

椭圆偏振光谱数据处理的分段多项式法^{*}

李秋俊 莫 党

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 采用分段多项式拟合的方法处理椭圆偏振光谱测试数据, 可以同时得到样品的厚度和光学常数谱. 2 个计算实例, ① 为 SiO_2 薄膜, ② 为新型的掺镭的锆钛酸铅 (PLZT) 非晶类铁电薄膜. 该方法精度高, 具有较好的通用性.

关键词 椭圆偏振光谱, 数据处理, 分段多项式法

分类号 O 436.3

椭圆偏法 (ellipsometry) 是一种测定光在样品反射或透射后偏振状态变化的光学方法. 在椭圆偏法中, 测量不同波长下的椭圆偏参数 $\tan J$ 和 $\cos \Delta$, 便得到椭圆偏振光谱^[1].

J 和 Δ 是样品的厚度 d 、折射率 n 、消光系数 k 和光波长 λ 的函数. 在某一波长下, 由 d, n, k 可确定唯一的 $\tan J$ 和 $\cos \Delta$, 但反之, 除无膜固体样品这一特例外, 却不能得到 d, n, k 的解析表达式, 所以椭圆偏振光谱解谱一般都用数值解法.

在样品宏观结构确定的情况下, 通过物理模型可以简化椭圆偏振光谱的分析. 例如, 应用 Drude 的金属自由电子模型和 Lorentz 的电介质振子模型, 莫党和他的合作者们^[2]分析了 Au 膜-Si 衬底系统中的空洞、表面粗糙及过渡层的影响; Adachi 等^[3]应用经典和量子模型分析了 CdTe 的光学性质. 但不同的物理模型只能应用于相应的样品, 有一定的局限性. 能否找到一种较通用和普遍的方法, 即在样品宏观结构确定的情况下, 但不给物质光学常数以模型限制, 而同时得到物质的光学常数和膜的厚度? 这在原则上是可能的, 但由于该问题牵涉到的空间维数太高, 函数太复杂, 所以具体采取什么算法和操作, 其可行性和通用性等问题还需要进一步的探索和研究. 本文在经过多种方法探索的基础上, 认为分段多项式法是一种较可行和实用的方法, 并用该法成功地分析了两个实例: Si 上的 SiO_2 膜系统和 Si 上的掺镭的锆钛酸铅 (PLZT) 类铁电薄膜系统.

SiO_2 的光学常数可参阅光学手册^[4]. 追溯其原始文献, 发现 SiO_2 的光学常数的获得是在一系列波长下测试呈棱体的 SiO_2 的折射率, 采用 Sellmeier 色散方程的四项式拟合而得. 本文则通过测试厚度不同的一系列 Si 衬底上的 SiO_2 薄膜的椭圆偏振谱, 用分段多项式法拟合实验数据得到 SiO_2 的光学常数, 并同上述文献数据进行了对比.

PLZT 非晶铁电薄膜因其独特的“非晶铁电性”^[5]引起了人们的关注. 但还没有见到采

^{*} 国家自然科学基金 (19874081) 和广东省高等学校重点学科资助项目

收稿日期: 1998-03-06 李秋俊, 女, 29 岁, 博士

用椭圆偏振光谱法研究铁电非晶薄膜的工作发表. 本文测试了 PLZT 薄膜的椭圆偏振光谱, 用椭圆偏振光谱数据处理的分段多项式法第一次同时得到了 PLZT 非晶类铁电薄膜的 n 和 k .

1 原理及算法分析

1.1 原理

考虑空气-膜-衬底系统, 若对于这种单层膜系统有一种较通用和可靠的方法, 则通过递推可以解决多层膜问题. 设空气-膜-衬底的复折射率分别为 $\tilde{n}_1$, $\tilde{n}_2$, $\tilde{n}_3$, 膜厚为 d , 复折射率同 n 和 k 的关系为

$$\tilde{n}_j = n_j - ik_j, \quad j = 1, 2, 3 \quad (1)$$

根据反射、折射定律, 以及干涉公式, 可求出椭偏参数 $\tan J$ 和 $\cos \Delta$.

在衬底和空气的光学常数确定的情况下, $\tan J$ 和 $\cos \Delta$ 是膜厚 d 、膜的光学常数 $\tilde{n}_2$ (即 n_2 和 k_2) 以及 λ 的函数. 若有 n_2 和 k_2 随 λ 变化的序列 n_2 ($n_{21}, n_{22}, n_{23}, \dots, n_{2m}$) 和 k_2 ($k_{21}, k_{22}, k_{23}, \dots, k_{2m}$), 使

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

最小, 则该 n_2 和 k_2 的序列和 d 就是所求的解. 其中, m 为椭偏测试点的数目, 上标 M 表示测试值, 而 C 表示计算值.

