

金膜光学常数的椭圆偏振光谱 测量精度研究 *

冯星伟 苏毅 马宏舟 陈良尧 钱佑华

(复旦大学物理系半导体实验室, 上海, 200433)

摘要: 为了利用可变入射角椭圆偏振光谱仪最佳地测出固体材料的光学常数, 我们特别对金膜从理论和实验两方面研究了不同入射波长下入射角的选择对光学常数测量精度的影响, 发现对不同的入射波长, 在相应的主角下测出的光学常数具有最高的精度, 主入射角下测量最佳条件对其它固体材料光学常数的测量同样适用.

关键词: 光学常数, 椭偏仪, 测量精度.

引言

固体材料的光学常数对于揭示固体的光学性质和有关的电子态跃迁的微观本质具有重要意义. 椭圆偏振光谱法作为测定各种固体材料光学性质的一种有效手段, 长期以来一直受到广泛的重视. 本世纪 70 年代中期才逐步发展起来的可变入射角动态型椭圆偏振光谱仪以其高速度和高精度测量代替了传统的消光型椭偏仪^[1], 特别是可变入射角的高精度控制更是增加了测量的灵活性, 一方面为多层结构薄膜材料光学参数的测量提供了足够的数据, 另一方面通过选择合适的入射角进行测量可以得到更高精度的体材料光学常数. 本文旨在通过对金膜不同波长下光学常数测量误差与入射角关系的分析, 并结合新一代高精度可变入射角动态型椭偏仪对金膜的测量结果, 说明入射角的正确选择是获得高精度光学常数的重要条件.

1 理论分析

假设具有平面平行界面、厚度为 d 的薄膜, 夹在半无限大的环境媒质和衬底之间. 环境媒质(媒质 0)、薄膜(媒质 1)和衬底(媒质 2)都是均匀和光学上各向同性的, 它们的复

本文 1992 年 10 月 10 日收到, 修改稿 1993 年 1 月 16 日收到.

* 国家自然科学基金和国家教委资助项目.

折射率分别为 N_0 、 N_1 和 N_2 ，复介电常数 ϵ 与复折射率 N 的关系式为 $\epsilon=N^2$ ， ϵ 又可表示成 $\epsilon=\epsilon_1+i\epsilon_2$ 的形式。

波长为 λ 的单色光以入射角 Φ_0 入射到薄膜上，入射光在薄膜内多次反射和透射的结果，使环境媒质—薄膜—衬底系统总的复振幅反射系数 R_p 、 R_s 分别为^[2]

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-j2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-j2\beta}}, \quad (1)$$

$$R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s}e^{-j2\beta}}{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-j2\beta}}, \quad (2)$$

式中角标 p 、 s 分别代表与入射面平行和垂直的线振动分量。出现在式 (1)、(2) 中的 0-1 和 1-2 界面处的费涅耳反射系数由以下公式给出：

$$r_{01p} = \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1}, \quad (3)$$

$$r_{12p} = \frac{N_2 \cos \Phi_1 - N_1 \cos \Phi_2}{N_2 \cos \Phi_1 + N_1 \cos \Phi_2}, \quad (4)$$

$$r_{01s} = \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1}, \quad (5)$$

$$r_{12s} = \frac{N_1 \cos \Phi_1 - N_2 \cos \Phi_2}{N_1 \cos \Phi_1 + N_2 \cos \Phi_2}. \quad (6)$$

在媒质 0、1、2 中，光线传播方向与薄膜界面法线之间的 3 个角度 Φ_0 、 Φ_1 和 Φ_2 之间的关系由 Snell 定律给出：

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 = N_2 \sin \Phi_2. \quad (7)$$

式 (1)、(2) 中的 β 是薄膜内反射波从它的一个界面行进到另一个界面时发生的相位变化，其表达式为

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) N_1 \cos \Phi_1, \quad (8)$$

因此总复振幅反射系数的比值为

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta}. \quad (9)$$

利用椭偏仪可测出 Ψ 和 Δ ，进而利用式 (1)~(9) 求出薄膜材料的光学常数。对于大多数金属材料，它们在可见光和近红外区的透入深度都较小，因此，对于达到一定厚度的金属膜可视为体材料。此时，衬底的影响可忽略不计，式 (1) 和 (2) 可简化，回复到式 (3) 和 (4)。

如忽略金属膜表面氧化层的影响，并设 $N_0=1$ 和 $N_1=N$ ，则材料的光学常数可通过二相模型计算得到^[3,4]：

$$N^2 = \epsilon = \left[\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right]^2 \tan^2 \Phi_0 \sin^2 \Phi_0 + \sin^2 \Phi_0. \quad (10)$$

