

文章编号: 0253-2239(2003)12-1507-6

金刚石薄膜红外椭圆偏振参量的计算与拟合*

方志军 夏义本 王林军 张伟丽 张明龙 马哲国
(上海大学材料学院电子信息材料系, 上海 201800)

摘要: 用红外椭圆偏振仪对热丝化学气相沉积法制备的金刚石薄膜的光学参量进行了测量。由于表面状态和界面特性的差异,分别对镜面抛光硅片和粗糙氧化铝基片上的金刚石薄膜建立了不同的模型,并在此基础上进行了测试结果的计算拟合。为了综合反应诸如表面粗糙度等表面界面因素对测试结果的影响,根据衬底特性将表面层和界面层分离出来,并采用 Bruggeman 有效介质方法对它们的影响进行了近似处理。结果表明,硅衬底上金刚石薄膜的椭圆偏振数据在模型引入了厚度为 879 nm 的表面粗糙层之后能得到很好的拟合。而对于氧化铝衬底上的金刚石薄膜而言,除了在薄膜表面引入了粗糙层之外,还必须在衬底和金刚石界面处加入一层由体积分数为 0.641 的氧化铝、体积分数为 0.2334 的金刚石和体积分数为 0.1253 的空隙组成的复合过渡层(厚度 995 nm),才能使计算值与实验参量很好地吻合。

关键词: 金刚石薄膜; 光学参量; 红外椭圆偏振仪; 有效介质近似

中图分类号: O484.1 文献标识码: A

1 引 言

化学气相沉积(CVD)金刚石薄膜是一种近年来获得广泛重视和迅速发展的新材料。由于具有良好的透光性、耐磨性和耐化学腐蚀性,使金刚石膜成为最理想的光学窗口材料和光学部件涂层材料^[1]。由于金刚石薄膜的光学参量强烈地依赖于制备方法和工艺条件,并表现出明显的离散性。因此,如何准确、快速测量其光学参量一直是金刚石薄膜研究中一个重要课题。椭圆偏振法由于具有较高的精度和灵敏度,而且测试方便,对样品无损伤,在光学薄膜的研究中受到极大的关注^[2]。但是,由椭圆偏振法得出的数据并不能直接给出诸如厚度、折射率等薄膜参量,这些参量必须通过建立适当的模型、并与测量数据拟合才能得到^[3]。

本文在透明多层薄膜模型的基础上,结合不同衬底上金刚石膜的具体情况,考虑到薄膜表面粗糙度和衬底与薄膜间过渡层等微结构的影响,建立了相应的模型,并用 Levenberg-Marquardt 算法^[4]进行了非线性拟合,得出了与测量数据十分吻合的结果。

2 实 验

本文采用热丝化学气相沉积法(HFCVD)生长金刚石薄膜。具体而言是以 6 根直径 0.4 mm 的钨丝作为加热源,钨丝与衬底的距离保持在 8 mm。反应室抽好真空以后,通入反应气体氢气和乙醇至 3.8 kPa,其中乙醇的体积百分比保持在 0.8%。衬底温度由置于衬底底部的热电偶给出,并始终控制在 780 °C 左右。详细内容可参见已发表文献^[5]。文中采用的衬底材料有两种:镜面抛光的硅片和未经抛光的氧化铝基片。

样品的椭圆偏振测量是在 NS-IRSE-1 型红外椭圆偏振光谱仪上完成的。该仪器采用了旋转起偏器、固定检偏器的光度式结构,消除了光源的剩余偏振和探测器对偏振态的敏感性;采用傅里叶变换得出光强信号中 $2\omega_0$ 、 $4\omega_0$ 频率分量,利用 $2\omega_0$ 和 $4\omega_0$ 相位值计算椭圆偏振参量,避免了准确测量强度的困难性。仪器的工作波长在 2.8~12.5 μm 之间,分辨力为 4 cm^{-1} ,入射角为 68° ,入射角控制精度优于每脉冲 0.001° ,样品准直度优于 0.01° 。

