

光学薄膜非均匀性的实时椭圆偏振测量*

吴 启 宏

(浙江大学光学仪器系)

提 要

我们在真空镀膜机上装置了一套旋转检偏器式的自动光度椭圆偏振仪,对蒸发中的薄膜进行实时偏振测量。然后从偏振参数 Δ , Ψ 随厚度变化的轨迹中分析折射率的非均匀性情况。实验结果表明, ZnS 和 ZnSe 都具有近 100 \AA 的内表面过渡层和外表面过渡层,中间则基本是均匀膜层。

一、引 言

光学薄膜在几十年中已经从最简单的单层减反射膜发展到现代的包括几十层膜层的各种多层膜系。在这些膜系的设计和计算中,人们常常把实际的介质薄膜简化成只具有折射率和几何厚度两个参数的理想薄膜来处理,而这种均匀薄膜的折射率是不随厚度的增加而改变的。但是有不少薄膜不能用这样的简化模型来描写,它们的折射率随厚度的增加有明显的增大或减少。氧化物薄膜折射率的非均匀性就是一种典型的例子。折射率的非均匀性反映了薄膜微观结构的变化。介质薄膜都具有粒状生长的特征,如果粒体随着膜层的生长逐渐收缩或扩张,那么聚集密度就会发生变化,于是薄膜的折射率也就随着厚度而减少或增加。因此薄膜折射率非均匀性的研究从一个侧面可以提供薄膜微观结构的信息,是一项有意义的基础研究课题。研究薄膜非均匀性的方法已有不少报道^[1~5]。本文介绍用光度式自动偏振仪对真空热蒸发的 ZnS 、 ZnSe 等薄膜的折射率非均匀性进行实时测量的结果,并由此对 ZnS 和 ZnSe 薄膜的结构提出一些推测。

二、理论分析和实验方法

大家知道,椭圆偏振法在测量介质薄膜的折射率和厚度时具有较高的灵敏度,但是其测量结果易受薄膜折射率非均匀性影响。薄膜折射率稍有非均匀性,偏振参数 Δ , Ψ 随厚度变化的轨迹就会偏离均匀膜的曲线。这种敏感性反过来对于测量薄膜非均匀性是有利的条件。其次,偏振测量数据能同时提供薄膜厚度的信息,这使我们不必再单独进行厚度测量实验。加之偏振法对几十 \AA 的薄膜也能检测,所以选用偏振法来测定薄膜折射率的非均匀性是比较合适的。

我们在实验中首先对蒸发过程中的薄膜利用自动偏振仪进行实时测量,这样就取得了几十个该材料在各个不同厚度时的 (Δ, Ψ) 值,并且根据这些数据作出 Δ , Ψ 随厚度变化的

收稿日期: 1984年3月2日; 收到修改稿日期: 1984年10月5日

* 中国科学院科学基金资助课题。

轨迹。然后对上述轨迹进行分析,初步确定其折射率非均匀性的基本模式。最后,再借助于计算机对其进行精确的折射率轮廓拟合。

大家知道,均匀薄膜的等折射率曲线族(Δ , Ψ 随厚度变化的轨迹),是一系列互相叠套而不相交的卵形闭合曲线,这样,在 Δ , Ψ 平面上的每一点将唯一地对应于一对薄膜参数:折射率 n 和几何厚度 d 。

非均匀薄膜的 Δ , Ψ 随厚度变化的轨迹与均匀膜的轨迹有较大的不同, Δ , Ψ 与 n, d 不再唯一的一一对应。也即由于厚度在初始增加时,折射率变化的趋向不同,同一点的 Δ , Ψ 可以代表不同的 n 和 d 。把非均匀膜的轨迹与适当的均匀膜的轨迹作比较,可以看出以下几种