实验中，由于入射角和反射系数比值测量误差引起的光学常数测量相对误差为^[3]

$$\frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon} = \left[\frac{4(1 + \cos^2 \Phi_0)}{\sin^2 \Phi_0} \right] \delta \Phi_0 - \left(\frac{4}{1 - \rho^2} \right) \delta \rho, \quad (11)$$

通常入射角的误差可控制在 $\pm 0.01^\circ$ ，因此式 (11) 中由 $\delta \Phi_0$ 引起的误差可略去不计。虽然 $\delta \rho$ 的实验测量误差对于大多数样品结构和测量条件下可控制在 0.05° 的范围内，但当 $\tan \Psi \approx 1$ 、 $\Delta \approx 0$ 和 $\Delta \approx -180^\circ$ 时，将会引起可观的光学常数测量误差。克服这一困难的途径就是在测量中选择适当的条件来避免式 (11) 中的分母出现奇点，这可以通过在光路中添置相位补偿器的办法来实现，但大多数光学补偿器的相位都随波长改变，不适用于光谱学研究。另一途径就是在测量中选择特定的入射角，使 $\Delta = 90^\circ$ ，因此 ρ 成为纯虚数，此时的入射角称为主角，记为 Φ_p 。式 (11) 可改写为

$$\frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon} \approx -\frac{4}{1 + \tan^2 \Psi} \delta \rho. \quad (12)$$

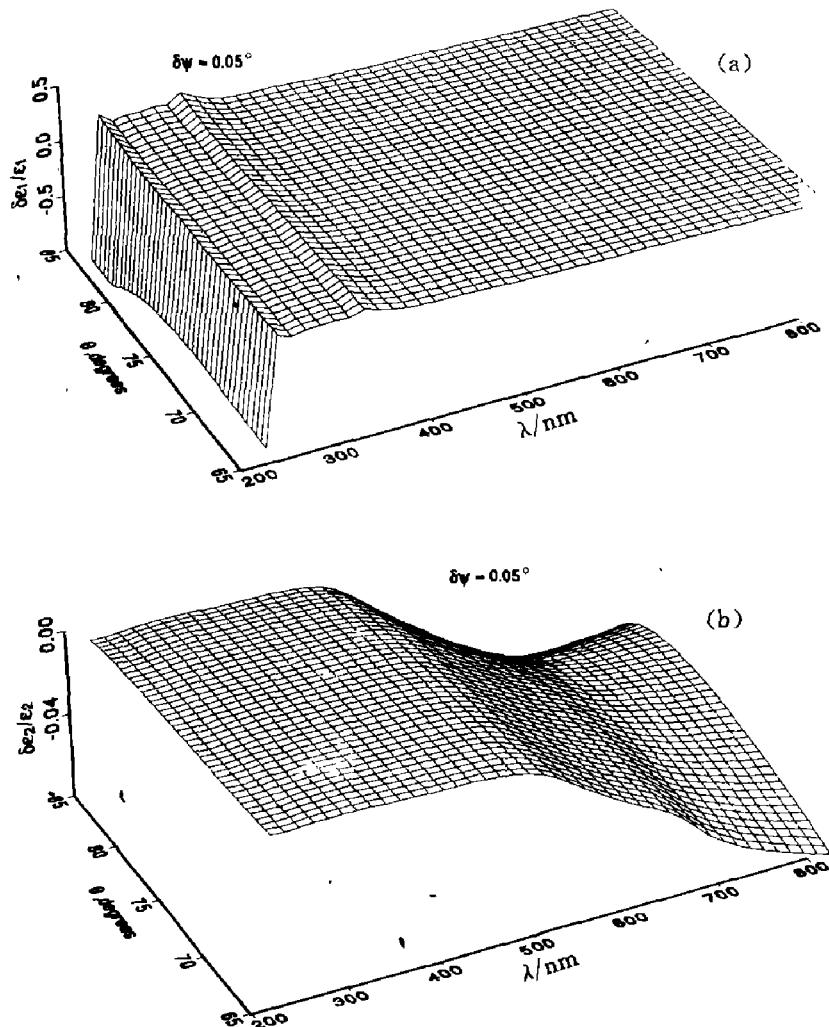


图 1 $\delta \Psi = 0.05^\circ$ 时 Au 膜光学常数相对变化值 $\delta \varepsilon_1/\varepsilon_1$ 和 $\delta \varepsilon_2/\varepsilon_2$ 对入射角和波长的关系

Fig. 1 The relative variations, $\delta \varepsilon_1/\varepsilon_1$ and $\delta \varepsilon_2/\varepsilon_2$, of optical constants of the Au film sample with the incident angle and wavelength at $\delta \Psi = 0.05^\circ$