3 结果与讨论

3.1 实验数据的测量

本实验采用椭圆偏振法的原理是,线偏振光源首先通过起偏器(Polarization state generator, PSG),再经过样品的反射,最后到达检偏器

* 国家自然科学基金(60072033)、上海市科委重点项目资助课题。

E-mail: kevenfang@163.com

收稿日期:2002-09-12; 收到修改稿日期:2002-10-28

(Polarization state detector, PSD) 并被探测器收集。通常人们采用斯托克斯矢量来表示通过起偏器、检偏器的光的偏振状态 \mathbf{S} , 即

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{\text{total}} \\ I_x - I_y \\ I_{\pi/4} - I_{-\pi/4} \\ I_r - I_l \end{bmatrix}, \quad (1)$$

其中 S_0 表示光的总能量; S_1 表示 x 轴 y 轴方向上的

能量差; S_2 表示偏振光为 $+45^\circ$ 和 -45° 时的能量差; S_3 表示右旋圆偏振光和左旋圆偏振光的能量差。对于线偏振光而言, S_3 等于 0。假设所有元件都是理想的, 则探测器检测到的最终光强为

$$I = \mathbf{P}_{\text{PSG}} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{P}_{\text{PSD}},$$

其中 \mathbf{M} 表示光与样品相互作用的米勒 (Müller) 矩阵, 对于各向同性材料而言, 米勒矩阵具有如下形式:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -\cos 2\psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\psi \cos \Delta & \sin 2\psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\psi \sin \Delta & \sin 2\psi \cos \Delta \end{bmatrix}, \quad (2)$$

又由于本文采用的是旋转起偏器、固定检偏器的光度式结构, \mathbf{P}_{PSG} 和 \mathbf{P}_{PSD} 分别具有如下形式:

$$\mathbf{P}_{\text{PSG}} = \begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2P \\ \sin 2P \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{P}_{\text{PSD}} = [1 \quad \cos 2A \quad \sin 2A \quad 0], \quad (3)$$

其中 $P = \omega_0 t$, ω_0 为起偏器的旋转角频率; A 为检偏器的偏振角度。代入 \mathbf{P}_{PSG} 、 \mathbf{M} 和 \mathbf{P}_{PSD} 后可得

$$I \propto \eta \left(\cos^2 A \cos^4 P + \frac{1}{4} \rho_0 \sin^2 A \sin^2 P + \frac{1}{2} \rho_0 \cos \Delta \sin 2A \sin 2P \cos^2 P \right), \quad (4)$$

其中 η 为与光强和探测器特征有关的比例系数。如果取 A 固定不动, 有

$$I \propto I_0 + I_{2c} \cos 2P + I_{2s} \sin 2P + I_{4c} \cos 4P + I_{4s} \sin 4P, \quad (5)$$

这里

$$\left. \begin{aligned} I_0 &= \frac{\eta}{8} (3 \cos^2 A + \rho_0^2 \sin^2 A), \\ I_{2c} &= \frac{\eta}{2} \cos^2 A, \\ I_{2s} &= \frac{\eta}{4} \rho_0 \cos \Delta \sin 2A, \\ I_{4c} &= \frac{\eta}{8} (\cos^2 A - \rho_0^2 \sin^2 A), \\ I_{4s} &= \frac{\eta}{8} \rho_0 \cos \Delta \sin 2A, \end{aligned} \right\} (6)$$

$$\left. \begin{aligned} I_{2c} &= \frac{2}{N} \sum_{t=1}^N I(t) \cos[2P(t)], \\ I_{4c} &= \frac{2}{N} \sum_{t=1}^N I(t) \cos[4P(t)], \\ I_{2s} &= \frac{2}{N} \sum_{t=1}^N I(t) \sin[2P(t)], \\ I_{4s} &= \frac{2}{N} \sum_{t=1}^N I(t) \sin[4P(t)], \end{aligned} \right\} (8)$$