种折射率变化方式不同的非均匀膜轨迹的差别。

对于折射率随厚度单调增加的非均匀薄膜,计算表明,如果折射率高于玻璃基底的折射率,那么其轨迹(图 1 中的点划线)始终在折射率为其平均值的均匀膜轨迹(图 1 中的实线)的左边。若把这段轨迹上各点 Δ , Ψ 值按均匀膜处理,那么得到的一系列折射率值将随厚度增加非单调地变化。也就是厚度小于半个周期,即在第 4、第 3 象限时,该折射率逐渐增加;当厚度大于半个周期即在第 2、第 1 象限时,该折射率却逐渐减小。对于折射率随厚度单调减少的情况,则其轨迹将始终在折射率为其平均值的均匀膜轨迹的右边,如图 1 中的双点划线所示。

在实验中发现,薄膜的内外表面可能生成折射率较低的过渡层,当薄膜厚度增加时,内外层的折射率和厚度保持大致不变化。对于这种非均匀折射率薄膜,在前半周期,轨迹偏于折射率为其中间薄膜折射率的均匀薄膜的轨迹左边;到后半周期则偏于右边。把这段

轨迹上各点 Δ , Ψ 值按均匀膜处理,得到的一系列折射率值随厚度增加却是单调增加的。如果薄膜仅有低折射率的内过渡层,则开始仍偏在其左边,以后两者就基本重合。

在分析实验数据时,我们将对照上述几类非均匀薄膜轨迹的特点,对实际薄膜的非均匀性作出判别。

1. 实验装置

我们选用自动椭圆偏仪测量的原因在于薄膜的折射率灵敏地随蒸发速率、蒸汽入射角和基板温度等因素而变化。为了尽量减少各项误差,最好选择在真空中测量。其次自动偏振仪的测量速度快,在实时测量中能得到几十组数据,足以在 Δ , Ψ 平面上作出正确的轨迹。

偏振仪为 RA+FA (旋转检偏器+固定检偏器)型式。镀膜机的玻璃钟罩是立式圆柱型,光线能在水平方向垂直穿过钟罩壁,整个光路都安排在同一水平面内,如图 2 所示。光源采用稳功率的 He-Ne 偏振输出激光管。起偏器的通光方位调节在与入射面成 45° ,以保证入射到

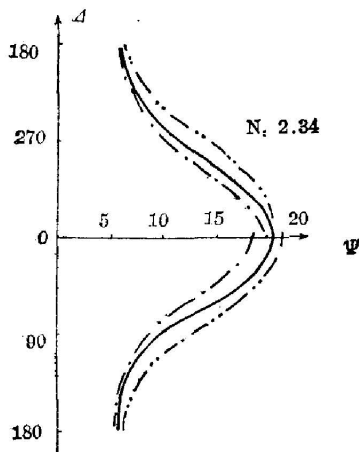


图 1 非均匀膜的 Δ - Ψ 计算曲线
Fig. 1 Calculated Δ - Ψ curves of inhomogeneous thin film

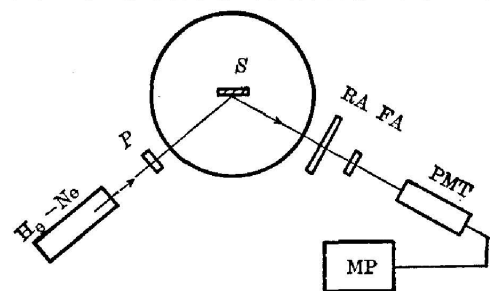


图 2 旋转检偏器椭圆偏仪的光路图
Fig. 2 Schematic diagram of RA+FA ellipsometer

样品的 P 分量和 S 分量振幅相等。样品由专用的夹具垂直置于真空室中心, 蒸发源也取垂直方位, 蒸汽分子是水平地从舟中射向玻璃基板。激光束垂直穿过钟罩壁, 经样品反射后, 穿过小孔光阑和钟罩壁, 就达到旋转检偏器。旋转检偏器用小直流电机带动, 用光电方法等间隔输出脉冲讯号, 作为记录用的同步触发信号。检偏器的转速为 40 rpm, 由于光电倍增管对不同方位的偏振光的灵敏度不同, 故在光电倍增管之前再加上通光方位在 X 射面内的固定方位偏振片, 以保证测量的准确性。我们用配有模数转换器的单板微处理机作为记录系统, 处理整个蒸发过程中的光强数据。