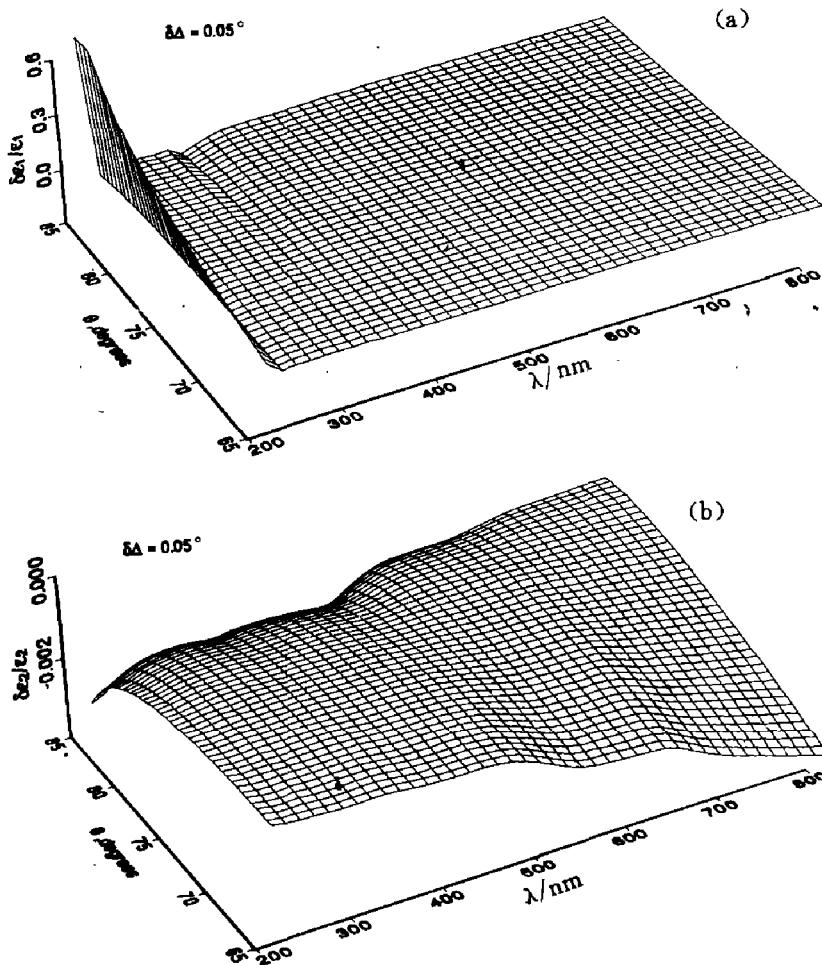


图 2 $\delta\Delta=0.05^\circ$ 时 Au 膜光学常数相对变化值 $\delta\epsilon_1/\epsilon_1$ 和 $\delta\epsilon_2/\epsilon_2$ 对入射角和波长的关系

Fig. 2 The relative variations, $\delta\epsilon_1/\epsilon_1$ and $\delta\epsilon_2/\epsilon_2$, of optical constants of the Au film sample with the incident angle and wavelength at $\delta\Delta=0.05^\circ$

在此条件下, 可得到最高的光学常数测量精度. 而由式(10)可解得 $\Delta=90^\circ$ 时 Φ_p 与光学常数的关系为

$$|\epsilon|^2 - 2\epsilon_1 \sin^2 \Phi_p = -\cos(2\Phi_p) \tan^4 \Phi_p. \quad (13)$$

如令 $\cos(2\Phi_p)=X$, 则可进一步得到

$$aX^3 + bX^2 + cX + d = 0, \quad (14)$$

式中 $a=-1-\epsilon_1$, $b=2-|\epsilon|^2-\epsilon_1$, $c=-2|\epsilon|^2+\epsilon_1-1$, $d=-|\epsilon|^2+\epsilon_1$. 为了求得光学常数的准确值, 在实验中可先按式(10)求得 ϵ , 然后从式(14)算出 Φ_p , 在此入射角下再作第二次测量, 可得到 Δ 近似等于 90° 时的准确光学常数值, 如有必要, 还可作更多的迭代.

金是最为稳定和便于研究的材料之一. 金的薄膜结构表面不易氧化, 且各向同性, 达一定厚度后在可见光区呈不透明性, 表面光滑平整, 是理想的研究材料. 本文选择金膜为研究对象, 虽然已有金的光学常数发表^[6], 但实际工艺条件制备的金膜的光学特性与理想样品之间往往存在明显的差异, 这通常被称为样品效应^[5].

