

真空紫外薄膜光学常数的研究

韩 赋 钱莉民 李福田

摘要: 本文讨论了通过“多约束非线性方程组”解析真空紫外薄膜光学常数的方法。编制的 VUV-ROCP 微机软件,可由真空紫外反射率解析出真空紫外薄膜光学常数和入射光的偏振度。运用该软件对不同工艺的 Au、Pt、Al 样品的反射率进行解析,得到了它们的真空紫外薄膜光学常数,并与国外报道的结果进行了比较。

一、引 言

真空紫外光学是光学的一个重要分支,也是近三十年发展起来的一门新兴学科,受空间光学、天体物理、等离子体物理、同步辐射等相关领域发展的影响,近年来发展非常迅速。在真空紫外光学研究中,光学常数的研究具有十分重要的意义,体现在以下几个方面:首先,在真空紫外多层膜的设计和制备工作中,光学常数是开展这一工作必不可少的依据;其次,在材料科学中等离子体振荡的概念,已扩展到金属、半导体和绝缘体,对于自由电子气体模型,可由光学常数直接计算出能量损失函数,并由此得到有关谱线增宽的信息;此外,在光谱学中,根据带间跃迁的量子理论,由光学常数可以解析出振子强度、带间跃迁密度、跃迁几率等原子参量。相关学科领域科学研究的发展,迫切需要真空紫外光学常数的资料,然而在国内这一波段的光学常数目前仍很缺乏,尚属空白。因此,为了适应国际上的发展,满足国内空间光学、天体物理、同步辐射、等离子体物理以及材料科学和金属光学研究的需要,我们利用自己建立的反射率测量装置测试了不同工艺条件下 Au、Pt、Al 等样品的真空紫外镜面反射率^[1],由所测得的反射率,通过解“多约束非线性方程组”的方法进行数据解析,曲线拟合,从而给出了上述样品的真空紫外光学常数。

关于真空紫外薄膜光学常数的研究工作始于本世纪三十年代末期。自1939年R. Tousey提出了图解法^[2],到八十年代末相继报道的方法近十余种^{[3]、[4]、[5]},但由于测量条件的限制,目前使用最广泛的方法则是 $R \sim \theta$ 方法。采用 $R \sim \theta$ 方法测试光学常数的一般过程是在两个或两个以上(为提高数据解析精度)入射角度对反射率进行测量,然后从测得的反射率中解析出光学常数,本文采用的方法就属此类。

在 $R \sim \theta$ 方法中最关键且最重要的工作是对测得的反射率的数据解析,已有资料表明有三种方法:①由图解法发展起来的计算机数据整理技术^[6],其本质仍然是图解法,数据取值没有方向性,且精度也不高(当然比传统的图解法是一大进步)。②最小二乘法曲线拟合^[7]。这是一种较为精确的方法,缺点是带来了庞大的计算量,费时费工,要不是这一点,它确实是一种尽善尽美的方法。③解非线性方程组^[8],这种方法的特点是数据取值方向性好,且程序简单,节省内存空间,因而,提高了运算速度,随之带来的不足之处是减少了约束,因为只有 n, k 两个未知量,所以测量两个点,得到两个方程就可以求得光学常数。事实上,正是如此,对未知量的约束比最小二乘法成倍减少,从而使计算结果的精度明显降低, R. E. Burge等人就是用这种方法测得了Au膜的光学常数,其计算结果的精度在0.1数量级。

本文对数据的处理采用解“多约束非线性方程组”的方法来处理数据,这种方法使最小二乘法和解非线性方程组两种方法的缺点同时得以克服,二者的优点得到体现,具有对测量条件要求简单、数据取值方向性好、能直接给出高精度定量结果、较最小二乘曲线拟合节省了计算量等优点,还可适用于入射光偏振度未知的情况。

