

软 X 射线(60~900 eV)超薄膜的光学常数

曹健林 陈星旦

(中国科学院长春光学精密机械研究所)

柳原美广 山本正树 波冈武

(日本东北大学科学计测研究所)

提 要

用反射率方法测定了软 X 射线波段(60~900 eV)超薄膜的光学常数。反射率测量在同步辐射光束线上完成。对测量数据做非线性最小二乘曲线拟合得出光学常数,同时还精密确定了超薄膜的膜厚与薄膜与基板表面粗度的均方根值。文中介绍了样品制备、反射率测量、数据解析及误差分析的方法,并给出了 C、Au、Pt 超薄膜的相应结果。

关键词: 软 X 射线, 超薄膜, 反射率。

一、引 言

在研制软 X 射线多层膜反射镜及其他光学元件的工作中,首先需要了解各种物质在该波段的光学常数,利用这些光学常数去挑选镀膜材料,做出膜系设计,定出每层膜厚的最佳值。为了测定该波段的光学常数,人们做过许多努力。V. L. Henke 等人利用测光吸收定出的原子散射因子计算过几乎所有物质($z=1\sim 94$)在 100~2000 eV 波段的光学常数^[1], D. L. Windt 等人也用反射率方法测量通几十种材料从 24 Å 到 1216 Å 之间一些波长点的光学常数^[2]。这些工作对应的都是块状材料或相对较厚的膜($d\geq 1000\text{Å}$),而软 X 射线波段多层膜系的设计,膜厚一般都小于 100 Å,这样超薄膜状态下的光学常数与块状材料或厚膜的光学常数是有差别的,所以测定超薄膜状态下的光学常数,积累这方面的精确数据,已成为研究该波段工作的迫切需要。

几年来,我们用反射率方法系统而精确地测定了 60~900 eV 之间 Au、O、Mo、Rh、Ru、Pt、W、Si 等物质在超薄膜状态下的光学常数^[3,4]。这些光学常数已成功地用于多层膜的设计和制备,取得一系列令人满意的结果^[4,5]。

二、样品制备和反射率测量

1. 样品制备

所有样品都镀在用 bowl feed 方法研磨 BK7 玻璃基板上,其表面粗糙度的均方根(rms)值为 4~6 Å(WYKO 干涉仪测量)。用离子束溅射和电子束蒸镀二种方法镀膜。镀

膜时用自制的椭偏仪对膜厚进行实时监控。镀膜装置及椭偏仪的详细情况具参考文献[4]。

2. 反射率测量

反射率测量工作在日本国立高能物理研究所光子工厂的同步辐射光束线 BL-11A 上完成。该线配有一台两米蚱蜢式单色仪和一台高精度反射率计(见图 1)。单色仪光栅为

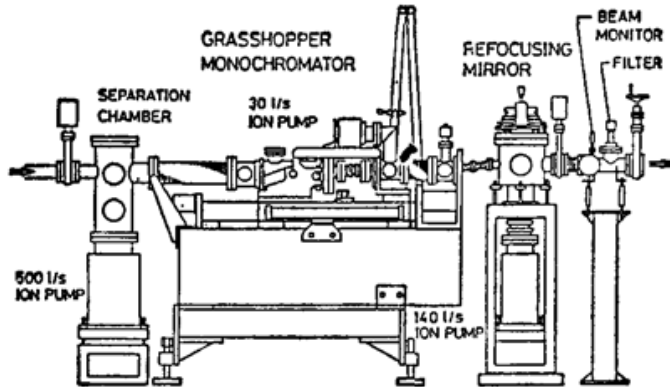


Fig. 1 Synchrotron radiation beam line BL-11A, KEK, PF.