我们利用金的光学常数值^[6],首先通过式(1)~(9)计算出不同入射角和不同波长下的 Ψ 和 Δ .然后假定 Ψ 和 Δ 的实验误差 $\delta\Psi$ 、 $\delta\Delta$ 均为 0.05° ,再由式(1)~(9)计算在此误差下光学常数值的相对偏差 $\delta\varepsilon_1/\varepsilon_1$ 、 $\delta\varepsilon_2/\varepsilon_2$,结果分别示于图1和2中.从图中可以看到,一方面,光学常数的相对变化与入射波长有关,对于 ε_1 ,在长波处测量精度较高,对 ε_2 的情况正好相反.这是由于 ε_1 的值在长波处较大,而 ε_2 的值在短波处较大造成的.另一方面,对于固定的入射波长,入射角的变化引起光学常数的相对变化也不同,这一点由图3可以看得更清楚.图3是3种入射波长下 $|\delta\varepsilon/\varepsilon|$ 与入射角关系曲线,图中当 $E=1.5\text{ eV}$ 时, $|\delta\varepsilon/\varepsilon|$ 的值最大可达2.5%,入射角为 80° 时其值最小,仅为0.6%左右; $E=2.5\text{ eV}$ 和 4.0 eV 时变化幅度相对较小,但均有一个极小值, $E=2.5\text{ eV}$ 时出现在 68° 左右,而 $E=4.0\text{ eV}$ 时出现在 70° 左右.当然,这只是考虑了 Ψ 和 Δ 的误差,实际上光学常数的测量精度是 Δ 、 Ψ 和入射角等的精度和各种实验偶然误差综合作用的结果.综上所述,对不同的入射波长选择合适的入射角进行测量,对提高光学常数的测量精度就显得十分必要.

2 实验测量

实验测量采用复旦大学物理系半导体实验室研制的高精度可变入射角动态型椭偏仪^[7].该仪器独创性地采用同步旋转起偏器和检偏器(转速之比为1:2)的测量方式,使被检测的光强信号中包含5个成份,即1个直流成份和4个交流成份.由傅利叶变换检测出的4个交流成份(频率分别为基频、2倍频、3倍频和4倍频),经过不同组合,可自恰地求出完整的椭偏参数 ρ 和 Δ (自恰度优于0.5%),从而直接算出材料的光学常数,克服了单一旋转检偏器型椭偏仪^[1]需测直流分量和位相的麻烦.另外,新引进的高精度入射角控制系统使入射角连续可变,角度分辨率为0.001°.

椭圆偏振光谱仪的工作布局为L→P1→P→S→A→D.光源L产生的准直性能优良的单色光束,经过偏振器P1后成为线偏振态的光束,再经起偏器P与待测光学系统S相互作用,由于s分量和p分量的两种偏振光在两种不同的光学媒质界面上反射时有着不同的反射系数,从而使光束的偏振态发生变化,其偏振态的改变由检偏器A检测,探测器D探测并输出信号.从该布局的椭偏仪检偏器出射的偏振光的电场矢量可表示为

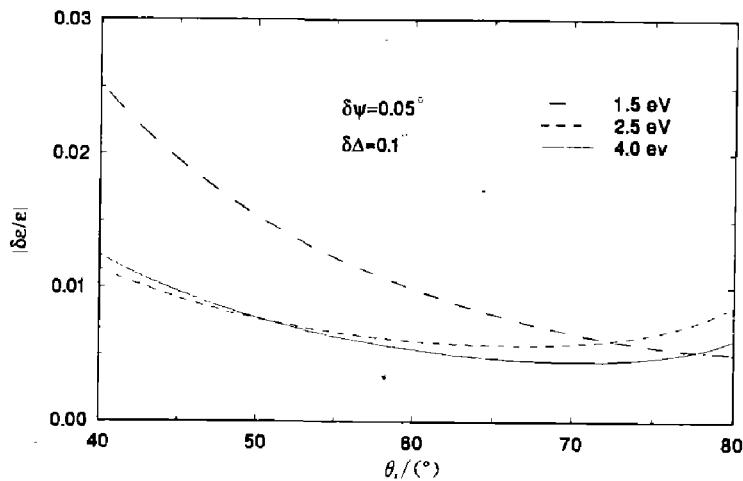


图3 入射光能量为 $E=1.5$ 、 2.5 、 4.0 eV 时Au膜 $|\delta\varepsilon/\varepsilon|$ 与入射角的关系计算值

Fig. 3 Calculated relationship between $|\delta\varepsilon/\varepsilon|$ and incident angle at the photon energy of 1.5 eV , 2.5 eV and 4.0 eV , respectively

$$E_f = \begin{pmatrix} (1, 0) & \begin{pmatrix} \cos A & -\sin A \\ \sin A & \cos A \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \tilde{r}_s & 0 \\ 0 & \tilde{r}_p \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \cos P & \sin P \\ -\sin P & \cos P \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & E_0 \end{pmatrix} \\ = (\cos A \cos^2 P \tilde{r}_s + \sin A \cos P \sin P \tilde{r}_p) E_0,$$

