

# 模拟退火法在椭偏光谱数值反演中的应用

阳生红 余招贤 李辉道 张日理 莫党

(中山大学物理系, 广东, 广州, 510275)

0484.41  
0484.5

**摘要** 将模拟退火(SA)法应用于椭偏光谱数值反演,以达到同时得到介质薄膜的厚度和光学常数谱,并对SA算法作了说明和改进.作为应用实例,计算了Si衬底上的SiO<sub>2</sub>薄膜和Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>(BST)铁电薄膜的膜厚及光学常数谱,同时讨论了椭偏参数 $\psi$ 和 $\Delta$ 随膜厚及折射率变化的灵敏度.

**关键词** 模拟退火法, 椭偏光谱, 数值反演, 应用实例.

薄膜光学性质

## SIMULATED ANNEALING OPTIMIZATION ALGORITHM FOR INVERTING ELLIPSOMETRIC SPECTRA

YANG Sheng-Hong YU Zhao-Xian LI Hui-Qiu ZHANG Yue-Li MO Dang

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong 510275, China)

**Abstract** The simulated annealing (SA) optimization algorithm was used to invert ellipsometric spectra. The thickness and the optical constants spectra of the samples can be obtained simultaneously by this method. The adopted SA method was described in detail. As examples of application, calculated results of thickness and optical constants spectra of SiO<sub>2</sub> films and Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>(BST) ferroelectric films on Si substrate were given. The sensitivities in  $\psi$  and  $\Delta$  with respect to the refractive index and the thickness of the film were also discussed.

**Key words** simulated annealing optimization, ellipsometric spectra, inversion, applied examples.

### 引言

近年来,椭偏光谱技术在测量介质薄膜和研究表面方面得到了广泛的应用<sup>[1~3]</sup>.但由椭偏光谱仪测量到的只是椭偏参数 $\psi$ 和 $\Delta$ ,必须通过一定的解谱计算才能得到人们更感兴趣的介质薄膜光学特性,如折射率 $n$ 、消光系数 $k$ 、介电函数 $\epsilon$ 随光子能量的变化关系.椭偏光谱的解谱计算是一项高难度复杂问题,这不仅由于涉及到非常复杂的三角函数计算,由于求解方程的非线性和非正定性更增加了数值计算的难度.因此由椭偏参数求得介质薄膜参数的计算便成为椭偏光谱仪应用中的一个重要问题.国内外发展了几种算法,大多数限于传统的多维空间优化法.用传统的优化法进行椭偏光谱的数值反演有一些不足之处,其中最主要的一个弱点就是求解常常限于局部极小.本文探讨将具有全局搜索功能的模拟退火(SA)算法<sup>[4]</sup>应用于椭偏光谱数值反演,利用其全局搜索功能求解椭偏方程,并用该算法成功地计算了两个实例:Si衬底上的SiO<sub>2</sub>薄膜和

Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>(BST)铁电薄膜.结果表明,该算法是有效的.

### 1 问题概要

椭偏光谱技术的基本思想是:利用偏振态的 $p$ 光和 $s$ 光在界面或薄膜上的反射或折射时出现的偏振光振幅和位相的改变来计算所测系统的基本光学参数.

考虑空气-薄膜-衬底组成的单层膜光学模型.假定空气、衬底的复折射率已知,薄膜的复折射率为 $N_1$ ,且 $N_1 = n_1 - ik_1$ ,膜厚为 $d$ ,折射角为 $\varphi_1$ .则根据光的反射、折射定律和干涉公式,可以方便地算得椭偏参数 $\psi$ 和 $\Delta$ 值<sup>[5]</sup>.

$\psi$ 和 $\Delta$ 是膜厚 $d$ 、膜的复折射率 $N_1$ (即 $n_1$ 和 $k_1$ )以及入射光的波长 $\lambda$ 的函数,是通过椭偏测量得到的两个基本参量.问题可归结为根据一组椭偏测量值反演出薄膜的膜厚和光学参数.这就是椭偏方程的反问题.一般而言,椭偏方程的反问题是不正确的.这大大增加了反问题求解的难度.