理论分析得出^[1], 对于 RA+FA 程式的偏振仪, 探测器接收到的光强 I 与旋转检偏器通光方位 A 的关系如下:

$$I = a_0 + a_2 \cos 2A + b_2 \sin 2A + a_4 \cos 4A + b_4 \sin 4A,$$

其中 a_0, a_2, a_4, b_2, b_4 为傅里叶系数。我们对实验测量得到的 N 个对应于不同检偏器方位 A_i 的光强 I_i 值, 按下列离散周期函数傅里叶系数公式计算, 就可以得到上述各系数。

$$a_n = \frac{2}{N} \cdot \sum_{i=1}^N I_i \cdot \cos nA_i, \quad b_n = \frac{2}{N} \cdot \sum_{i=1}^N I_i \cdot \sin nA_i,$$

N 可取 20, 36 或更多。

根据这些系数, 再求出斯托克斯参量:

$$s_0 = 4 \times (a_0 - a_4), \quad s_1 = \frac{8}{3} \times (a_2 - a_0 + 2a_4), \quad s_2 = \frac{8}{5} \times (2b_2 + b_4).$$

最后, 通过简单的变换求得 Δ, Ψ :

$$2\Psi = \arccos(-s_1/s_0), \quad \Delta = \arccos(s_2/s_0 \cdot \sin 2\Psi).$$

这种偏振仪是一种不完全的偏振仪, 求不出斯托克斯参量 s_3 的值, 造成无法判定 Δ 正负的困难。由于是从空向基片上镀膜, 能预先知道 Δ 变化的趋势; 故除个别点外, 均能毫无困难地正确判定 Δ 的符号。

非均匀薄膜的计算可以用折射率渐变的多层均匀膜来代替计算, 或是用文献[2]中的多层膜堆的单次反射近似公式。

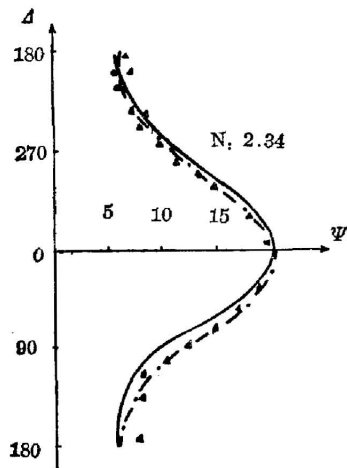


图3 ZnS 的实测曲线

Fig. 3 Experimental curve of ZnS

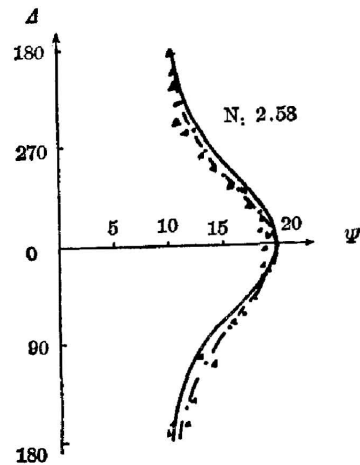


图4 ZnSe 的实测曲线

Fig. 4 Experimental curve of ZnSe

在测量中,玻璃钟罩处于受应力的状况,由于双折射,会引起的 $30^\circ\sim 40^\circ$ 的附加位相差,我们在每次抽真空之前,先在真空室中测量一次空向基板,对此抽真空后的数据,就能得双折射修正值。实验中采用室温的基板,真空度优于 5×10^{-5} 。由于蒸发源与基板的距离较近,蒸发速率稍高,为 $40\text{ \AA}/\text{sec}$ 左右。整个蒸发过程历时 $60\sim 120\text{ sec}$ 。材料均为上海冶炼厂的热压块料。