1.2 算法分析

对于式 (2) 的最优化计算, 作者及其所在的研究小组采用过许多种优化方法, 包括复合形法、包维尔 (Powell) 法、变尺度法和方向加速法等, 但仔细分析可发现这样求得的解并不可靠, 表现为 n_2 和 k_2 谱线不连续或出现一些奇点. 这是因为由实验谱图 $\cos \Delta$ 不能确定 Δ 的真实值, 由一个 $\cos \Delta$ 对应着 2 个 Δ , 也就是对应着 2 组可能的 n_2 和 k_2 . 考虑到对于某种特定的材料, 其 n 和 k 总是确定的, 即其谱线随波长或光子能量的变化关系. 光学常数谱总是特定的, 利用这种特定的变化关系作为数学模型便可以去拟合实验数据. 但对于材料, 特别是未知新型材料, 一般很难通过物理分析来求得光学常数谱 $n(\lambda)$ 和 $k(\lambda)$ 的具体函数形式. 但采用 λ 的多项式来表达光学常数谱不失为一种好办法. 因为根据微积分知识, 任意函数曲线的全部或者部分总是可以采用适当的多项式来逼近, 通过改变多项式的阶数和系数来改变曲线的形状, 以达到拟合的目的. 总之, 多项式拟合可以处理相当一类非线性问题. 对于一组测试数据, 开始通常很难判断多项式拟合的阶数, 这时往往从低阶开始拟合, 根据方差分析和显著性检验判断是否需要增加阶数, 这样继续下去, 直到得到具有确定意义的最高阶数为止. 显著的概念是用来表征拟合的函数关系是否能很好地表达测试数据, 拟合越显著, 则说明函数关系越恰当, 其中又可分为相关系数显著性检验和 F 显著性检验等.

椭偏测量的多项式拟合对于波谱范围窄的测试数据有较好的效果, 但随着椭偏仪的不断改进, 以至于在整个红外至紫外波段内都能获得椭偏参数, 因此用一个多项式很难准确地描述整个小组段的光学常数谱. 根据微积分知识, 任何一函数都可以分段用多项式来逼近, 故不妨设

$$n^2(\lambda) = \begin{cases} n_1(\lambda), \lambda_{i-1} \leq \lambda \leq \lambda_{ji} \\ n_2(\lambda), \lambda_{ji} \leq \lambda \leq \lambda_{j+1} \\ \dots \\ n_j(\lambda), \lambda_{(j-1)i} \leq \lambda \leq \lambda_{ji} \end{cases} \quad (3)$$

其中, $n_j(\lambda)$ 表示第 j 段多项式, λ_{ji} 为第 j 段多项式与第 $(j+1)$ 段多项式分段处的波长值, “ i ” 表示分段. 只要满足 $n_1(\lambda), n_2(\lambda), \dots, n_j(\lambda)$ 在分段处有相同的函数值和相同的一阶导数, 那就可以得到 1 条光滑的谱线. 消光系数 $k_2(\lambda)$ 也有类似的讨论. 分段多项式的划分则视具体的测试谱线而定, 分段处通常选择在谱线形状发生较大改变的地方. 这就是椭圆偏振光谱数据处理分段多项式法最基本的思想, 实际上是属于数值反演典型函数法的一种.

至于具体的求解, 即确定模型参数 (包括多项式系数和薄膜厚度), 本文则采用了逐次线性化的间接处理方法, 过程中的算法包括选择了适当阻尼因子的列维布格-麦奎尔特 (Levenberg-Margardt) 法. 用这种局部寻优方法得到的结果同初值的选择非常有关. 初值选择的好坏直接影响计算时间和结果. 若初值选得不好, 花了较长的 CPU 时间, 仅仅得到一局部极小值. 因此, 我们在程序中还采用了对多元多峰最优化问题比较有效的统计试验法来确定其初值. 其思想是在一个比较宽的区域内随机投点尝试. 这对于找到最优点所在

的区域当然存在一定的概率. 但随机投点过程由于其随机性, 寻找到局部极小值的概率大大减小了. 在随机过程中恰当地进行抽样统计, 由统计信息决定下一步随机投点的重点区域, 这样不但可以使收敛结果不落入局部极小值, 而且还大大提高了收敛速度.

图 1 为程序流程示意图, 并不是全部详细的流程图. 统计试验法和 L-M 最优化方法及其它们所包含数值计算方法, 例如, 随机投点、插值、数值微分等可参阅有关的书籍^[6, 7].

