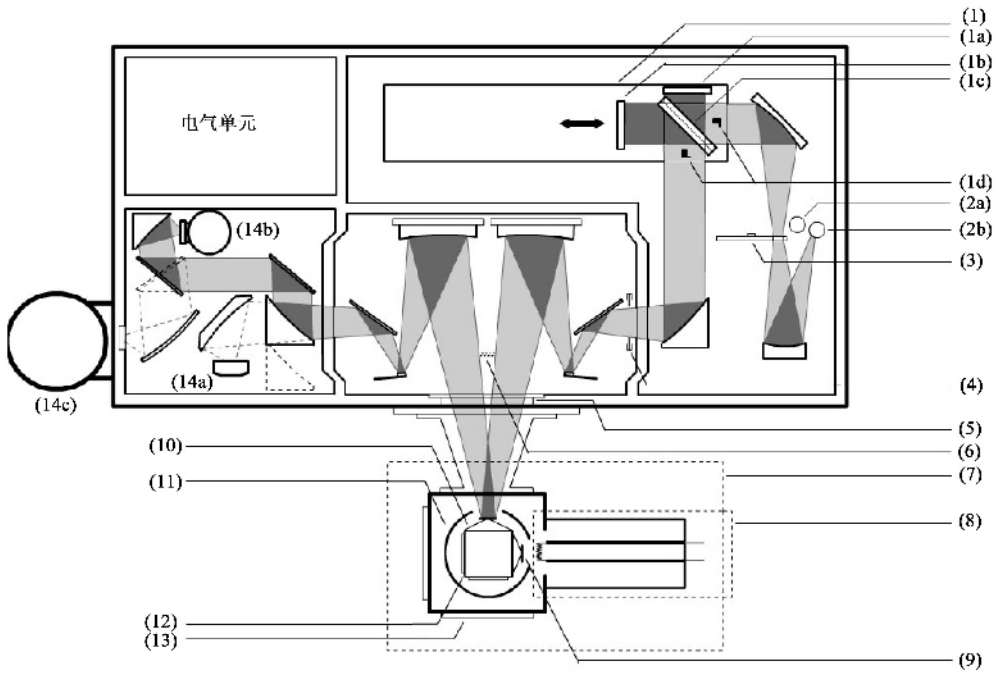


图1 傅里叶变换反射光谱仪示意图(1)迈克尔孙干涉仪(1a)固定镜(1b)移动镜(1c)分束镜(1d)激光探测器(2a)中红外光源(2b)远红外或近红外光源(3)孔阑(4)偏振片插槽(5)窗口(6)挡光板(7)低温恒温器(8)镀膜组件(9)样品(10)铜锥;(11)热辐射屏(12)恒温器冷头(13)观察窗(14a)近红外或可见或近紫外探测器(14b)中红外探测器(14c)远红外探测器]

射率谱相除后再乘上金的标准反射率谱,就可以得到比较准确的材料的绝对反射率.对于表面平整的样品,这种方法自然也适用^[5].

3 仪器及操作

图1显示了一个反射光谱谱仪的典型组成.光源发出的光经迈克尔孙干涉仪调制后,通过光具组,以大约 5° 的入射角会聚地入射到位于低温恒温器中的样品表面,大约以同样的角度反射后,通过光具组到达探测器.在迈克尔孙干涉仪中(1d)为两个He-Ne激光探测器,用于探测一个单频的He-Ne激光经过分束镜后的调制情况,以此来控制移动镜的位置和数据采集过程.在图1所示的光路中,偏振片插槽(4)位置可以加入偏振片,因此可以用偏振光测量各向异性样品的反射率谱.图中(5)位置为谱仪与低温恒温器连接的光学窗口,为了避免窗口的反射光进入光路,有时需要在图中(6)的位置加入一个小型的遮光板.通过光具组的变换,可以使用不同的探测器.不同的波段使用的光源、分束镜、窗口和探测器在表1中列出.