其中 $\tilde{r}_s = r_s e^{i\Delta_1}$ 为 s 分量偏振态的反射系数, $\tilde{r}_p = r_p e^{i\Delta_2}$ 为 p 分量偏振态的反射系数, P 为起偏器方位角, A 为检偏器方位角. 相应的出射光强为

$$\begin{aligned} I &\propto |E_f|^2 \\ &= (\cos^2 A \cos^2 P r_s^2 + \sin^2 A \sin^2 P r_p^2 + \frac{\sin 2P \sin 2A}{2} r_s r_p \cos \Delta) \cos^2 P. \end{aligned}$$

如果定义 $\Delta = \Delta_2 - \Delta_1$ 为 p 分量和 s 分量相位差, $\rho_0 = r_p/r_s$ 为 p 分量和 s 分量反射系数模之比, 并且在实验中让两个小角度高速步进马达带动起偏器和检偏器以 1:2 的比例作精密旋转 (即满足 $A=2P$), 则有

$$I = I_0 + I_1 \cos A + I_2 \cos 2A + I_3 \cos 3A + I_4 \cos 4A,$$

其中 I_0 为直流成分, $I_1 = \eta(3 + \rho_0 \cos \Delta)$, $I_2 = \eta(2 - \rho_0^2)$, $I_3 = \eta(1 - \rho_0 \cos \Delta)$, $I_4 = 1/4\eta(1 + \rho_0^2 - 2\rho_0 \cos \Delta)$. 在起偏器旋转一周 (分为 10000 步) 的过程中, 每步由计算机自动采集一组数据, 利用傅利叶分析的方法可求出 $I_1 \sim I_4$ 的值为

$$I_k = 2 \sum_{i=1}^N I_i \cos(kA_i)/N. \quad k=1, 2, 3, 4$$

求出 $I_1 \sim I_4$ 的值之后, 只要选取其中的 3 个便可得到 ρ_0 和 Δ , 即

$$\begin{cases} \rho_0 = \left[\frac{2(I_1 + I_3 - 2I_2)}{I_1 + I_3} \right]^{\frac{1}{2}}, \\ \cos \Delta = \frac{I_1 - 3I_3}{[2(I_1 + I_3)(I_1 + I_3 - 2I_2)]^{\frac{1}{2}}}; \end{cases} \quad (15)$$

或者

$$\begin{cases} \rho_0 = \left[\frac{9(I_1 + I_3 - 2I_2)}{2(4I_4 + 2I_1 + I_2)} \right]^{\frac{1}{2}}, \\ \cos \Delta = \frac{3(I_1 + I_3) - 4(4I_4 + I_2)}{[8(I_1 + I_3)(I_1 + I_3 - 2I_2)]^{\frac{1}{2}}}. \end{cases} \quad (16)$$

由式 (15)、(16) 两组独立的公式即可算出 ρ_0 和 Δ , 又能同时验证系统的自治度.

实验装置如图 4 所示. 由 100 W 溴钨灯产生的连续光通过 Hilger DU560 光栅型单色仪后产生 350~800 nm 范围内的准单色光经起偏器入射到样品上, 反射信号经过检偏器后

被 S20 响应的光电倍增管接收。起偏器和检偏器的同时旋转由两个步进马达控制。样品台上也安装了两个步进马达，分别控制入射角大小和探测臂位置，其控制精度可达 0.001° 。整个系统的工作由 AST-386 计算机自动控制，全部实验设备置于光学隔振平台上。

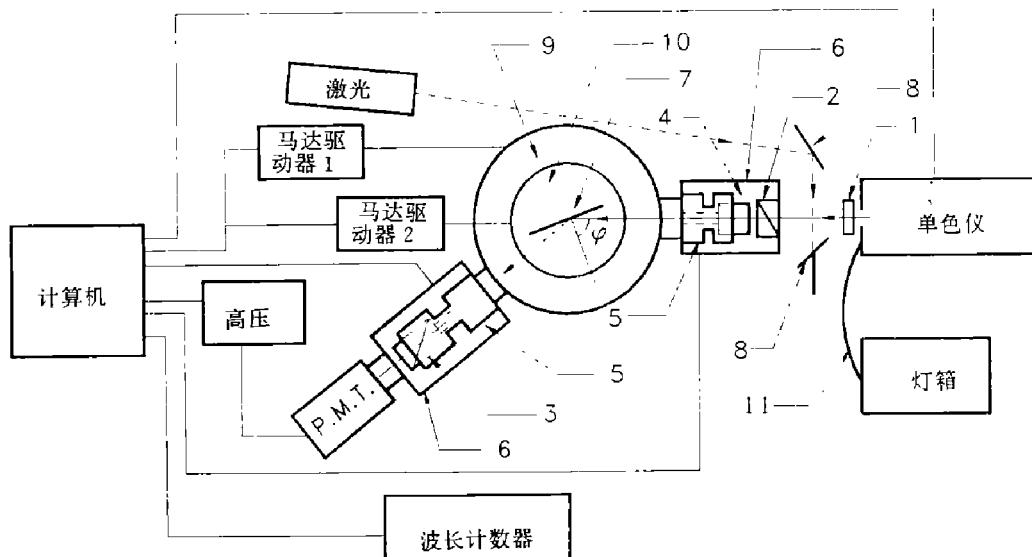


图 4 高精度可变入射角椭圆偏振光谱仪实验装置示意图

1: 滤色片；2: 起偏器；3: 检偏器；4: 起偏器；5: 步进马达；6: 暗盒；
7: 样品架；8: 平面镜；9: 探测器转台；10: 样品架转台；11: 光纤