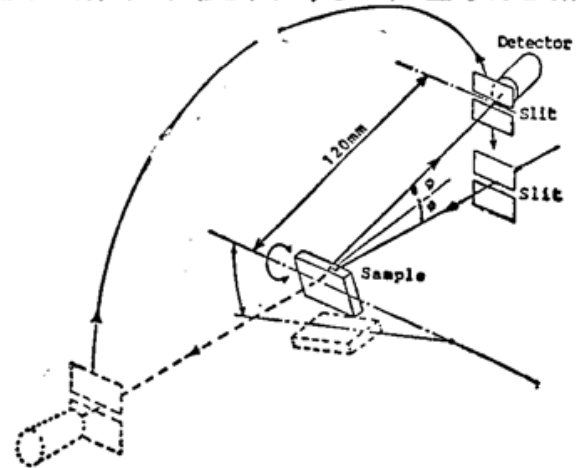


Fig. 2 Schematic diagram of reflectometer

600 l/mm, 表面镀 Os。工作时入射狭缝和出射狭缝一般都取 $100 \mu\text{m}$ 对应的通带宽度约为 0.8 \AA 。图 2 给出高精度反射率计的工作原理。样品和探测器可以相对独立地绕公共轴转动, 最小可控转角为 0.01° , 共轴偏心度不大于 $30 \text{ sec} \cdot \text{rad}$ 。探测器为一个涂 CuI 光阴极的光电管, 样品附近的真空度优于 $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 。

考虑到数据解析中对反射率测量的精度要求, 测量了反射率- λ 射角 ($R \sim \theta$)。整个测量区域 (60~900 eV) 分成 20~26 个测量点, 每点从掠入射开始, 测 15~30 个不同入射角的反射率, 直到信噪比小于 100 为止。为了消除高次光的影响, 根据测量区域的不同, 选用 4 片滤光片; Cu (900~450 eV), Ag (350~250 eV), C (280~140 eV), Be (110~60 eV)。

测量时光电信号同时从探测器和光束监视器(图 1)两处采集, 以消除光束抖动的影响。再结合一些其他措施, 测得的反射率其不确定性小于 2%, 测量中的仪器控制和数据采集、存贮、显示、绘图由两台 PC-9801 NEO 微机完成。详细的仪器描述和测量工作介绍见参考文献[3]。

三、物理模型和数据解析

1. 物理模型

使用的模型是考虑膜内多重反射的平行平板模型。设各向同性、膜厚为 d 、复折射率为

$$N_1(\lambda) = n_1(\lambda) - i k_1(\lambda) \quad (1)$$

的均质薄膜镀在复折射率为

$$N_0(\lambda) = n_0(\lambda) - i k_0(\lambda) \quad (2)$$

的无限厚基板上。当波长为 λ 的平行单色光从真空中以入射角 θ 照射到薄膜表面上时, 系统的振幅反射率为

$$r = (r_1 + r_0 e^{-i2\beta}) / (1 + r_0 r_1 e^{-i2\beta}), \quad (3)$$

其中 r_1, r_0 为薄膜对真空及基板的 Fresnel 反射系数, β 为内反射后的相位延迟因子, 定义为

$$\beta = 2\pi N_1 d \cos \phi / \lambda, \quad (4)$$

ϕ 由 Snell 定律

$$N_1 \sin \phi = \sin \theta \quad (5)$$

给出。对于软 X 射线波段, 必须考虑表面散射的影响。为了不使模型变得过份复杂, 引用标量散射理论并假定:

(1) 表面粗糙度的距离相关可以忽略, $\langle h \rangle = 0$, (h 为小面元的净高度) 且粗糙度服从 Gaussian 分布

$$P(h) = e^{-(h^2/2\sigma^2)} / (\sqrt{2\pi}\sigma), \quad (6)$$

式中 σ 为表面粗糙度的均方根 (rms) 值;

(2) 表面粗糙度对透过的影响可以忽略。

据此, 引入 Debye-Waller 因子修正两个表面的 Fresnel 反射系数, 定义为

$$D_0 = e^{-2(2\pi N_1 \cos \phi / \lambda)^2 \sigma_0^2}, \quad (7)$$

$$D_1 = e^{-2(2\pi \cos \theta / \lambda)^2 \sigma_1^2}, \quad (8)$$

其中 σ_0, σ_1 为基板及薄膜表面的 rms 粗糙度值。这样, 实际可测的光强反射率为

$$R = |(\tau_1 D_1 + \tau_0 D_0 e^{-i2\beta}) / (1 + \tau_1 \tau_0 D_1 D_0 e^{-i2\beta})|^2. \quad (9)$$