图1中(7)为一个光学低温恒温器,如Advanced Research Systems公司的LT-3-110型.它通过液氮连续流方式制冷,变温范围从320K-10K.整个

冷头部分可以在不破坏恒温器内真空度的情况下旋转,通过外部的机械夹持装置可以控制恒温器转动的角度.冷头完全置于一个铜制的辐射屏中,为了防止低温下热辐射对样品的加热,只在样品和参考镜处开有两个窗口.样品和不锈钢的参考镜用环氧树脂胶分别粘在两个铜锥的顶端.铜锥用三颗螺钉固定在冷头的铜块上,其背面焊接有铜辫,与冷头有很好的热连接.此外,铜锥上还有三个用于安装位置调节螺钉的孔.铜锥坡度大约是 20° .这样除了照射到样品或是参考镜上的光外,照射到铜锥其他部分的光都不进入反射后的光路.因此可以在光路中使用较大的孔阑,使聚焦到铜锥顶部的光斑的面积大于样品的面积,从而使整个样品表面得到利用,这对测量尺寸小的样品特别有利.另外,恒温器的冷头在低温下会有轻微的形变,光斑面积大于样品的面积对于补偿由于冷头形变导致的样品的移动也是有益的.

镀膜所用的装置如图1中的(8)所示.两根作为电极的不锈钢棍套在用于支撑的陶瓷管中,焊接在盲板上,并相互绝缘.其顶端有螺纹,可以通过垫圈和螺帽来固定灯丝.灯丝用打磨过的干净钨丝绕制为螺线形而成,距样品表面的距离约为1cm.通过盲板外引出的的电极,可用一个外部的直流电流源对灯丝加电流.镀金膜时,大约需要使用直径为0.25mm

表1 不同波段使用的光源,分束镜,窗口,探测器

波段	波数范围/cm ⁻¹	光源	分束镜	窗口	探测器
远红外(FIR)	30—800	Mercury	Mylar-multilayer film	Pilypro-pylene	4.2K 硅热辐射量热计
中红外(MIR)	400—9000	Glowbar	KBr	KBr	77K MCT
近红外(NIR)	5000—15000	Tungsten	Quartz	KBr(或 Quartz)	锗二级管
可见光(VIS)	9000—25000	Tungsten	Quartz	KBr(或 Quartz)	硅二级管

盲板外引出的的电极,可用一个外部的直流电流源对灯丝加电流.镀金膜时,大约需要使用直径为0.25 mm的金丝9mm,将其裁为三段挂到灯丝上.逐渐地将电流加至3A,通过观察窗(13),可以看到金丝全部融化,然后迅速地将电流增大到4A,保持数秒,直至金丝全部蒸发.这时可以看到在观察窗上也形成了一层金膜,颜色随着距灯丝的距离增大而逐渐变浅.镀膜的厚度可按一个点源在空间沿各个方向均匀蒸发的情形进行估算.按前面参数得到的样品表面镀层的厚度约为0.4 μm,即使对远红外的电磁波,此厚度仍是穿透深度的数倍.对于镀铝,除了电流大小和时间有改变外,其余都相同.镀膜操作都在室温下进行,因为低温下难以获得一个很好的镀层,而且若在低温下镀膜,镀层随着温度的升高会与样品表面结合太紧而难以去除.当然镀膜层与样品的结合也需要有一定的强度,否则可能出现随着降温镀层发生卷曲导致实验失败的情况.较好的镀层应该既有一定的强度,又能用胶带、酒精、丙酮等容易地去除干净,便于样品重复使用.