Fig. 4 Schematic diagram of the optical and controlling system of the RAP ellipsometer

实验样品在 1.333×10^{-4} Pa 真空环境下，用蒸发淀积法生长在玻璃衬底上的约 300 nm 厚的金膜，在可见光区呈完全不透明性，以减少测量和数据分析的误差。

3 结果与讨论

根据前述，当入射角为主角时，可得到最高的光学常数测量精度，而主角是一个与入射光子能量有关的物理量，对于金膜我们对其关系进行了计算，结果如图 5 实线所示，图中虚线为金膜的测量值，计算值与实验值基本吻合，样品实际光学常数与计算时所取的数值之间的差异是造成计算值与实验值偏差的主要原因。金膜的主角在 2.5 eV 左右出现极小值，恰对应于 2.5 eV 处金原子内层 d 电子向费密能级发生跃迁的起始位置。如图 5 实线所示， $E = 1.5$ eV、2.5 eV 和

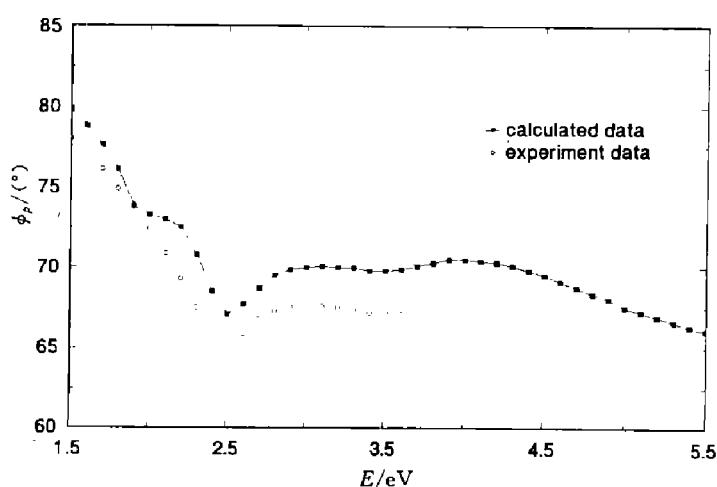


图 5 Au 膜主角与入射光子能量关系的计算值
(●) 与测量值 (○)

Fig. 5 Calculated and measured curves of the principal angle vs. the incident photon energy of the Au film sample

4.0 eV 时主角分别为 80° 、 68° 和 70° ，这样，图 3 中 3 种入射光子能量下光学常数相对变化极小值位置恰好与相应的主角对应，这进一步说明了在主角处测量，可得到最高的光学常数测量精度。

在入射光子能量为 2.5 eV 时，我们对金膜 $|\delta\epsilon/\epsilon|$ 与入射角关系的测量结果如图 6 虚线所示，该结果是在 2.5 eV 对应的主角 65° 下测出的光学常数值为基准得到的。可见，在主角附近的 $|\delta\epsilon/\epsilon|$ 与入射角变化关系较为平缓，随着入射角偏离主角，

$|\delta\epsilon/\epsilon|$ 的值逐渐增大。图 6 中的实线为假定 $\delta\Delta = 0.05^\circ$ 、 $\delta\Psi = 0.05^\circ$ （本系统可达到的实验精度）后 $|\delta\epsilon/\epsilon|$ 的理论计算值，同样是以 65° 下测出的光学常数值为基准得到的。 $|\delta\epsilon/\epsilon|$ 也在 65° 附近达到极小值，并且同实验结果有相同的变化趋势，但随着入射角偏离主角，数值上的偏差也越来越大，在 40° 时两者的差别达到 $\sim 1.5\%$ 。我们认为该差别可能是由于金膜上极薄的氧化层^[8]和生长的金膜依然存在轻微的各向异性，使实际样品与理想样品之间有一定的差异造成的。

图 6 入射光子能量为 $E = 2.5$ eV 时 Au 膜 $|\delta\epsilon/\epsilon|$ 与入射角关系的计算值（实线）和实验测量值（■）
Fig. 6 Calculated and measured curves of $|\delta\epsilon/\epsilon|$ vs. the incident angle of the Au film sample at $E = 2.5$ eV