二、多约束非线性方程组方法

1. 物理问题的数学抽象

本文所涉及的样品均属块状金属薄膜,在真空紫外波段吸收较大,样品的膜厚均在100nm以上,因此这里不考虑多重反射,做半无界处理,根据这种情况,理想镜面(无散射、无污染)在某一波长下的光谱反射率 R 与光学常数 n, k 之间有如下关系:

$$R = [R_s(1 + P) + R_p(1 - P)]/2 \tag{1}$$

式中 P 为入射光的偏振度:

$$P = (I_s - I_p)/(I_s + I_p) \tag{2}$$

其中 I_s, I_p 分别为入射光中垂直分量,平行分量的光强度; R_s, R_p 分别为镜面对 I_s, I_p 的光谱反射率:

$$R_s = [(a - \cos\theta)^2 + b^2]/[(a + \cos\theta)^2 + b^2] \tag{3}$$

$$R_p = R_s[(a - \sin\theta \operatorname{tg}\theta)^2 + b^2]/[(a + \sin\theta \operatorname{tg}\theta)^2 + b^2] \tag{4}$$

其中 a, b 是中间变量,由下式定义:

$$2a^2 = [(n^2 - k^2 - \sin^2\theta)^2 + 4n^2k^2]^{1/2} + [(n^2 - k^2) - \sin^2\theta] \tag{5}$$

$$2b^2 = [(n^2 - k^2 - \sin^2\theta)^2 + 4n^2k^2]^{1/2} - [(n^2 - k^2) - \sin^2\theta] \tag{6}$$

综合以上各式,用:

$$R = F(\theta, P, n, k) \tag{7}$$

来表示 R 与 n, k 之间的关系。

由(7)式,假定我们已测得 m 个入射角的反射率 $R_i, (i = 1, 2, 3 \dots m)$,那么下式成立(入射光偏振度 P 为已知):

$$R_1 = F(\theta_1, P, n, k)$$

$$R_2 = F(\theta_2, P, n, k)$$

.....

$$R_m = F(\theta_m, P, n, k) \tag{8}$$

我们求解光学常数的过程,就是要找到 n, k 的值,使(8)式中 m 个方程同时成立,如果 $m = 2$,那么这在数学上恰是一个解非线性方程组的过程,下面我们就从 $m = 2$ 的情形出发讨论光学常数的解析方法。

2. 两点约束

由于解非线性方程组的理论在一般的教科书中均可找到,所以这里不再赘述,只给出与本文有关的表达式或结论。

对(8)式,设我们已测得两个入射角的反射率, R_1, R_2 ,那么下式成立

$$R_1 = F_1 = F(\theta_1, P, n, k) \tag{9a}$$

$$R_2 = F_2 = F(\theta_2, P, n, k) \tag{9b}$$

令: $f_1 = R_1 - F_1, f_2 = R_2 - F_2$, 则有:

$$f_1(n, k) = 0 \quad (10)a$$

$$f_2(n, k) = 0 \quad (10)b$$

(10) 式则是一个最一般的 (关于 n, k 的) 二元非线性方程组, 运用 Newton--Raphson 方法, 则有迭代公式:

$$x_1 = x_0 - J^{-1}F(x_0) \quad (J^{-1} \text{ 是 Jacobi 矩阵的逆阵}) \quad (11)$$

这是一个二阶列向量表达式, 按着这个迭代公式反复迭代就可以得到满足 (10) 式的近似解, 即所求的光学常数。

由上述求解 (迭代) 过程可以看出, 测量两个点 (即两个不同入射角的反射率) 就可以得到两个方程 (9) 式, 并从中 (由 (11) 式反复迭代) 解析出光学常数。但事实上, 上述过程的结果只不过是用所求得的光学常数代入 (7) 式所得到的计算曲线能 (近似地) 经过两个测量点, 而两点描述一条曲线的变化规律是极其粗糙的。这正是非线性方程组方法精度不高的根本原因, 也是 R. E. Burye 等人^[8]解析结果误差较大的原因所在。而最小二乘拟合之所以精度较高, 恰是因为进行多点测量, 对所求的未知量进行多点约束的结果。因此, 为了既保存解非线性方程组这一方法的优点, 又克服其精度低这一缺点, 本文将多点测量即“多约束”引入非线性方程组的求解中, 具体做法如下。

3. 多点约束—多约束非线性方程组方法

对于 (8) 式, 当 $m > 2$ 时 (例如 $m = 10$), 表示多点测量, 即用这多个点来描述 (反射率) 曲线的变化规律, 所求的光学常数必须满足这 m 个方程, 即满足多点约束。做变换如下:

$$\text{令} \quad f_i = R_i - F_i \quad (i = 1, 2, \dots, m)$$

$$\text{则有} \quad f_i(n, k) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (12)$$

$$\text{令} \quad F(n, k) = \sum f_i^2 = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (13)$$