由于同步辐射的高偏振性以及装入样品后对反射率计的严格调整, 上式中的 Fresnel 系数全部采用 S 偏振的相应值。

2. 数据解析

(1) 变量选择 除了由反射率计读出 θ , 进而由 Snell 定律定出 ϕ 外, 按 (9) 式计算反射率需要 7 个参量; 对薄膜有 n_1, k_1, σ_1, d , 对基板有 n_0, k_0, σ_0 。由于是超薄膜, 膜内多重反射不能采取类似于文献 [2] 中的简单方法, 只将薄膜参量取做可变参量。经过大量的模拟计算和对各参量依赖程度的分析^[3, 4], 对上述 7 个参量做如下处理; n_1, k_1, d, σ_1 及 σ_0 作为可变参量; n_0, k_0 由测量基板反射率的方法独立定出 (在相同的测量系统中), 然后作为已知量代入决定其它 5 个量的计算中。为了减少离散性, 全部基板从同一块坯料中割出。

(2) 数学方法和评价函数 选用了阻尼非线性最小二乘法对测量得到的反射率值做曲线拟合。为了减少计算量, 计算偏微分的 Jacobi 矩阵由中心差分代替。

拟合中使用的评价函数定义为

$$F_0(E_j) = \sum_{i=1}^M [\log R_m(E_j, \theta_i) - \log R_0(E_j, \theta_i)]^2, \quad (10)$$

其中 $R_m(E_j, \theta_i), R_0(E_j, \theta_i)$ 的光子能量为 E_j , 入射角为 θ_i 时反射率的测量值和由 (9) 式给出的计算值, M 为该光子能量下 $R-\theta$ 测量的测量个数。

基于如下考虑, 所以采用对数拟合: 在软 X 射线波段, 所有物质的反射率都随入射角的减少而急剧减小。如果用线性拟合, 评价函数中非掠入射的贡献会变得很小, 而在掠入射情况下, 反射率对于光学常数的依赖性会大大降低, 仅靠掠入射条件下反射率的测量无法精确定出光学常数。

另一方面, 随着入射角的减小, 测量信噪比会变差。为了减少测量误差对解析过程的干扰, 保证反射率测量值的不确定性在 2% 之内, 设定 1×10^{-3} 做为阈值来筛选 R_m 。只有大

于此值的 R_m 才被用来做解析, 尽管 R_m 可以被测到 10^{-5} 量级, 经过这个筛选, (10) 式中的 M 一般在 $10 \sim 18$ 之间, 仍能满足曲线拟合中对测量点个数的要求。

(3) 曲线拟合过程 尽管 (10) 式中的 M 远大于 5, 为了保证结果的可靠性, 不能同时把 5 个可变参量用于曲线拟合计算。这不仅因为随未知参量的增加而增加的局部极小和多重解会干扰曲线拟合, 更重要的还在于, 如果拟合中有物理意义相同的可变量 (例如, σ_0 、 σ_1 都是反射率 R 的衰减因子), 拟合过程往往要以增加可变参量的个数来限制其变化范围, 这会使计算变得过于复杂。为此, 编制了一个 Step-by-Step 的解析程序^[5], 逐步引入除 n_1 、 k_1 外的其它参变量, 并引入辅助评价函数

$$F_1(E_j) = \sum_{i=1}^M [|\log R_m(E_j, \theta_i) - \log R_c(E_j, \theta_i)| + W_j f |d_j - \bar{d}|]^2, \quad (11)$$

其中 W_j 为反比于拟合残差的权重因子, f 为给定的系数, \bar{d} 为用 F_0 做拟合后得出的各个 d_j 的平均值, 由

$$\bar{d} = \frac{\sum_{j=1}^N W_j d_j}{\sum_{j=1}^N W_j} \quad (12)$$

给出。(11) 式考虑到, 物理模型中膜厚 d 与光子能量 E_j 无关。

整个拟合过程交替使用 F_0 、 F_1 两个评价函数, 分 9 步完成^[4]。各可变量的初值不断被暂态结果刷新, 逐步逼近最佳拟合值。开始时 n_1 、 k_1 的初值参照文献[1]粗略地给出, d 、 σ_0 、 σ_1 的初值由测量得到, 最终结果在相当大的范围内 (对 $\delta_1 = 1 - n_1$ 和 k_1 , 初值可在同数量级范围内任意取; 对 d 、 σ_0 、 σ_1 , 初值可增大或减少 2 倍) 独立于初值。