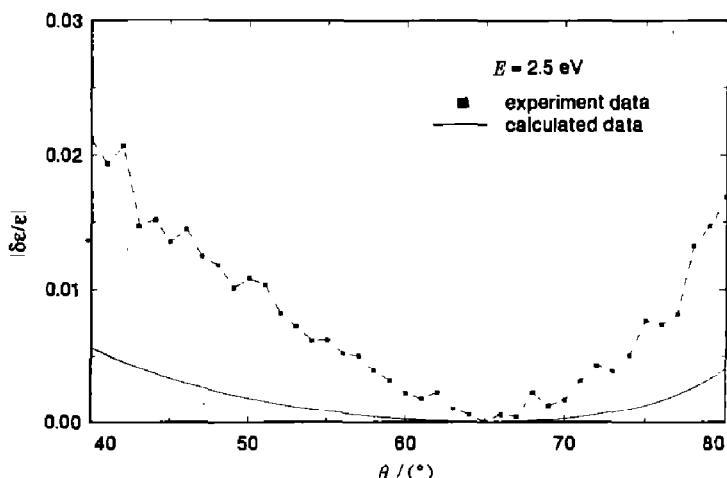
图 6 入射光子能量为 $E = 2.5$ eV 时 Au 膜 $|\delta\epsilon/\epsilon|$ 与入射角关系的计算值（实线）和实验测量值（■）
Fig. 6 Calculated and measured curves of $|\delta\epsilon/\epsilon|$ vs. the incident angle of the Au film sample at $E = 2.5$ eV

成的。图 7 为在 35° 和 65° 这两个入射角下对 Au 膜在 2.5 eV 处的 ϵ 值进行重复 100 次的测量结果，从图 7 可更明显地看出在不同入射角下测出的 ϵ 值有一定的偏离，在这两个相隔 30° 角下测得的 ϵ 值偏差约为 2%。这种由样品特性所决定的光学常数随入射角的变化不仅在金而且在其它材料中也有发现，对这种现象我们正在作更深入的研究。

另一方面，如图 7 所示，在 35° 时测出的 ϵ_1 与 ϵ_2 值的相对变化幅度分别约为 1.8% 和 2.5%，而 65° 时测出的 ϵ_1 与 ϵ_2 的相对变化仅分别为 0.5% 和 0.7%，这更清楚地反映了在 2.5 eV 时以 65° 的入射角（即主角）测得的数据具有相当高的稳定性。

图 8(a) 是固定入射角为 35° 时对金膜的 ϵ_1 和 ϵ_2 谱的测量结果。根据测出的光学常数的初步值，在不同的入射波长下，由计算机自动调整入射角到主角附近测量后得到的 ϵ_1 和 ϵ_2 的值如图 8(b) 所示。(b) 的数据质量明显优于 (a)，(a) 中的 ϵ_2 曲线尤其毛糙，数值上的偏差也大，特别是在入射光子能量区的两端。

综上所述，对于不同的入射波长，以主角作为入射角测量金膜的光学常数，可以得到最高的测量精度。这个条件对于其它体材料光学常数的测量同样有效，实验时只要在某一个角度下初略地测出 ϵ_1 和 ϵ_2 的值，就可以求得该体材料主角与入射光波长的大致关系，对于不同的波长，由计算机将入射角自动调整到主角附近，便可测得该波长下最高精度的光学常数。



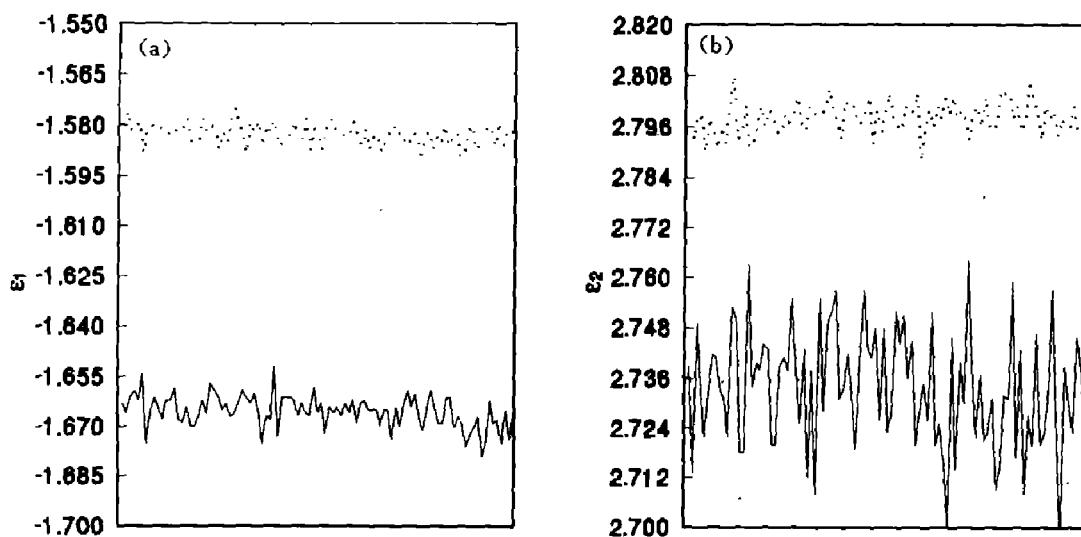


图 7 入射光子能量为 $E=2.5\text{ eV}$ 时分别选取入射角为 35° (实线) 和主角 (点线)
对 Au 膜 ϵ_1 和 ϵ_2 的重复测试结果