椭圆方程反问题的求解是通过选择适当的迭代算法, 求解大量的正问题, 由迭代初始分布逐步逼近真实分布. 所以, 其最终转换为非线性最小二乘问题, 即

$$MF = \sum_{j=1}^Q [(\tan \Psi_j^M - \tan \Psi_j^C)^2 + (\cos \Delta_j^M - \cos \Delta_j^C)^2], \quad (1)$$

其中  $Q$  为椭圆测试点的数目, 上标  $M$  表示测试值,  $C$  表示计算值.

在求解式(1)的算法中, 传统多维空间的优化法一直为许多研究小组所采用. 但仔细分析可发现这样求解有一定的困难: (1)  $n_1$  和  $k_1$  谱线不连续或出现一些奇点; (2) 求解限于局部极小. 考虑到特定的材料, 其  $n$  和  $k$  随波长的变化关系总是确定的, 在有限的波长范围内, 我们总可以用一定的模型进行拟合. 基于此, 本文在建立光学模型的基础上, 采用具有全局搜索功能的 SA 法优化模型系数和薄膜厚度, 以期求得薄膜参数的真解.

## 2 光学常数模型

用一些经验函数描述介质薄膜的光学常数谱不乏很多成功的例子<sup>[5]</sup>. 一般而言, 经验函数都有一定的物理意义. 不同性质的介质薄膜可采取不同的经验函数或几个经验函数的组合. 对于要研究的介质薄膜, 我们在不同程度上对其性质都有所了解. 因此, 选择具有何种物理意义的经验函数不是主要困难. 本文采用其中被认为最有效的 3 种经验函数. 为了简单起见, 假设消光系数为零, 折射率  $n(\lambda)$  可表示为:

$$n^c(\lambda) = A + (B/\lambda)^2 + (C/\lambda)^4 + \dots, \quad (2)$$

$$n^f(\lambda) = n(\infty) + A \cdot$$

$$\frac{(-B^2 + 2EgB - 2Eg^2 + 2C) \cdot (1.24/\lambda)}{\sqrt{4C - B^2}[(1.24/\lambda)^2 - B(1.24/\lambda) + C]} + \frac{B(Eg^2 + C) - 4EgC}{\sqrt{4C - B^2}[(1.24/\lambda)^2 - B(1.24/\lambda) + C]}, \quad (3)$$

$$n^s(\lambda) = \left[ \sum_i \left( 1 + \frac{A_i^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \right) \right]^{1/2}. \quad (4)$$

其中上标  $C$ 、 $F$  和  $S$  分别表示 Cauchy、Forouhi-Bloomer 和 Sellmeier 经验函数,  $\lambda$  为入射光子波长. 有关这 3 种经验函数的进一步说明可参考文献[6]~[8]. 我们对这 3 种经验函数的有效性作了检验比较, 提供了一些很有参考价值的结果.

## 3 模拟退火(SA)算法原理及其改进

SA 算法是将组合优化问题与统计力学中的热平衡问题类比, 应用物理学中通过退火过程使晶体自由能稳定到最小能量这一方法去寻求函数的最优解或近似的最优解. 如果我们将式(1)中  $MF$  的值对应成一个物理态的能量, 那么就是可以用 SA 算法求解椭圆方程的反问题. 可以证明, 当退火温度趋于无限长时, 此法可给出最优解. 当然, 要达到退火时间无限长这个条件在实践中是不可能的, 因而如何改进优化效率就成为问题的关键.

设  $f$  是一个有  $N$  个变量  $x_1, x_2, \dots, x_n$  的实值函数. 我们的目的就是寻找一组合适的  $x_1, x_2, \dots, x_n$  使得  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  最小. 用  $X$  代表构形  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $X$  的允许值是有限的或无限的.

SA 算法从合法的定义域中随机选取一个构形作为初始态, 同时存在一个温度参数. 我们将初始温度定为  $T_0$ . SA 算法采用 Metropolis 算法来处理构形转移和搜索, 以使目标函数  $f$  达到最小. 它在每一次循环中任意选择一个或多个变量赋予新值, 其构形转移和搜索效率不是太高. 据此, 为了提高模拟退火效率, 我们作了如下改进.