(4) 误差分析 要详细、深入地讨论这种解析得出的光学常数的误差是困难的。我们采用一种简单的近似方法。忽略 θ 误差的影响, 薄膜光学常数 $\delta_1 = 1 - n_1$ 、 k_1 的标准偏差可由下式估算:

$$\Delta \delta_1 \simeq \left[\sum_i (\partial \delta_1 / \partial X_i)^2 \Delta X_i^2 \right]^{1/2} = \left[\sum_i (\Delta \delta_1)_i^2 \right]^{1/2}, \quad (13)$$

$$\Delta k_1 \simeq \left[\sum_i (\partial k_1 / \partial X_i)^2 \Delta X_i^2 \right]^{1/2} = \left[\sum_i (\Delta k_1)_i^2 \right]^{1/2}. \quad (14)$$

其中 X_i 依次代数 R_m 、 $\delta_0 (= 1 - n_0)$ 、 k_0 、 σ_0 、 d 、 σ_1 。数值计算中 ΔR_m 、 $\Delta \delta_0$ 、 Δk_0 分别取为 2%、5%、10% (根据对反射率测量值和基板光学常数的不确定度的估计); 对于 d 、 σ_0 、 σ_1 , 由于这些值由解析过程得出, 其不确定性要受薄膜材料和厚度的影响, 计算中这些量的不确定度根据暂态结果的离散性具体给出。

由于以上计算中 Fresnel 反射系数全部使用了 S 偏振的相应值, 从解析过程中无法直接讨论偏振对光学常数结果的影响。

四、结果和讨论

图 3、图 4 给出两个曲线拟合的典型结果。图中的各种符号为反射率的测量值, 实线为用拟合得出的 n_1 、 k_1 、 d 、 σ_0 、 σ_1 以及 n_0 、 k_0 按 (9) 式算出的相应值。可以看出, 测量值和计算值拟合得极好。对于 $d > 50 \text{ \AA}$ 的样品, 测量值可被拟合到 (10) 式定义的 F_0 小于 5%, 对应于反射率的测量值与计算值取对数后的差 (相对) 小于 2%。考虑到测量误差及其他因素的影响, 可以认为已达到了该波段目前测量工作能达到的极限。