在实验过程中,恒温器内部需要保持一定的真空度,以避免水蒸气或其他气体吸附到样品表面,影响测量.真空度好坏的一个明显标志是,测量时在3200cm⁻¹附近有有冰的信号,这个信号表现为反射率谱上的一个“凹坑”,若系统的真空度不够好,则在温度低于150K时,此特征会在反射率谱上出现,并随着时间增强,而且会导致3200cm⁻¹以上的反射谱整体压低.实验中,当恒温器内真空度优于1×10⁻⁴Pa时,在整个测量时段内不会观察到冰的信号.另外,为了获得一个高质量的镀膜层,也要求至少有1×10⁻³Pa的真空度.对于前述LT-3-110型恒温器,可以用一台涡轮分子泵和一台机械泵级联在实验前进行10小时以上的预抽.在封闭系统前,应该对内部的镀膜碎屑进行清理,并在预抽时使用加热带来进行烘烤,以期减少恒温器内可能的放气.目前,此系统能够达到的最好的真空度在室温时约为7×10⁻⁵Pa.

实验时,首先需要仔细地调整样品和参考镜的位置调节螺钉,使二者在恒温器转动90°前后在光路中处于相同的位置,并且反射光完全进入探测器

(并非严格)然后再仔细地调整分束镜的位置和光具组,使探测器测量到的信号最大.待系统真空度达到要求后,首先分别采集样品和参考镜的反射功率谱 RP_{sam} , RP_{ref} ,二者相除得到一个相对反射率.在不改变任何光路设置的情况下,对样品表面镀膜,然后再分别采集表面有镀层的样品和参考镜的反射功率谱 RP_{gsam} , RP_{ref} ,二者相除,又得到一个相对反射率.前后两次得到的相对反射率相除,再乘以金(或铝)的标准反射率,就可以得到样品的绝对反射率:

$$\left(\frac{RP_{sam}}{RP_{ref}}\right) \times \left(\frac{RP_{gsam}}{RP_{ref}}\right)^{-1} \times R_{gold} = \left(\frac{RP_{sam}}{RP_{gsam}}\right) \times R_{gold} = R_{sam}, \quad (2)$$

这里使用参考镜的目的主要是为了消除谱仪的系统漂移对测量的影响.图2为高温超导体铌钡钙铜氧2212样品中红外波段室温下的测量结果,显示了两条功率谱、两条相对反射率谱和一条反射率谱.这种测量方法的误差估计在0.5%以内,表现为不同频段的测量结果在重复区域内有很好的重叠.

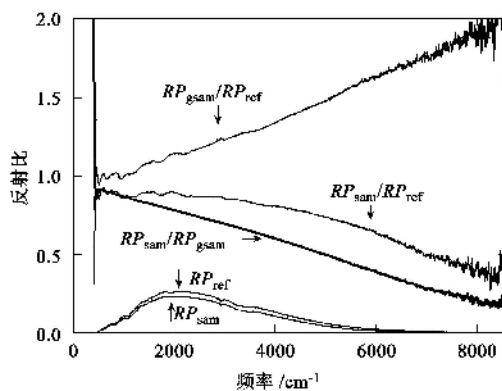


图2 高温超导体铌钡钙铜氧2212样品中红外波段室温下的测量结果.图例的含义见正文.完整的数据及分析由Ma Y C和Wang N L报道^[6]

综上所述,联合原位蒸发镀膜技术和傅里叶变换谱仪,可以很好地测量包括小尺寸不规则样品在内的材料从远红外到近紫外波段的反射率谱.然后就可以通过KK关系计算固体的各种光学常数.现在进一步的发展有:用同步辐射光源替代实验室光

源以提高亮度^[7]，将远红外探测器安装在 He-3 平台上，使得测量范围能向更低频率扩展^[8]，还有联合带磁体的光学恒温器，以测量样品在磁场下的光谱等^[9]。图 3 为中国科学院物理研究所极端条件实验室光反射谱测量系统的照片。



图 3 中国科学院物理研究所极端条件实验室光反射谱测量系统。(光谱仪为 Bruker 公司 IFS 66v/s 型)

4 数据分析

对于实验数据的分析可由经典的德鲁德 - 洛伦兹 (Drude - Lorentz) 模型开始。在光学常数中，与材料对电磁波的吸收有关的量为电导率实部或是介电函数虚部。德鲁德 - 洛伦兹模型中的电导率表述为^[10]

$$4\pi\sigma(\omega) = \frac{\omega_{pD}^2 \tau_D}{1 - i\omega\tau_D} + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2 \omega}{i(\omega_j^2 - \omega^2) + \omega/\tau_j} \quad (3)$$