在某个退火温度  $T_m$  下, 对于那些确定要改变的构形变量, 在有效定义域中随机选取一个值

$$x_i^{n+1} = x_i^n + \delta_m, \quad (5)$$

$\delta_m$  由具体问题确定. 新构形的目标函数计算出来后, 采用 Metropolis 判据, 判断新的  $x_i^{n+1}$  是否接受. 如果  $f(x_i^{n+1}) \geq f(x_i^n)$ , 则新的构形被拒绝. 除非  $\exp\{-[f(x_i^{n+1}) - f(x_i^n)]/kT\}$  大于一个  $[0, 1]$  上均匀分布的随机数. 如果一个构形被拒绝, 则  $x_i^{n+1}$  全部返回  $x_i^n$ . 如果  $f(x_i^{n+1}) \leq f(x_i^n)$ , 则新的构形被保留下来. 这样的工作将在给定的温度  $T_m$  下, 重复进行一定的次数, 然后降低温度. 退火温度按下式递减:

$$T_m = T_0 \ln 2 / \ln(k + 1), \quad (6)$$

其中  $T_0$  为初始温度,  $k$  为迭代次数. 这个算法持续到所有的变元在温度降低过程中被冻结, 或者目标函数的降低速度已经很小, 在统计意义上该值已经稳定.

从以上的叙述中可以看出, 改进后的 SA 算法有速度快的优势. 这是因为在同一温度下, 对于新的构形产生进行了判断, 并使之可调.

### 4 计算实例

作为对本文方法的检验,我们对实验测量的Si衬底上的SiO<sub>2</sub>薄膜和BST铁电薄膜的椭偏光谱进行了数值反演.椭偏光谱测量均在自行设计的高精度自动化转动检偏器式的光度法椭偏光谱仪上进行,入射角为70°,起偏器方位角为45°,波长范围为200~600nm,间隔为2nm.计算中的Si衬底数据引自文献[9].

#### 4.1 SiO<sub>2</sub> 薄膜

Si衬底上的SiO<sub>2</sub>薄膜样品采用干氧-湿氧法制备.我们用3种经验函数 $n^c(\lambda)$ 、 $n^f(\lambda)$ 和 $n^s(\lambda)$ 拟合了Si衬底上SiO<sub>2</sub>薄膜的椭偏光谱,如图1所示.由图1可看出,实验的椭偏光谱曲线(虚线)和拟合曲线(实线)基本相符.表1为3种经验函数的拟合参数结果,比较表1的结果发现:(1)薄膜厚度是一致的,由此可以说明3种经验函数的有效性;(2)Sellmeier函数给出了较小的MF值,用此函数拟合SiO<sub>2</sub>薄膜的光学常数谱较佳,这同文献[8]的结果是一致的.

图2是最优化计算得到的样品光学常数和文献

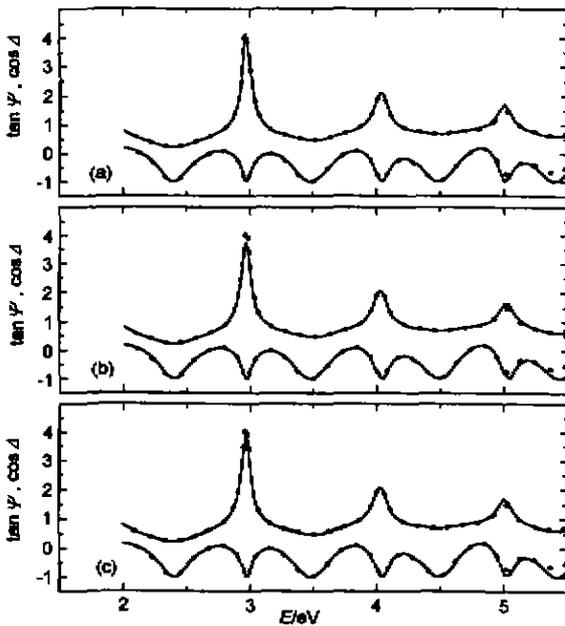


图1 用3种经验函数(a)  $n^c(\lambda)$ 、(b)  $n^f(\lambda)$ 和(c)  $n^s(\lambda)$ 拟合SiO<sub>2</sub>薄膜的测量椭偏谱和计算椭偏谱的比较

Fig. 1 Comparison of measured (...) and calculated (-) spectra of SiO<sub>2</sub> thin film fitted with three kinds of empirical functions (a)  $n^c(\lambda)$ , (b)  $n^f(\lambda)$  and (c)  $n^s(\lambda)$