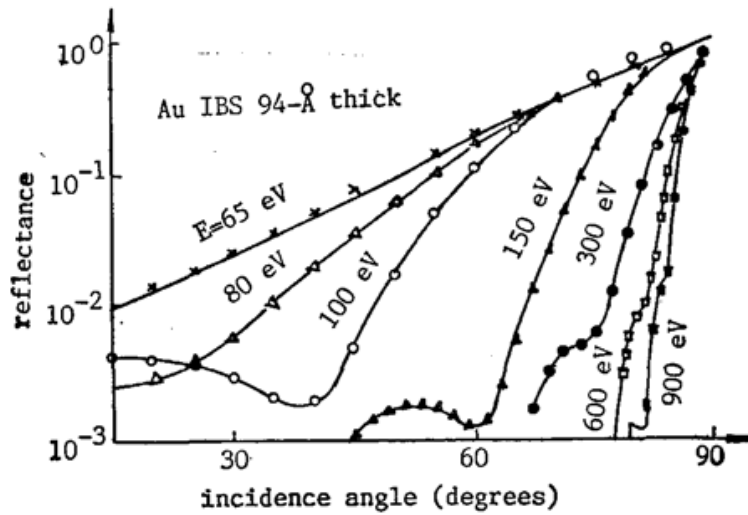


Fig. 3 The fitting results of superthin Au film

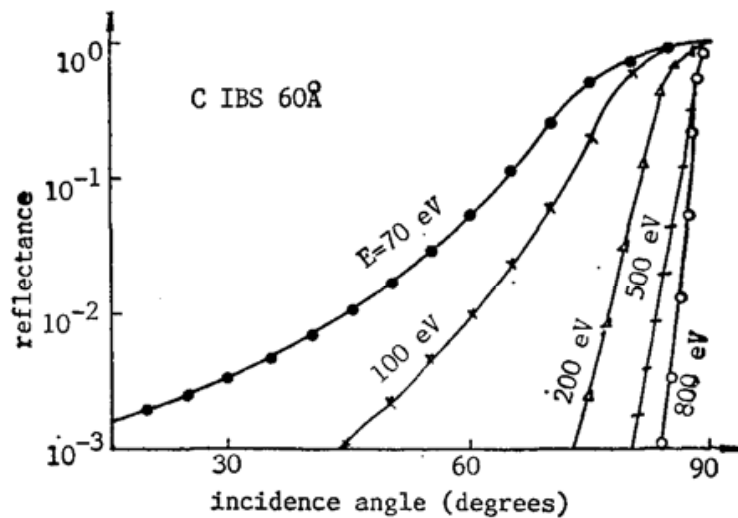


Fig. 4. The fitting results of superthin C film

关于解析得出的 δ_1 、 k_1 、 d 、 σ_0 、 σ_1 的收敛性, 不做逐一的讨论。一般地, 对于 $d > 50 \text{ \AA}$ 的样品, δ_1 和 k_1 对应于不同的初值的结果可分别收敛到第三位和第二位有效数字; d 、 σ_0 、 σ_1 对应于不同初值的解析结果, 其离散程度也分别在 5%、10%、10% 以内。需要指出, 这三个量是直接可测量的, 然而由于这些量本身很小, 本方法得出的值其离散性要优于目前直接测量所能达到的精度。这也是数据解析中将这三个量做为可变参量的原因之一。

表 1~3 给出 O、Au、Pt 的光学常数结果。解析得出的 d 、 σ_0 、 σ_1 也列在表中, 按 (13)、(14) 式做的误差分析其结果也以相对形式给出。从这些结果可以看出, 反射率方法能够很好地测定软 X 射线波段超薄膜的光学常数。对于析射率, $\delta (=1-n)$ 的大部分结果误差小于 10%, 这意味着 n 有 3~6 位有效数字。少数误差较大的点主要起源于有关物质的原子结构, 如吸收端。这些区域的光学常数变化剧烈, 要准确地测定有一定困难。对于消光系数 k , 总体说来其误差要大于折射率的误差。解析模型中薄膜消光系数 k_1 的作用有两个, 一是对 (9) 式给出的反射率 R 做一定贡献 (通过 Fresnel 反射系数), 二是使 R 衰减 (通过相位延迟因子 β 中的虚数部分)。 R 衰减的因素还有很多, 要描述这些过程必须引用更复杂的模型, 使用更多的参量, 而参量个数显然是被测量条件限制着的。这直接导致了薄膜消光系数 k 有较大的不确定性。

薄膜光学常数的测量精度直接与膜材料有关。一般说来, 重元素的消光系数较大, 较大

Table 1 Optical Constants of C(IBS)

$$d=64.7 \text{ \AA} \quad \sigma_0=11.6 \text{ \AA} \quad \sigma_1=4.1 \text{ \AA}$$

energy (eV)	$\delta = 1-n$	k	$\Delta\delta/\delta(\%)$	$\Delta k/k(\%)$
60	9.03 E-2	4.06 E-2	1	21
65	7.83	2.70	2	22
70	6.82	1.88	3	23
75	6.06	1.49	3	28
80	5.29	1.13	3	32
85	4.62	9.13 E-3	3	39
90	4.13	6.37	3	47
100	3.34	4.81	3	55
140	1.56	2.26	9	375
150	1.37	1.44	7	110
175	1.06	1.62	10	54
200	7.03 E-3	1.30	6	24
225	5.47	9.23 E-4	7	23
250	4.20	1.27 E-3	12	30
300	3.72	6.77	9	6
325	3.84	3.42	5	4
350	3.48	2.74	5	4
450	1.96	9.35 E-4	3	8
500	1.91	6.49	3	10
550	1.56	5.49	3	3
600	1.39	3.92	3	15
700	1.08	2.33	3	15
800	8.87 E-4	1.87 E-4	2	17
900	7.46	1.61	8	56

Table 2 Optical Constants of Au(IBS)

$$d=94.4 \text{ \AA} \quad \sigma_0=7.2 \text{ \AA} \quad \sigma_1=4.7 \text{ \AA}$$