此时 (13) 式的一个约束代表 (12) 中的 m 个约束, 即满足方程 (13) 的 n, k 值必然满足 (8) 式中 m 个方程。由 (13) 式可知, $F(n, k)$ 表示 n, k, F 坐标系中一空间曲面, 而 (13) 式成立时的 n, k, F 值即为曲面上零极小点的座标, 由此可把 (13) 式改写成如下的等效形式:

$$f_1' = dF(n, k)/dn = 0 \quad (14)a$$

$$f_2' = dF(n, k)/dk = 0 \quad (14)b$$

(14) 式仍然是一个关于未知量 n, k 的非线性方程组与 (10) 式所不同的是 (10) 的成立只需满足两个约束, 而 (14) 式的成立则必须满足多个 (m 个) 约束。故此, 出于表达方便, 笔者把方程组 (14) 式称为“多约束非线性方程组”, 把通过解“多约束非线性方程”组来解析光学常数的方法称之为“多约束非线性方程组方法”。用由此方法解析出的光学常数所计算的反射率曲线将 (近似的) 经过所有测量点与最小二乘拟合相比有相同的拟合效果。

4. 数据解析方法

实际计算中, 考虑 Newton—Raphson 方法每迭代一次都需要计算 Jacobi 矩阵及其逆矩阵, 影响计算速度, 因此采用具有同样收敛速度的 Newton—Broyden 方法来代替 Newton—Raphson 方法, 以提高运算效率。为了保证收敛性, 将 Newton—Broyden 方法与梯度法相结合, 两种方法循环交替使用; 这样, 即可达到既能保证收敛性又能保证收敛速度的效果。

解析过程:

由 (8) 式, 构造目标函数:

$$F(n, k) = \sum [F_i(n, k) - R_i]^2 \quad (15)$$

数据解析先从梯度法开始, 从给定的不全为零的初值 (n_0, k_0) 出发, 计算目标函数 $F(n_0, k_0)$; 由 $F(n_0, k_0)$ 计算函数在该点的偏导数 dF/dn 和 dF/dk , 得到该点的梯度方向, 沿负梯度方向跨越一适当的步长 s_1, s_2 , 得到 n_1, k_1 ; 计算目标函数 $F(n_1, k_1)$, 检验不等式 $F(n_1, k_1) < F(n_0, k_0)$ 是否成立, 如果成立, 则进行下一步迭代; 否则, 减小步长, 再检验上式, 如此调整步长, 直到上式成立为止 (由于负梯度的性质, 满足上式的步长总是存在的)。Newton—Broyden 法使用同一目标函数 (15) 式, 令:

$$f_1(n, k) = dF/dn = 0 \quad (16)a$$

$$f_2(n, k) = dF/dk = 0 \quad (16)b$$

给出非线性方程组 (16) 式的初始近似解 n_0, k_0 , 计算目标函数 $F(n_0, k_0)$; 求初始迭代矩阵 H_0 ; 计算 $f_1(n_0, k_0), f_2(n_0, k_0)$, 选择搜索方向 $P = -H_0[f_1, f_2]_0$; 给定阻尼因子 t , 得到新的初值 $(n_1 = n_0 + tp_n, k_1 = k_0 + tp_k)$; 使用常数矩阵对初始迭代矩阵进行修正: $H_1 = H_0 - [(H_0 Y + tP)^T H_0] / P^T H_0 Y$, 再由初值 n_1, k_1 进行下一步迭代。

5. 初始值选取

应用解“多约束非线性方程组”的方法解析光学常数, 实质上是一种求极小值的纯数学过程。如果函数只存在一个极小值 (零极小), 那么初值的选取只要在定义域内 (实数) 即可; 如果函数存在两个以上极小值, 那么初值是不能随意选取的, 否则, 一旦初值选在所求零极小值的邻近极大以外, 无论计算机运算多久, 都不可能跳过极大而得到所求的极小值 (零极小), 因此, 初值的选取必须在真实值的同一极小内。

本文对初值的选取是采用模拟反射率曲线的办法分两步完成:

第一步, 对测得的有限个反射率的实验值进行 B 样条插值, 得到实验曲线。

第二步, 输入选择的 n, k 值, 根据菲涅尔公式计算各入射角度的反射率值, 然后描出反射率的计算曲线。

对上面两步所得到的两条曲线进行比较, 如果两条曲线有重合的趋势, 则打印出 n, k 值, 做为初值用来求解光学常数, 否则擦去计算曲线, 重新输入 n, k 值, 重新绘制计算曲线, 再进行比较, 直至得到满意的初值为止, 这样得到的初值一般说来就是合理的了。

以上讨论的是在入射光偏振度已知的情况下, 由反射率解析光学常数 (n, k) 的过程, 当入射光偏振度未知时, 同样适用, 所不同的是解三元的“多约束非线性方程组”, 得到三个物理量 (n, k, P) , 因此, 这里不再讨论。

6. 程序设计

用于由真空紫外 (VUV) 反射率 (R) 解析光学常数 (OC) 和入射光偏振度 (P) 的微机软件 (VUV—ROCP) 的流程图如图 1 所示。

此软件由三部分组成:

第一部分的功能是模拟反射率曲线, 其目的是找到合理的初值 n_0, k_0 (或 n_0, k_0, P_0), 当软件使用这一功能时, 只要输入反射率测量值, 屏幕马上显示反射率实验曲线, 再输入 n, k 值则给出计算曲线, 此时通过比较, 确定 n, k 是否合理。即可得到满意的初值。为了避免由于 n, k 输入的次数过多而导致的图像溢出现象 (由于屏幕滚动), 在程序中设有重新清屏开关, 出现上述现象时, 使用清屏开关即可自动清屏, 图像恢复原位显示, 而不必中断程序重新运行。

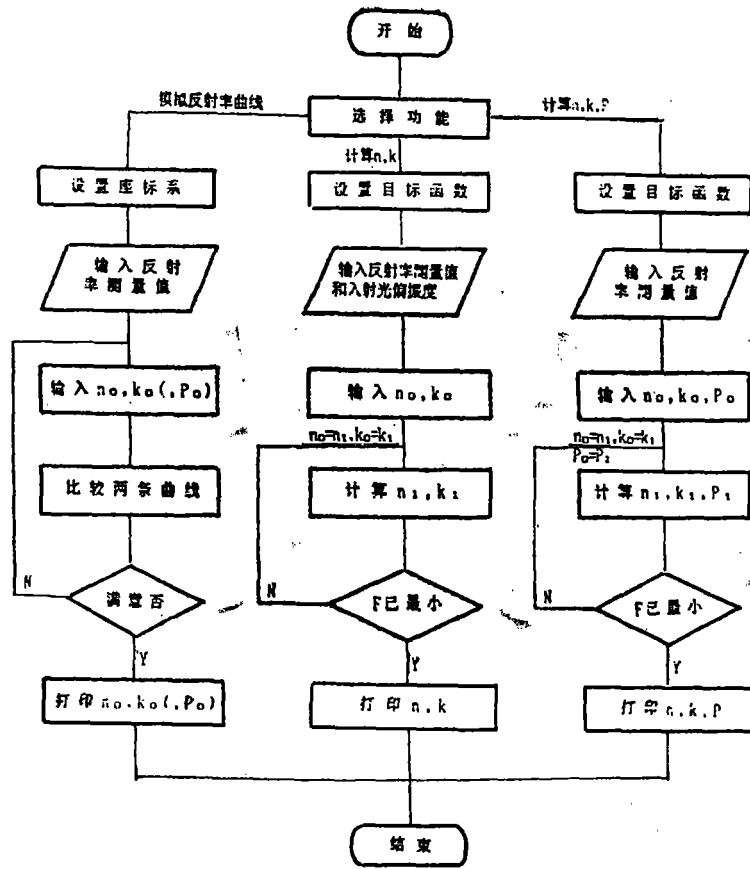


图1 VUV-ROCP 微机软件流程图

第二部分的功能是在入射光偏振度已知的情况下，由测得的反射率解析光学常数 n, k 。为了保证收敛性，迭代先从梯度法开始，使用 A, B 两个可调计数器，分别监控梯度法的迭代次数和牛顿法的步长折算次数，当梯度法迭代 A 次后，马上转入 Newton—Broyden 法，进行快速收敛迭代，当这种方法进行一段时间后，遇有不收敛的情况，则开始步长折算；当步长折算 B 次后，认为不收敛，再次转入梯度法；这样循环交替迭代，最后以梯度法结束，当步长小到对 n, k 的值没有修正贡献时，打印出所求的光学常数 n, k 的值。