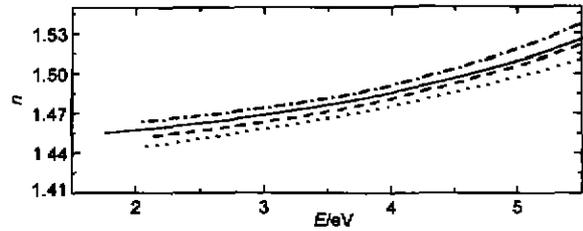


图2 用3种经验函数 $n^c(\lambda)$  (—)、 $n^f(\lambda)$  (---)和 $n^s(\lambda)$  (···)拟合SiO<sub>2</sub>折射率n与文献[9]数据(—)的比较

Fig. 2 The spectra of refractive index  $n$  for SiO<sub>2</sub> thin film fitted with three kinds of empirical functions  $n^c(\lambda)$  (—),  $n^f(\lambda)$  (---) and  $n^s(\lambda)$  (···) compared with the data quoted from Ref. [9] (—)

[9]数据的比较,3种经验函数拟合得到的光学常数与文献数据非常接近,由此可见,这3种经验函数具有一定的通用性.

#### 4.2 BST 铁电薄膜

钛酸锶钡(BST)系薄膜兼有钛酸钡(BT)及钛酸锶(ST)的优点,具有高介电常数、低损耗、室温顺电相和无老化疲劳,是下一代超大规模集成动态随机存储器(ULSIDRAM)最有希望的介质材料.本文在Si(100)衬底上用Sol-Gel技术制备了Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>

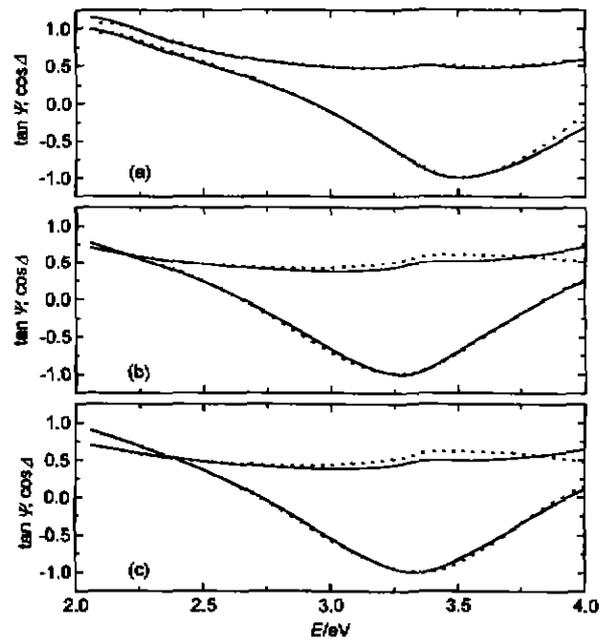


图3 (a)500°C、(b)650°C和(c)730°C热处理样品的测量椭偏谱(...)和计算椭偏谱(—)的比较

Fig. 3 Comparison of measured (...) and calculated (-) spectra for the sample annealed at 500°C (a), 650°C (b) and 730°C (c)

表 1 用 3 种经验函数  $n^c(\lambda)$ 、 $n^f(\lambda)$  和  $n^s(\lambda)$  研究 Si 衬底上  $\text{SiO}_2$  薄膜的椭圆光谱时的拟合结果  
 Table 1 Parameters obtained by fitting the measured spectra of  $\text{SiO}_2$  thin film on Si substrate using  $n^c(\lambda)$ ,  $n^f(\lambda)$  and  $n^s(\lambda)$  empirical functions

Cauchy ( $n^c(\lambda)$ )			Forouhi-Bloomer ( $n^f(\lambda)$ )			Sellmeier ( $n^s(\lambda)$ )			
A	B	C	$n(\infty)$	$E_g$	A	B	C	$A_0$	$\lambda_0$
1.46	49.6	95.1	1.34	2.00	$3.42 \times 10^{-2}$	20.7	115.2	1.04	94.95
$d=460.5\text{nm}$			$d=467.3\text{nm}$			$d=464.2\text{nm}$			
$MF=6.4$			$MF=8.5$			$MF=6.1$			