E (eV)	$\delta = 1-n$	k	$\Delta\delta/\delta(\%)$	$\Delta k/k(\%)$
65	1.18 E-1	2.11 E-1	4	3
70	1.30	1.49	2	7
75	1.18	1.07	2	10
80	1.13	8.65 E-2	3	2
85	1.06	7.49	4	2
90	1.04	5.65	5	4
100	8.47 E-2	3.28	5	20
108	6.93	2.32	5	19
140	3.42	9.87 E-3	4	7
150	2.72	8.46	3	17
175	1.59	8.76	2	9
200	1.04	1.14 E-2	2	6
225	8.15 E-3	1.10	8	14
250	6.95	1.11	10	13
275	6.55	1.03	7	4
300	5.54	1.19	11	10
325	5.92	9.76 E-3	6	9
350	5.61	9.43	8	8
450	3.89	7.54	5	3
500	4.53	4.88	3	3
550	4.08	4.18	2	4
600	3.82	3.29	2	6
700	3.33	2.32	2	3
800	2.93	1.80	2	3
900	2.54	1.44	3	6

Table 3 Optical Constants of Pt(IFS)

$$d=161.0 \text{ \AA} \quad \sigma_0=5.8 \text{ \AA} \quad \sigma_1=4.6 \text{ \AA}$$

E (eV)	$\delta = 1-n$	k	$\Delta\delta/\delta(\%)$	$\Delta k/k(\%)$
60	8.71 E-2	2.17 E-1	3	1
70	9.78	1.25	2	3
80	1.10 E-1	9.90 E-2	2	3
90	1.01	6.37	2	2
100	8.09 E-2	3.48	3	7
150	2.41	1.11	2	7
175	1.46	1.32	1	3
200	1.05	1.56	5	6
225	7.91 E-3	1.52	6	6
250	7.33	1.46	4	4
275	6.75	1.27	4	4
300	6.55	1.35	6	4
350	6.57	1.03	2	4
500	4.48	5.08 E-3	2	2
550	4.52	4.37	2	2
600	4.16	3.58	1	2
700	3.59	2.64	1	2
800	3.08	2.01	1	2
900	2.69	1.60	1	2

的 k_1 可以通过减小多重反射来屏蔽基板参量的误差传递, 还可以通过增大 Fresnel 系数使测量延伸到较小的入射角。这些都会提高数据解析的精度。对于超薄膜, 多重反射的存在是干扰用反射率方法精密测定光学常数的一个障碍, 从这点出发, 表 1 的结果(C 的消光系数特别小)有特殊意义。这个结果说明, 本方法至少可以适用于原子序数大于 C 的超薄膜材料。

本方法测定的超薄膜光学常数其精确程度还与膜厚有关。对于仍处在岛状结构的膜, 测得的反射率包含着直接来自基板的反射(特别是对于入射角较小的情况), 平行平板模型不适用; 在已形成连续薄膜之后, 由于有吸收, d 的增加也会减少多重反射, 突出表面反射贡献。本文给出的光学常数结果与文献[1]基本相符。

参 考 文 献

- [1] V.L. Henke *et al.*; *Data Nucl. Data Tables*, 1982, 27.
- [2] D. L. Windt. *et al.*; *Appl. Opt.*, 1988, 27, No. 2, 246, 279.
- [3] M. Yanagihara *et. al.*; *Rev. Sci. Instrum.*, 1989, 60, No. 7(Jul), 2014; 2030.
- [4] 曹健林; 博士学位论文, (中国科学院长春光学精密机械研究所, 1989)。
- [5] M. Yamamoto *et al.*; *Proc. SPLE.*, 1989, 1140, 448~452.

Optical constants of superthin films in the soft X-ray region (60~900 eV)

CAO JIANLIN CHEN XINGDAN

(Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

MIHIRO YANAGIHARA, MASAKI YAMAMOTO, TAKESHI NAMIOKA

(Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, Sendai, Japan)

(Received 12 January 1990; revised 2 April 1990)

Abstract

The optical constants of superthin films have been obtained from the reflectance vs. angle of incidence measurements using synchrotron radiation in the 60~900 eV soft X-ray region. Nonlinear least square curve fitting method is used for analyzing the measured data. Results are given for samples of C, Au, and Pt prepared by ion-beam sputtering (IBS), and the film thickness, the rms roughness of both films and substrates are also determined.

Key words: soft X-ray; superthin films; reflectance.