这个方程可以通过分别解电荷在自由和束缚条件下的运动方程得到：右边第一部分为自由载流子的贡献， ω_{pD} 为等离子体振荡频率， $1/\tau_D$ 为自由载流子的散射率；第二部分为一系列束缚载流子的贡献，每一个都以 ω_j 为中心，具有等离子体频率 ω_{pj} ，散射率 $1/\tau_j$ 。但是这个公式并不能正确给出有关微观机制的信息，因此往往只能作为一种描述手段来拟合实验数据。从量子论的角度出发，光学过程与材料在电磁波作用下的激发和跃迁相联系。在线性响应范围内，可以用久保 (Kubo) 方程，通过计算电流 - 电流关联函数对时间的积分来计算电导率的实部^[11]。这样的方法将电导率实部与微观的态密度、跃迁矩阵元等联系起来，从而反映了系统中电子结构的信息。而系统的电子结构是与系统微观上相互作用的模型紧密相关的。因此，光学数据的分析可以以系统微观上相互作用的模型为基础。

另外，求和规则的分析也是常用的方法。光学常数满足一系列的求和规则^[12]，比如对电导率实部的振子强度求和规则：

$$8 \int_0^{\infty} \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{4\pi n e^2}{m_e} \quad (4)$$

这里的 n 为载流子浓度， m_e 为载流子裸质量。一个例子是对于理想的超导体，由正常态进入超导态后， 2 倍超导能隙以下的电导率为零，由求和规则，这部分损失的谱重将凝聚到零频的一个 δ 函数中去，即系统具有无穷大的直流电导率。这类求和规则从物理上看，是基本的守恒律以及响应函数所满足的因果律的反映，因此是不依赖于微观模型的。当然在一定的模型下，也有近似的求和规则的表达式存在。通过求和规则来分析谱重的分布，对关联电子系统是非常重要的方法，此外求和规则也可用于检验模型的正确性。

5 结束语

光谱方法是研究材料的电子结构和电荷动力学的一大类方法，其中傅里叶变换红外反射光谱是目前普遍使用的一种技术。虽然不像角分辨光电子谱技术^[13]那样能够动量分辨，但是红外光谱方法的优势在于它测量的是材料的体性质，而且可以覆盖较宽的能量范围。在高温超导的研究中的模式耦合问题和欠掺杂区域能隙问题^[14]，过渡金属硫化物材料中的集体激发模式和电荷密度波能隙问题^[15,16]，以及新超导体钠 - 钴 - 氧体系中的电荷有序等问题^[17,18]的研究中，红外光谱方法均起到了重要作用。通过与其他能量范围的实验方法以及能够动量分辨的实验方法进行综合、分析和比较，将有助于扩展和加深人们对于物质的微观结构、相互作用及其与宏观性质之间关系的认识。

参 考 文 献

- [1] Wooten F. Optical Properties of Solids. New York and London : Academic Press , 1972. 16
- [2] Toll J S. Physical Review , 1956 , 104 : 1760
- [3] Kittel C. Introduction to Solid State Physics (7th ed). Singapore : John Wiley & Sons , Inc. , 1996. 308
- [4] Dressel M , Gruner G. Electrodynamics of Solids. Cambridge : Cambridge University Press , 2002. 264
- [5] Homes C C , Reedyk M , Cradles D A *et al.* Applied Optics , 1993 , 32 : 2976
- [6] Ma Y C , Wang N L. Phys. Rev. B , 2005 , 72 : 104518
- [7] Carr G L , Martin M C , McKinney W R *et al.* Nature(London) , 2002 , 420 : 153

[8] Basov D N , Dordevic S V , Singley E J *et al.* Rev. Sci. Instrum. 2003 ,74 :4703