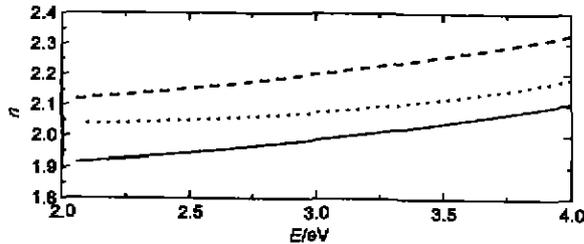


图 4 500°C (—), 650°C (···) 和 730°C (---) 热处理 BST 薄膜的折射率  $n$  谱  
 Fig. 4 Comparison of the spectra of refractive index  $n$  for BST thin film annealed at 500°C (—), 650°C (···) and 730°C (---)

$\text{TiO}_3$  (BST) 铁电薄膜, 厚度范围为 100nm 左右. 薄膜样品在光学快速退火炉中进行 15min 有氧退火热处理. 退火温度分别为 500°C、650°C 和 730°C, 通氧速率为 3min/l. 我们首次用椭圆光谱法测量了 5 个不同热处理条件的样品, 并采用本文介绍的方法对 5 个样品的椭圆光谱进行数值反演, 均得到了较好的结果. 图 3 为其中的 3 个样品拟合测试曲线的结果. 图中 BST 薄膜的椭圆光谱测试曲线(虚线)和计算曲线(实线)基本重合.

图 4 为 3 种不同热处理温度的 BST 铁电薄膜的光学常数谱,  $n$  值随光子能量的变化由 2.0 左右上升到 2.3, 类似于文献[10]中的情况. 比较 3 种样品的光学常数谱, 我们发现经 500°C 热处理的样品, 其折射率最小. 随着退火温度增加, 折射率增大. 由此可以初步得到 BST 铁电薄膜的一些结构信息与热处理温度的关系: 500°C 退火时, 由于晶粒成核生长不全, 薄膜表面致密度较低, 导致折射率较小; 650°C 退火时, 薄膜表面成核生长增加, 以及大晶粒的分裂使表面致密度明显增大, 因此折射率也有所增加; 730°C 退火时, 薄膜已结晶完整, 表面更加致密, 故其折射率最大.

## 5 结论与讨论

本文对椭圆光谱数值反演算法作了简单的回

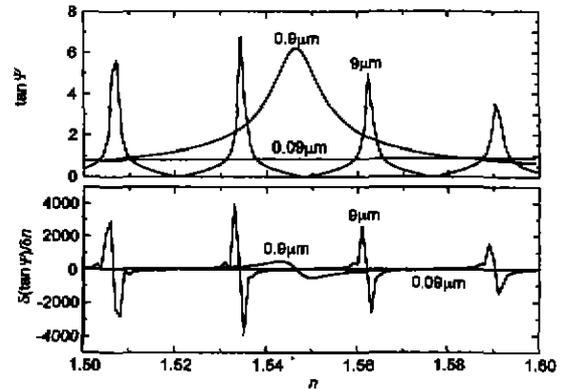


图 5 3 种不同膜厚的  $\tan\psi$  (上图) 和  $\delta(\tan\psi)/\delta n$  (下图) 随折射率  $n$  的变化曲线  
 Fig. 5  $\tan\psi$  (upper curve) and  $\delta(\tan\psi)/\delta n$  (lower curve) versus refractive index  $n$  for three different thicknesses

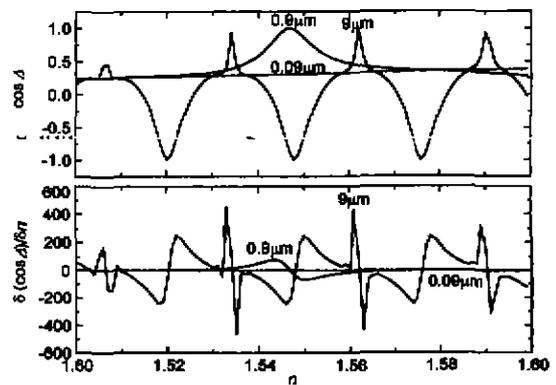


图 6 3 种不同膜厚的  $\cos\Delta$  (上图) 和  $\delta(\cos\Delta)/\delta n$  (下图) 随折射率  $n$  的变化曲线  
 Fig. 6  $\cos\Delta$  (upper curve) and  $\delta(\cos\Delta)/\delta n$  (lower curve) versus refractive index  $n$  for three different thicknesses

顾, 并首次将具有全局搜索功能的 SA 算法应用于椭圆光谱的数值反演. 可以认为, 采用合适的光学常数模型, 改进后的 SA 算法可在较短的时间内找到问题的全局最优解. 将该算法应用于 Si 衬底上的  $\text{SiO}_2$  薄膜和 BST 铁电薄膜的实例分析, 获得了令人满意的结果. 由于程序采用模块化编程, 优化变量数

可以任意选择. 因此本算法具有较大的灵活性和一定的通用性. 适合于不同光学常数模型及光学反射系统模型的椭圆光谱数值反演.