2 结果与讨论

所有的椭圆测试均在自行研制的高精度自动化转动检偏器式的光度法椭圆偏振光谱仪^[8]上进行. 入射角为 70° , 波长范围为 200

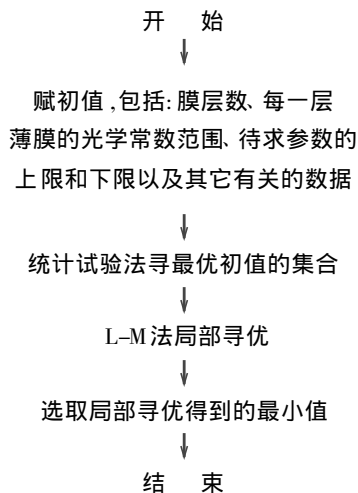


图 1 分段多项式法程序流程示意图

Fig. 1 Flow chart of piecewise polynomial method

~ 700 nm, 间隔为 2 nm. 计算中的 Si 衬底数据引自文献 [4].

2.1 SiO₂

Si 衬底上的 SiO₂ 薄膜样品由电子工业部第二十四研究所提供, 制备方法为干氧-湿氧法. 并附有用台阶测试仪得到的膜厚数据.

我们总共测试了厚度不同的 7 个样品, 除 6 号样品拟合结果较差, 其余样品均很好或较好 (图 2), 图 2 为其中的 3 个样品拟合测试曲线的结果. 因椭圆测试谱曲线呈现类似周期性的振荡, 反映出光学常数谱的变化较单调, 故拟合时通常采用 1 个三次或四次多项式. 表 1 为台阶测试仪测得厚度结果与程序计算得到的结果的比较.

图 3 为最优化计算所得的一些样品的光学常数与文献数据的比较, 请注意纵坐标的刻

表 1 台阶测试仪测得的厚度结果
与程序计算得到的结果比较

Tab. 1 Comparison between the thickness by
bench thickness gauge and that calculated

样品编号	1	3	4	5	6	7
台阶测试 d/nm	319	405	450	459	950	1 059
程序计算 d/nm	327	414	458	457	1 024	1 054
相对偏差 %	2.5	2.2	1.8	0.4	7.8	0.5

度, n 的绝对偏差没有超过 0.01. 我们的计算与文献值非常接近. 由此可见, 在 SiO_2 制备工艺技术相当成熟的情况下, SiO_2 薄膜的光学常数同其体材料应该是一致的.

2.2 PLZT非晶类铁电薄膜

PLZT薄膜由美国 UCLA 大学 Mackenzie 和许煜寰提供, 样品采用溶胶-凝胶技术制备. 在直径为 50 mm 的 Si (111) 圆片上形成膜厚范围在 300 nm 左右的 PLZT 薄膜, 经 300℃ 加热去掉有机成分. 样品是非晶的, 还残留少量的 C. 再在 450℃ 空气中退火 30 min, 便得到去 C 的致密化非晶薄膜样品.

图 4 为名义化学组份 (w %) 为 9/65/35 的 PLZT 非晶薄膜椭圆偏光谱的测试曲线和计算曲线. 拟合时采用了 3 个多项式, 类似周期性振荡部分为一段, 椭圆偏参数变化较平缓的高能部分为一段, 连接这 2 部分的中间区域为一段. 因未考虑 Si 衬底和 PLZT 薄膜之间的过度层, 故曲线重合不是很好. 图 5 为这种新型的类铁电薄膜的光学常数谱, n 随光子能量值由 2.13 左右上升到峰高 2.46, 然后又降至 1.45 左右, k 谱的吸收边约为 300 nm. 在整个波谱范围内光学常数满足克拉末-克朗尼格 (Kramers-Kronig) 关系, 并且许煜寰等^[5]在 632.8 nm 波长下得到非晶薄膜的 n 的范围为 2.0~2.2 (图 5 得到的约为 2.14). 由此可以说明数据的可靠性.

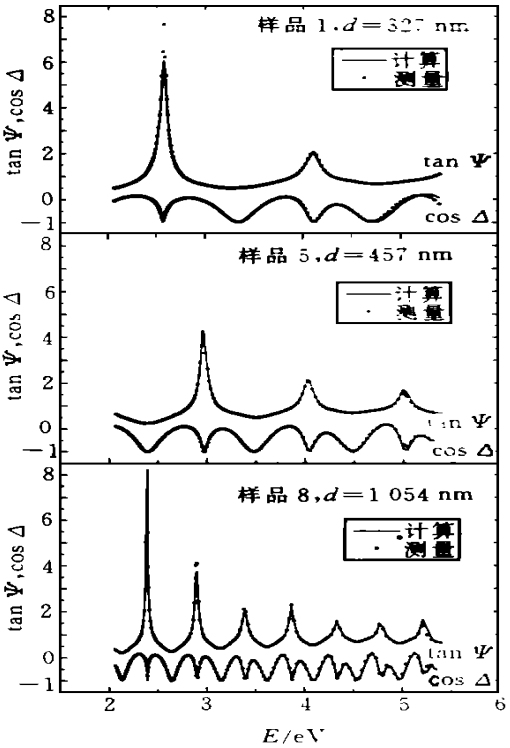


图 2 不同厚度的 SiO_2 薄膜椭圆偏谱测试曲线与计算曲线的比较

Fig. 2 Comparisons of spectroellipsometry of the SiO_2 between the measured and the calculated with different thickness films