[9] Padilla W J , Li Z Q , Burch K S *et al.* Rev. of Sci. Instru. , 2004 ,75 :4710

[10] Wooten F. Optical Properties of Solids. New York and London : Academic Press ,1972. 42

[11] Dressel M , Gruner G. Electrodynamics of Solids. Cambridge : Cambridge University Press ,2002. 73

[12] Smith D Y. Dispersion Theory , Sum Rules , and Their Application to the Analysis of Optical Data. In : Handbook of Optical Constants of Solids(edited by Palik E D) New York : Academic Press ,1985. 35

[13] Damascelli A , Hussain Z , Shen Z X. Rev. Mod. Phys. , 2003 ,75 :473

[14] Basov D N , Timusk T . Rev. Mod. Phys. 2005 ,77 :721

[15] Vescoli V , Degiorgi L , Berger H *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1998 ,81 :453

[16] Ruzicka B , Degiorgi L , Berger H *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2001 ,86 :4136

[17] Wang N L , Wu D , Li G *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2004 ,93 :147403

[18] Wang N L , Zheng P , Wu D *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2004 ,93 :237007

· 信息服务 ·

欢迎订阅《物理学进展》

《物理学进展》是国内唯一刊登物理学评述性论文的刊物,创刊于1981年,季刊,国内外公开发行.适合于大学高年级学生、在校研究生和科研工作者.

该刊介绍物理学各分支学科的进展和成就,对于和物理学有关的边缘学科,则采用物理学工作者所熟悉的语言来描述这些领域中的新发展.由中外学者撰稿,论文形式多样,包括对某一专题全面的总结评论;对新概念,新理论仔细讲解和系统论述;对某一研究领域的学术见解和展望;对国内外较为出色的工作成果的总结汇报;对最新的重要发现进行及时的系统报导并给予可能的评价.

所刊论文85%是国家和省自然科学基金的重大项目,许多论文获得了国家级与省部级奖项,本刊被国内所有权威性检索刊物列为重点检索对象.从1997年至今,影响因子在全国科技期刊中一直排序为物理类期刊前列.

国内发行处:南京邮政局(全国各地邮局均可征订)

国内刊号:28-55

每期定价:15元 半年定价:30元 年定价:60元

国外总发行:中国国际图书贸易总公司

国外刊号:Q682

编辑部电话:025-83592484

传真:025-83326028

主页:WLXJ.Chinajournal.net.cn

Email:wlxjz@nju.edu.cn

刊登原创学术论文 报导前沿科技成果 涵盖科技各个领域 关注重大科技问题
重视理论研究创新 鼓励学术观点争鸣 促进中外科技交流 探索强国兴邦道路

《科技导报》(半月刊)

欢迎订阅、欢迎投稿、欢迎刊登广告

一本有影响、有特色、有品位的高层次、高水平、高质量学术期刊

刊号 CN 11-1421/N ISSN 1000-7857 广告经营许可证 京海工商广字第0035号

科技导报:是中国科学技术协会学术会刊、中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊),主要发表国内外科学、技术和工程各学科专业领域原创性学术论文.2007年为半月刊,全彩印刷,每册定价7.00元.

栏目设置:卷首寄语、本刊专稿、专题稿件、研究论文、综述文章、研究报告、学术争鸣、实验技术、科技评论、科学家之声、科技动态、信息发布等15个栏目.

办刊特色:处理来稿周期短,报道成果时效强,探究问题起点高,研讨思路视野宽,提出对策着眼远,争鸣学术气氛浓;刊载信息密度大,排版印刷质量好.

读者对象:科学、技术和工程各学科专业领域国内外一线科技工作者.

邮发代号:2-872(国内) M3092(国外)

通讯地址:北京市海淀区学院南路86号科技导报社(邮编100081)

联系电话:010-62103282(编辑部) 010-62175871(办公室)

投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn

征订信箱:kjdb@cast.org.cn

单位主页:http://www.kjdb.org.cn

户名:科技导报社

账号:0200001409089017271

开户银行:工商银行百万庄支行