Fig. 7 Complex optical constants at $E=2.5\text{ eV}$ of the Au film sample measured at
 35° (the solid line) and principal angle (the dotted line)

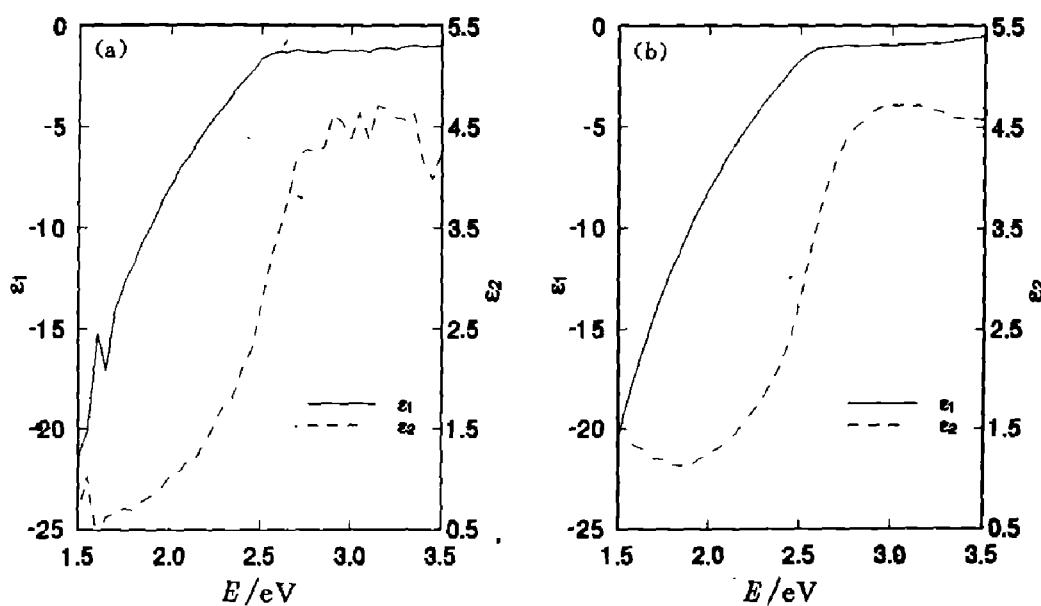


图 8 (a) 入射角为 35° 时 Au 膜 ϵ_1 和 ϵ_2 的测量值
(b) 对不同的入射光子能量, 由计算机自动调整到主角后 Au 膜 ϵ_1 和 ϵ_2 的测量值

Fig. 8 Complex optical constants of the Au film sample
(a) measured at the incident angle of 35°
(b) measured at the principal angle, which is adjusted automatically by the computer

参考文献

- 1 Aspnes D E. *Opt. Commun.*, 1973, **8**:222
- 2 R M A·阿查姆, N M·巴夏拉. 椭圆偏振测量术和偏振光, 梁尼基等译, 北京: 科学出版社, 1977, p188
- 3 Aspnes D E. *Optical Properties of Solids—New Developments*, B O Seraphin Ed., Amsterdam: North Holland; Chap. 15, 1976
- 4 Heavens O S. *Optical Properties of Thin Solid Films*, Chap. 4, 1955
- 5 Aspnes D E, Kinsbron E, Bacon D D. *Phys. Rev.*, 1980, **B21**:3290
- 6 Palik E D. *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, 1985, p.286
- 7 Chen L Y et al. *Appl. Opt.*, to be published
- 8 Kolb D M, Mcintyre J D E. *Sur. Sci.*, 1971, **28**:321

STUDY ON PRECISION OF SPECTROSCOPIC-ELLIPSOMETRY— MEASURED OPTICAL CONSTANT OF Au FILM*

FENG XINGWEI, SU YI, MA HONGZHOU, CHEN LIANGYAO, QIAN YOUHUA

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: In order to obtain the highest precision of optical constant measured by variable-angle scanning ellipsometry, the incident angle dependence of precision for different incident wavelengths for Au film was studied theoretically and experimentally. It was found that the best result can be obtained when the incident angle is chosen to be near the corresponding principal angle for different wavelengths. This optimum measuring condition is also suitable for other materials.

Key words: optical constant, ellipsometry, measurement precision.

*The project supported jointly by the National Natural Science Foundation of China and by the National Education Committee of China.