椭圆参量可由

$$\left. \begin{aligned} \rho_0 &= \frac{\sqrt{1 - 4I_{4c}/I_{2c}}}{\tan A}, \\ \cos \Delta &= \frac{I_{2s}/I_{2c}}{\sqrt{1 - 4I_{4c}/I_{2c}}}, \end{aligned} \right\} (7)$$

获得。

实验上只要测定由 (5) 式所表示的光强值与起偏器方位角 P 的关系, 便可通过傅里叶变换方法求出四个光强分量系数:

因此通过测量起偏器旋转一周内光强信号的变化 $I(t)$, 经傅里叶变换 [(8) 式], 由 (7) 式能得到椭圆参量。

3.2 模型初始光学参量的确定

对于衬底材料而言, 可直接采用其相应体材料的文献值作为初始参量。拉曼光谱表明, 文中所得金刚石质量较高, 除了金刚石相之外基本无其它相存在, 且所得薄膜比较厚, 故也可直接用相应的文献值作为初始参量。但是, 薄膜的表面和界面由于存在大量的空隙和其它杂质, 其光学性质与相应的体材料存在较大的差异, 故不能直接用它们相应的体材料数据作为初始参量。目前, 在确定这些与体材料结构

和组成存在较大差异的特殊层的光学参量时,最常用的方法是等效介质近似方法(EMA)。该方法将这些特殊层视为含有不同组分的复合材料,而材料所表现出的光学性质是其所有组分综合作用的结果,且这种综合作用可以用如下公式加以概述:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + Y\epsilon_h} = \sum_{j=1}^m f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_h}{\epsilon_j + Y\epsilon_h},$$

其中 $Y = 1/D - 1$, ϵ_j 和 f_j 分别表示各组分的介电常量和质量百分比; ϵ_h 表示主体材料的介电常量; ϵ 表示整个材料所表现出的总介电常量; D 为反映薄膜微观结构的退极化因子,本文假设薄膜微观结构为球形,故有 $D = 1/3$ 。根据对主体材料 ϵ_h 选取的不同,可将等效介质近似方法大致分为三类: 1) 麦克斯韦-加尼特(Maxwell-Garnet)等效介质近似方法^[6], 它将第一种组分作为主体材料,即 $\epsilon_h = \epsilon_1$, 它适用于主体材料完全将其它组分包围的情况,如金属陶瓷合金; 2) 洛伦兹-洛伦茨(Lorentz-Lorenz)等效介质近似方法^[7], 它认为空隙是主体材料,即 $\epsilon_h = 1$; 3) Bruggeman 等效介质近似方法^[8], 它将整个介质作为主体材料,即 $\epsilon_h =$

ϵ , 该方法适合用于表征表面粗糙层和界面过渡层的光学参量。本文也将采用该方法来计算表面粗糙层和界面过渡层对椭圆偏振数据的影响。

3.3 实验数据的拟合

实验中采用 Levenberg-Marquardt 算法^[4]对金刚石薄膜参量进行拟合,计算过程中测量值与理论值的拟合程度由该模型对应的均方根误差(RMSE)给出

$$E_{\text{RMSE}} = \left\{ \sum_{j=1}^n [|Y_{\text{exp}_j} - Y_{\text{calc}_j}|^2 \times m_j] \right\}^{1/2}$$

3.3.1 硅衬底上金刚石薄膜椭圆偏振参量的拟合

对于硅衬底上金刚石薄膜的拟合,首先采用最简单的双层结构,即半无限厚的硅衬底上覆盖一层金刚石薄膜(模型 1; 硅|金刚石)。从图 1(a)和图 1(b)可以看出,模型 1 的计算值与测量值之间存在较大的差异,这表明在模型中需要进一步引入其它子层。由于硅衬底上不可避免地要发生氧化,故我们在模型 1 的基础上,在硅衬底的表面引入了一层原位氧化层;则有(模型 2; 硅|二氧化硅|金刚石)。