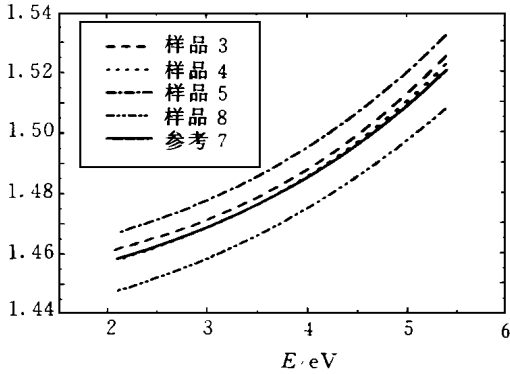


图 3 计算的 SiO_2 光学常数谱与文献 [7] 数据的比较

Fig. 3 Comparisons of the optical constant spectra of SiO_2 between the calculated and the quoted from [7]

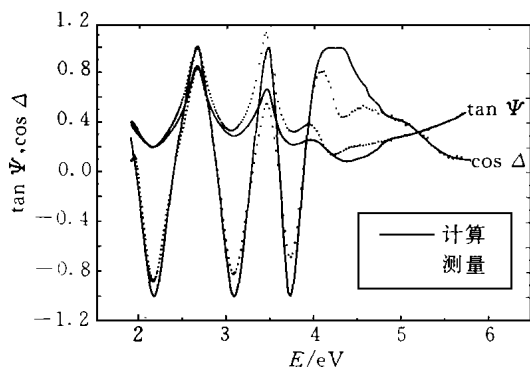


图 4 PLZT 非晶薄膜椭偏测试曲线与计算曲线的比较

Fig. 4 Comparisons of spectroellipsometry of the amorphous PLZT films between the measured and the calculated

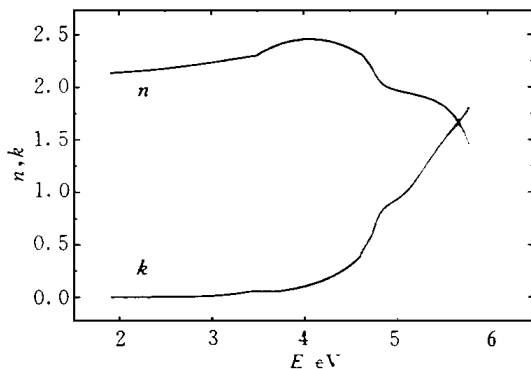


图 5 PLZT 非晶类铁电薄膜的光学常数谱

Fig. 5 Constant spectra of PLZT amorphous ferroelectric-like films

参 考 文 献

- 1 莫党. 固体光学. 北京: 高等教育出版社, 1996
- 2 陈东, 莫党. 硅衬底上薄金膜的椭圆偏振光谱和光学性质. 中山大学学报 (自然科学版), 1987 (2): 51~ 58
- 3 Adachi S, Kimura T, Suzuki N. Optical properties of CdTe: Experiment and model. J Appl Phys, 1993, 74: 3435~ 3441
- 4 Edward P D. Handbook of optical constants of solids. London: Academic Press, INC, 1985. 759 ~ 760
- 5 Xu Y H, Chen C H, Mackenzie J D. Electrical characterizations of polycrystalline and amorphous thin films of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ and BaTiO_3 prepared by sol-gel technique. J Non Cryst Solids, 1994, 176: 1~ 17
- 6 黄友谦主编. 数值试验. 北京: 高等教育出版社, 1989
- 7 李志良, 许梦杰. 计算实习. 北京: 高等教育出版社, 1989
- 8 朱德瑞, 赖天树, 李秋俊, 等. 高精度自动化椭圆偏振光谱仪. 中山大学学报 (自然科学版), 1997, 36 (4): 29~ 36

Data Analysis for Spectroscopic Ellipsometry with Piecewise Polynomial Method

Li Qiu jun* Mo Dang

Abstract The sample thickness and its optical constant spectra can be obtained simultaneously by fitting the measured spectroscopic ellipsometry data with piecewise polynomials. Two illustrative examples (SiO_2 film, lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) amorphous ferroelectric-like thin film) are presented to demonstrate that this technique is very precise and can be used generally.

Keywords spectroscopic ellipsometry, data analysis, piecewise polynomial method

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China