我们对 ZnS, ZnSe 和 Na_3AlF_6 三种材料进行了测量。实验曲线如图 3, 4, 5 所示。

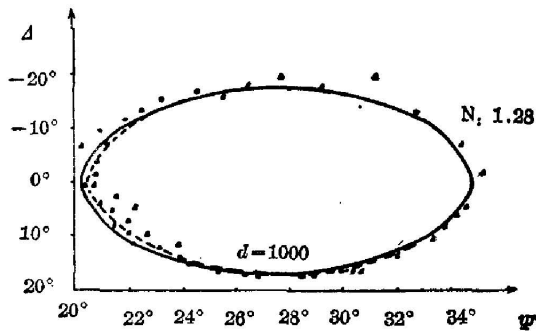


图 5 冰晶石的实测曲线

Fig. 5 Experimental curve of cryolite

2. 实验装置

ZnS 薄膜的轨迹有如下特点: 其轨迹上各点对应的均匀膜折射率随厚度逐渐增高(图 3 中的点划线)。在前半个周期,此值在 $2.3\sim 2.4$ 之间,在后半个周期,此值继续增大,个别点高达 2.5 。忽视薄膜的非均匀性,会得出 ZnS 具有渐增的折射率轮廓的错误结论。其实如前所述,这样的轨迹正说明 ZnS 具有内、外低折射率表面层。考虑到折射率变化起因于聚集密度改变,内外表面层折射率应具有渐变的性质。

按照这样的折射率轮廓模式,借助于计算机,得到与实测数据符合较好的一种结果为: 中间 ZnS 薄膜折射率基本均匀,为 2.36 ; 内、外表面层厚度都为 80 \AA ,折射率由 2.36 线性下降至 2.15 。按这样的模型,在总厚度小于 160 \AA 时,膜层中心的折射率低于 2.36 ; 而厚度大于 160 \AA 后, $n=2.36$ 的中间 ZnS 层厚度不断增加,但是内、外表面层折射率和厚度则保持不变。

ZnSe 的性质在许多方面与 ZnS 相似。实验结果表明它的折射率非均匀性也与 ZnS 类似。ZnSe 轨迹上各点对应的均匀膜折射率同样随厚度增大而逐渐增高(图 4 中点划线)。采取与 ZnS 类似的方法处理,得到较好的一种拟合模型为: 中间均匀层 ZnSe 的折射率为 2.63 ,内、外表面层厚度都为 120 \AA ,折射率由 2.63 线性下降至 2.2 。

冰晶石的实验结果基本符合单调下降变化的非均匀膜轨迹。在厚度较小时,轨迹上各点对应的均匀膜折射高于 1.28 ,在近 1000 \AA 以后轨迹与折射率为 1.28 的均匀膜轨迹接近。我们用折射率从 1.34 线性下降至 1.28 的 800 \AA 的非均匀层加上从 800 \AA 至 3000 \AA 折射率由 1.28 渐变至 1.27 的非均匀层来模拟,得到基本符合的结果。由于冰晶石的聚集密度较低,故折射率数值比在空气中测量值要低一些。

三、讨 论

ZnS 的折射率非均匀性已有几种报道。Oliver^[4]用布儒斯特角法测量的结果为: 在薄膜外表面有低折射率表面层,但在内表面则没有类似的情况。Nettefield^[5]用光度法测出 ZnS 在厚度从 $\lambda/4$ 增大到 $\lambda/2$ 以及更大厚度时,折射率是逐渐升高的。King^[3]用偏振法测出 ZnS 具有内、外表面层。我们的实验结果与 King 的报道基本一致。

King 的实验数据是对一系列分立样品在空气中测量得到的。我们的数据是在真空条

表 1 ZnS 分立样品的实验数据
Table 1 Experimental data of discrete sample of ZnS

	偏 振 参 数 Δ, ψ		对 应 的 均 匀 膜 n, d	
1	-42.12°	15.70°	2.24	227 Å
2	-52.90°	13.87	2.27	287
3	-61.04	12.55	2.28	333
4	-74.08	10.42	2.29	414
5	-89.2	8.60	2.30	486
6	245.32	6.37	2.31	585
7	223.96	5.38	2.32	645
8	157.42	4.97	2.33	792
9	106.58	7.72	2.34	945
10	83.62	10.87	2.38	1050