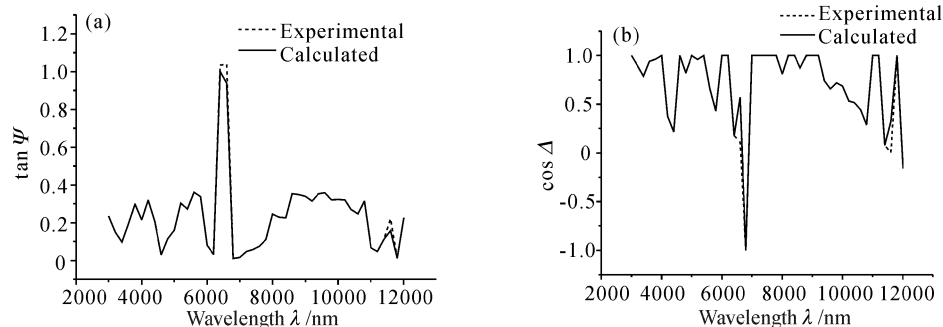


Fig. 1 The deviation between measured and calculated (a) $\tan \psi$ and (b) $\cos \Delta$ using model 1 (Si|diamond)

图 2(a)和图 2(b)是模型 2 的计算值与实验值的对比。从图中可以看出,在硅衬底和金刚石膜之间引入氧化硅层并没有对模拟结果有多大的改善,均方根误差仅从 1.0326 下降到 1.0197。这主要是由于氧化硅层太薄(9.75 nm),远小于测量所用波

长,因而对计算结果影响甚微。该结果与 Ferrieu 等^[9]报道的数据吻合,同时也表明非常薄的氧化硅子层在模型中是可有可无的。既然氧化硅层不能解释计算值与测量值之间的分歧,那么必然有其它原因。所以,我们在模型 3 中考虑了金刚石膜表面粗

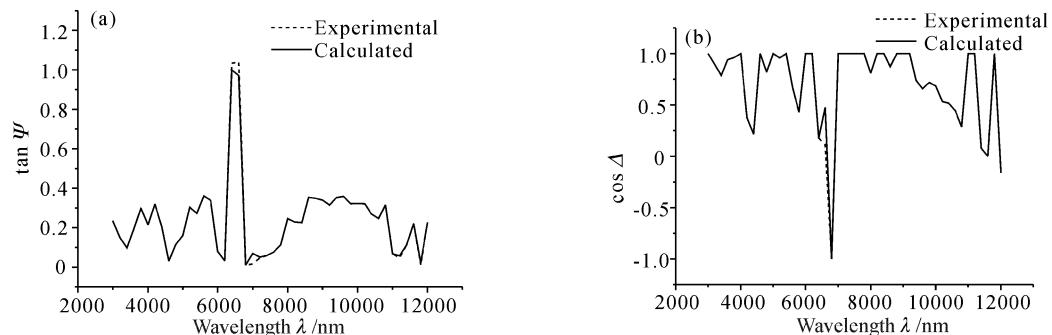
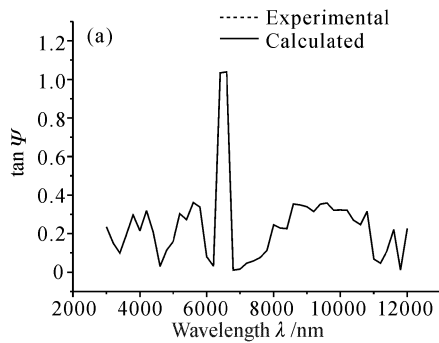


Fig. 2 The deviations between measured and calculated (a) $\tan \psi$ and (b) $\cos \Delta$ using model 2 (Si|SiO₂|diamond)

糙度的影响,即把金刚石膜的近表面单列一层,该层是金刚石和空隙的复合体,并采用 Bruggeman 等效介质近似方法对表面层中空隙组分及表面层厚度进行了计算。同时,因为氧化硅层对计算结果影响不大,为了简化计算,将该层从模型中省去。即:[模型



3:硅|金刚石|(金刚石+空隙)]。图 3 为模型 3 的模拟结果。从图中可以看出,采用该模型的计算结果与实验值十分吻合(均方根误差下降到 0.0207),且得出表面层厚度为 879 nm。以上三种模型的模拟结果及相应的均方根误差在表 1 中作了总结。