另外, 对于椭圆光谱数值反演问题, 椭圆参数对待求参量的灵敏度受到人们的普遍关注. 考虑这样的系统: 在 Si 衬底上的薄膜, 假定  $\varphi_0 = 70^\circ$ ,  $n_2 = 3.8573$ ,  $k_2 = 0.1483$ ,  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ . 图 5 和 6 给出了不同厚度下, 椭圆参数对折射率的灵敏度. 由图易见, 薄膜厚度越大, 灵敏度越高. 对于  $9 \mu\text{m}$  厚的薄膜, 灵敏度  $\delta(\tan\psi)/\delta n$  为  $-600 \sim 600$ , 而  $0.09 \mu\text{m}$  厚的薄膜, 灵敏度  $\delta(\tan\psi)/\delta n$  仅为  $1.01 \sim 1.04$ . 如果考虑  $\psi = 45^\circ$  时系统误差为  $0.1^\circ$ , 则测量  $9 \mu\text{m}$  厚的薄膜, 可导致折射率的不确定性  $\delta n$  为  $0.002$  (假定  $\delta(\tan\psi)/\delta n$  的平均值为  $100$ ). 而  $0.09 \mu\text{m}$  厚的薄膜,  $\delta n$  为  $0.2$ . 由此可见, 薄膜越厚, 系统误差对折射率的影响越小, 增加薄膜厚度, 有利于提高折射率的测量精度. 但是, 由于椭圆光谱仪受到极限分辨率的限制, 其对薄膜厚度的分辨存在一个极限厚度. 因此, 适当选择薄膜厚度有利于提高折射率的测量精度.

#### REFERENCES

- [1] HUANG Zhi-Ming, JIN Shi-Rong, CHEN Shi-Wei, *et al.* Development of infrared spectroscopic ellipsometer by synchronous rotation of the polarizer and analyzer, *J. Infrared Millim. Waves* (黄志明, 金世荣, 陈诗伟, 等. 同时旋转起偏器和检偏器的红外椭圆偏振光谱仪研制, *红外与毫米波学报*), 1998, 17(5): 321—326
- [2] LI Qiu-Jun, ZHANG Hai-Yan, LI Hui-Qiu, *et al.* Ellipsometric spectra of undoped and iodine-doped  $\text{C}_{60}/\text{TC}$  films, *J. Infrared Millim. Waves* (李秋俊, 张海燕, 李辉道, 等.  $\text{C}_{60}/\text{TC}$  薄膜与掺杂薄膜的椭圆光谱研究, *红外与毫米波学报*), 1999, 18(3): 225—229
- [3] LI Hui-Qiu, ZHANG Yue-Li, WEN Jin-Hui, *et al.* Optical properties of lead lanthanum zirconate titanate amorphous thin films, *J. Infrared Millim. Waves* (李辉道, 张曰理, 文锦辉, 等. PLZT 非晶薄膜的光学性质研究, *红外与毫米波学报*), 2000, 19(3): 1—4
- [4] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P. Optimization by simulated annealing, *Science*, 1983, 220(4598): 671—680
- [5] MO Dang. *Solid State Optics*. Beijing: Higher Education Press (莫党. 固体光学, 北京: 高等教育出版社), 1996: 136—139
- [6] Born M, Wolf E. *Principles of Optics*, sixth edition. New York: Pergamon Press, 1980, 95—105
- [7] Forouhi A R, Bloomer I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics, *Phys. Rev. B*, 1986, 34(10): 7018—7026
- [8] Jellison G E Jr. Examination of thin  $\text{SiO}_2$  films on Si using spectroscopic polarization modulation ellipsometry, *J. Appl. Phys.*, 1991, 69(11): 7627—7634
- [9] Edward P D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. London: Academic Press, Inc., 1985, 759—760
- [10] Tcheliabou F, Ryu H S, Hong C K, *et al.* On the microstructure and optical properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  films, *Thin Solid Films*, 1997, 305: 30—34