件下对蒸镀样品进行实时测量得到。我们也曾采用分立样品在消光型偏振仪上测量, 实验结果也基本一致(列于表 1 之中)。由于真空条件下干扰少得多, 从这些一致的实验结果中, 我们可以认为 ZnS 的表面层不是 ZnS 与空气中的某些成份作用产生的。根据 ZnS 和 ZnSe 的结构类似, 非均匀性也相似这一现象, 我们觉得该表面层很可能也是结构变化造成的。按这种设想推论, 那么就可能是原子在沉淀过程中到达基板时是先后不一致的。所以表面几十埃中聚集密度比较低, 离表面愈远, 聚集密度愈高, 形成非均匀的表面层。其形成机理类似于沙石堆, 堆得愈高, 中间愈紧, 而表面始终比较疏松。这种对表面层的推测尚是比较粗略的, 有待于深入研究, 以得到其它方法的证实。

在实验中得到唐晋发副教授的指导, 特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] P. S. Haung; *Sur. Sci.*, 1980, **96**, No. 1~3 (Jun), 108.
- [2] R. Jacobsson; *In Physics of Thin Films*, (Academic Press. Inc New, York), **8**, 51.
- [3] R. J. King; *Opt. Acta*, 1981, **28**, No. 8 (Aug), 1107.
- [4] W. R. Oliver; *Opt. Acta*, 1970, **17**, No. 8 (Aug), 593.
- [5] R. P. Netterfeld; *Appl. Opt.*, 1976, **15**, 1969.

In-situ measurement of inhomogeneity for optical thin films by ellipsometry*

WU QIHONG

(Department of Optical Engineering, Zhejiang University)

(Received 2 March 1984; revised 11 June 1984)

Abstract

An automatic photometric ellipsometer with a rotating analyser was constructed on a coating plant for in-situ inhomogeneity measurement of thin film during deposition. The information on inhomogeneity is obtained with the aid of the trace of the elliptical parameters Δ and Ψ versus film thickness. The experimental result suggested that transition layers of lower index may exist on either side of ZnS and ZnSe film while central parts between the transition layers are essentially homogeneous.

(上接 112 页)

式高速摄影机展开了竞争。

3. 在全息干涉技术方面,包括显微全息术、热塑全息术、非线性全息术、全息电影摄影及纤维光学在全息术中的应用等。特别是提出了用弹道学方法研究高速运动所涉及的空气动力学过程和使试验体周围的流体及尾流可见化的问题,并用直接阴影法、纹影法或干涉法等进行记录、分析。

4. 关于传统的光机式高速摄影机,会议上只有 8 篇文章(中国 2 篇),涉及这方面的内容主要是介绍了一些新设计的高速摄影机和新的光学设计方案。例如反射镜型的分幅、扫描两用摄影机,双通道高速电影摄影机和获得平面轨迹的反射镜扫描方案等。

5. 会议上共有五个专题报告会直接与应用技术有关,有论文 56 篇,占全部论文数的 1/3 多。此外,其它专题报告会中还有很多关于应用方面的论文(例如,在有关高速录像的专题中,50% 以上的论文与应用技术有关)。由此可见,高速摄影技术的应用在高速摄影领域中已成为一个很重要的分支,而且已不再局限于军事方面,它正迅速和广泛地应用于各个工业领域中。这次会议还有涉及到材料力学、燃烧及爆炸过程、流体力学、金属加工、木材加工、医学诊断、原子能利用等方面的论文。

苏联的年轻科学家乌沙可夫(Ushakov)获本届莎丁奖。

会议期间,举行了各国的代表会议,决定将于 1988 年在我国举行第十八届国际高速摄影及光子学学术会议。

会议同时举办了一个小型展览会。来自欧美、日本的近 20 家企业或代理商展出了各种高速摄影设备及其它摄影设备和有关书籍。

(查冠华)

* Supported by Science Foundation of Academia Sinica.