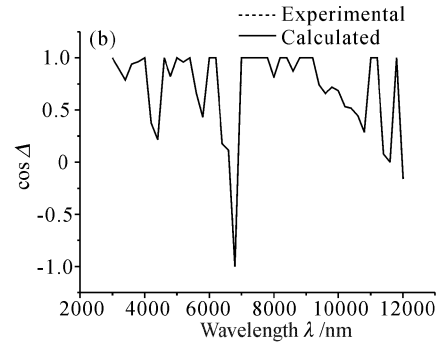


Fig. 3 The deviation between measured and calculated (a) $\tan \psi$ and (b) $\cos \Delta$ using model 3

[Si|diamond|(diamond + void)]

Table 1 Results from fitting of the ellipsometric spectra on silicon substrate using different models

Model	$d_{\text{diamond}}/\text{nm}$	$d_{\text{SiO}_2}/\text{nm}$	$d_{\text{surface}}/\text{nm}$	$f_{\text{diamond}}(\text{EMA})$	$f_{\text{void}}(\text{EMA})$	E_{RMSE}
1	12913	—	—	1	0	1.0326
2	12709	9	—	1	0	1.0197
3	12476	—	879	0.717	0.283	0.00207

3.3.2 氧化铝衬底上金刚石薄膜椭圆偏参量的拟合

鉴于硅衬底上金刚石薄膜要考虑表面粗糙层,所以我们在考虑氧化铝陶瓷衬底上金刚石椭圆偏参量的拟合时,直接采用了包括薄膜表面粗糙层的三层模型[模型 A:氧化铝|金刚石|(金刚石+空隙)]。从图 4(a)和图图 4(b)可以看出,模型 A 在考虑了薄膜表面粗糙层的影响后,计算值仍然不能与实验值很好地吻合,且均方根误差高达 4.7226,这表明可能还有其它子层的参与。由于氧化铝陶瓷表面比较粗糙,在金刚石生长过程中可能在界面间形成一定厚度的过渡层。因此模型 B 中我们将金刚石和氧化铝的界面处单独作为一层,并简化假设该层是由金刚石、氧化铝和空隙三种组分组成的复合层,同

样用 Bruggeman 等效介质近似方法对其组分和厚度进行了拟合。即模型 B 为:[氧化铝|(氧化铝+金刚石+空隙)|金刚石|(金刚石+空隙)],具体结构可参见图 5。图 6(a)、图 6(b)是模型 B 的计算值和实验值的对比结果,从中我们可以看出两组数据能够基本吻合。模型 A 和 B 各模拟参量的最终结果及均方根误差可参见表 2。将氧化铝衬底上金刚石的椭圆数据(表 2)和硅衬底上的结果(表 1)对比可以看出,虽然衬底类型、衬底表面状态和薄膜厚度都不同,但两者所得表面粗糙层的组成及厚度却是相当的,这说明表面粗糙层的组成和厚度有可能独立于这些影响因素,具体结论还需进一步实验的证实。另外,氧化铝衬底上模拟结果的均方根误差较

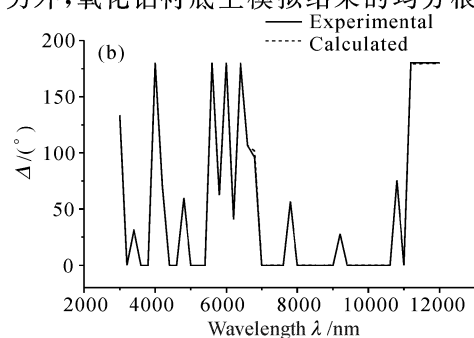
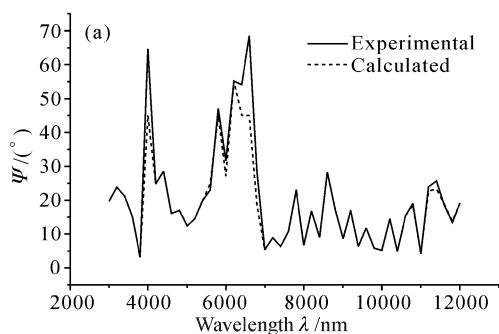


Fig. 4 The deviation between measured and calculated (a) $\tan \psi$ and (b) $\cos \Delta$ using model A

[alumina|diamond|(diamond+void)]

硅衬底而言有些偏大,这可能是因为氧化铝陶瓷和金刚石界面处除了假设的三种组分之外,可能还有少量非晶碳、石墨等其它相存在,从而对模拟结果产生了不利影响。

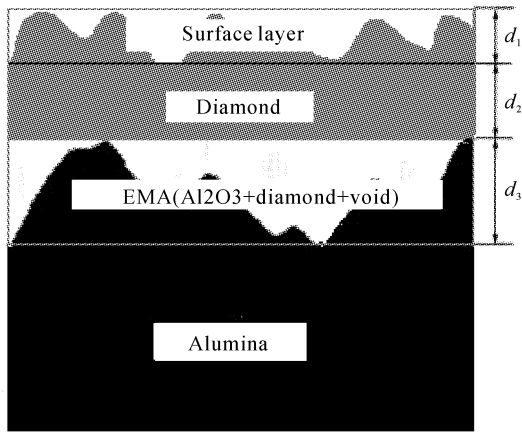


Fig. 5 The schematic structure of the diamond films deposited on alumina substrate based on model B [alumina | (alumina + diamond + void) | diamond | (diamond + void)]

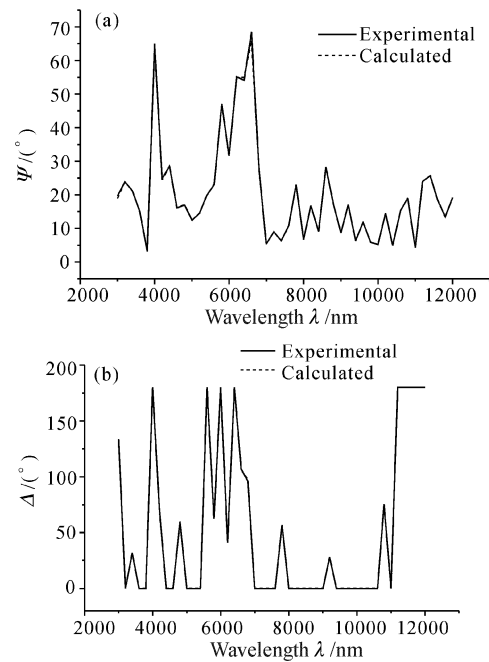


Fig. 6 The deviation between measured and calculated (a) ψ (b) Δ using model B [alumina | (alumina + diamond + void) | diamond | (diamond + void)]

Table 2 Results from fitting of the ellipsometric spectra on alumina substrate using different models

Model	Total depth /nm	Surface layer		EMA(Al_2O_3 + diamond + void)			E_{RMSE}
A	7479	$d_1 = 783$ nm		$d_3 = 0$			4.7226
		Fractions /%		Fractions /%			
		Diamond	Void	Alumina	Diamond	Void	
		71.1	28.9	—	—	—	
B	7677	$d_1 = 709$ nm		$d_3 = 995$ nm			0.01031
		Fractions /%		Fractions /%			
		Diamond	Void	Alumina	Diamond	Void	
		72.3	27.7	64.13	23.34	12.53	

结论 本文采用不同的光学模型对镜面抛光硅片和粗糙氧化铝基片上金刚石薄膜的椭圆偏振参量进行了拟合,并在模型中用 Bruggeman 有效介质近似方法综合考虑了薄膜表面和界面的椭圆效应。对于硅衬底上的金刚石而言,要得到很好的计算结果,879 nm 厚的表面粗糙层是必须考虑的一个重要因素。而氧化铝衬底的情况则更为复杂,除了要在薄膜表面引入粗糙层之外,还要考虑衬底与薄膜界面处由氧化铝、金刚石和空隙组成的复合过渡层。实验中还发现薄膜表面粗糙层的组成和厚度可能独立于衬底的类型即薄膜厚度,具体的结论还需进一步的实验证实。

参 考 文 献

1 Sussman R S, Brandon J R. *Industrial Diamonds Review*.

New York: Dekker, 1998. 69~77

2 McMarr P J, Vedam K, Narayan J. Spectroscopic ellipsometry: a new tool for nondestructive depth profiling and characterization of interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **59**(3):694~701

3 Jellison G E. The calculation of thin film parameters from spectroscopic ellipsometry data. *Thin Solid Films*, 1990, **291**(4):40~45

4 Comfort J C. Simulation model testing. *Extended abstracts, Annual Simulation Symposium*. New York: Society for Computer Simulation, 1987. 185~196

5 Fang Z J, Xia Y B. A new quantitative determination of stress by Raman spectroscopy in diamond grown on alumina. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2002, **14**(21): 5271~5276

6 Palik E D. *Handbook of Optical Constants of Solid*. London: Academic Press, 1985. 104~108

7 Lorentz H A. *Theory of Electrons*. 2nd edition.

- Teubner; Leipzig, 1916. 132~149
- 8 Bruggeman D A G. The calculation of various physical constant of heterogeneous substances. 1. The dielectric constant and conductivities of mixtures composed of isotropic substances. *Annual Phys.*, 1935, **5**(24): 636~791
- 9 Ferrieu F, Duarte D. Characterization of thin films and materials used in semiconductor technology by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 1988, **164**(1): 43~50

Data Analysis of Optical Properties of Diamond Films by Infrared Spectroscopic Ellipsometry

Fang Zhijun Xia Yiben Wang Linjun Zhang Weili Zhang Minglong Ma Zheguo

(School of Materials Science & Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)

(Received 12 September 2002; revised 28 October 2002)

Abstract: Spectroscopic ellipsometric measurements in the infrared region is used to characterize the structure of CVD-diamond films. According to the status of surface and interface, different models are developed for diamond films on smooth silicon substrate and rough alumina substrate respectively with theoretical simulations followed. The Bruggeman effective media approximation, which includes the factors such as roughness, void and phase mixture, is applied to simulate the effects of rough surface and complicated interface on the ellipsometric data. It is found that the establishment of appropriate model has the strongest influence on the fit of ellipsometric spectra. The films on silicon substrates are well described by a two-layer film model. The bulk film (first layer) is pure diamond. The second layer (surface) represents a rough surface sublayer about 879 nm thick, which contains 28.3% voids. But satisfactory agreements between experimental and calculated data cannot be obtained when the two-layer film model is applied to diamond films on alumina substrates. The best fit is achieved for the samples on alumina substrates with a three-component interface layer (64.13% alumina+23.34% diamond+12.53% void) included by Bruggeman effective media approximation.

Key words: diamond films; optical parameters; infrared spectroscopic ellipsometry; effective medium approximation

告《光学学报》投稿者书

今年以来,《光学学报》来稿量翻番,而发表容量基本不变,造成《光学学报》的发表周期过长。为了尽快缩短发表周期,提升《光学学报》的学术质量,从现在开始,大幅度提高录用水准,把《光学学报》办成刊登优质学术论文的品牌期刊。

录用的具体要求如下:

- 1) 创新性明显: 物理思想新或所用方法新,结果新;
- 2) 可信性强: 研究背景交代清楚,引用相应文献完整;
- 3) 实验数据丰富完整,详实可靠;理论分析参量、假设条件已清楚列出;
- 4) 理论分析详尽,深入透彻;并曾从多方面加以考虑、验证过;研究内容足以证明结论;
- 5) 研究结果具有足够的学术价值和普遍意义,在本分支学科或光学领域将会有一定影响;
- 6) 论文撰写条理清楚,重点突出,语言简洁,篇幅适中,摘要、关键词、字符、公式书写、图表、参考文献等均符合《光学学报》征稿简则中所载明的10项要求。

《光学学报》编辑部
2003年11月20日