第三部分的功能是在入射光偏振度未知的情况下，由反射率解析光学常数和入射光偏振度，迭代过程与第二部分基本相似，所不同的是解三元的“多约束非线性方程组”。

三、计算结果和误差分析

1. 模拟计算结果

为了验证这种方法的精度与可行性，我们选择了几组光学常数值，通过理论计算（由 7 式）得到了各入射角的反射率，然后，再用本文的方法由这些反射率值去解析光学常数，结果如下：

七
学
六

表1 模拟计算结果

$\lambda(\text{nm})$	类别	n	k	P	$F(\times 10^{-14})$
100	真实值	1.190123	.980123	-.3012345	.2664535
	计算值	1.190120	.980122	-.3012360	28.31069
120	真实值	1.320123	1.170123	-.1012345	1.176836
	计算值	1.320110	1.170121	-.1012419	61.79501
130	真实值	1.401234	1.160123	.1234560	.6439294
	计算值	1.401230	1.160122	.1234500	17.25287
140	真实值	1.454321	1.154321	.1432100	.4271810
	计算值	1.454324	1.154336	.1432050	3359.242
160	真实值	1.462222	1.222222	.3222220	.4884981
	计算值	1.462216	1.222221	.3222198	39.54610

计算结果表明：这种方法精度好于 10^{-5} ，证明了这种方法在理论上是可行的。

表2(a) Au⁶ 的实测结果

$\lambda(\text{nm})$	n	k	P	$F(\times 10^{-5})$
100.5	1.009	.7552	-.5017	5.279
110.5	1.033	.7463	-.3934	2.326
121.9	1.063	.7851	-.2481	.3169
151.2	1.104	.8880	.2428	1.459
176.2	1.125	.8998	.0119	2.409
204.5	.9973	.9733	-.0892	7.185
215.7	1.011	1.014	-.0063	1.405

表2(b) Au⁸ 的实测结果

$\lambda(\text{nm})$	n	k	P	$F(\times 10^{-5})$
100.5	1.121	.4292	-.2527	3.528
110.4	1.163	.3872	-.1156	.2388
121.6	1.176	.4413	-.0827	.0224
151.2	1.338	.5267	.4418	1.309
160.8	1.433	.5799	.3238	.5158
176.2	1.245	.6212	.2243	.1317

表2(c) Pt 的实测结果

$\lambda(\text{nm})$	n	k	P	$F(\times 10^{-4})$
89.4	1.080	.4084	-.4984	5.904
104.8	1.159	.3681	-.3236	.9766
120.0	1.339	.3542	.8974	1.657
130.0	1.377	.4234	.7656	1.704
149.3	1.406	.2046	.6394	.8324
174.3	1.446	.2504	.3685	1.300
209.5	1.605	.3679	.2347	1.395

表2(d) Al 的实测结果

λ (nm)	n	k	P	$F (\times 10^{-5})$
106.5	.8474	.5458	.1762	2.388
121.3	.6776	.7685	-.0241	5.619
149.1	.6169	1.413	-.0099	.0926
156.0	.2275	.7165	-.2103	.1128

2. 实际计算结果

使用本文的方法，由测得的反射率我们得到了真空紫外薄膜光学常数。结果如表 2 所示。图 2 给出了 Au 膜的折射率随波长的变化曲线，为了便于比较，图中还给出了国外报道的结果。

由图 2(a) 可以看出 Au⁸ 的测试结果 (n) 介于 Canfield^[6] 和 Burge^[8] 结果之间，与 Horton^[7] 和 Irani^[6] 结果相近。而 Au⁶ 的测试结果略低于 Burge 的结果。在图 2(b) 中 Au⁶ 的测试结果略低于 Horton 的结果。由于 $R \sim \theta$ 法的重要依据是样品的反射率，而样品的反射率与材料的选择（包括材料的纯度、晶体结构），镀膜条件（温度、压力、镀膜速度）、工艺，膜层结构、成膜后样品的老化时间、表面条件（粗糙度、清洁度）等诸多因素都密切相关，使得各文献报道的测量结果均不相同（不考虑测量误差），由反射率解析出的光学常数当然有较大的差异（不计解析方法

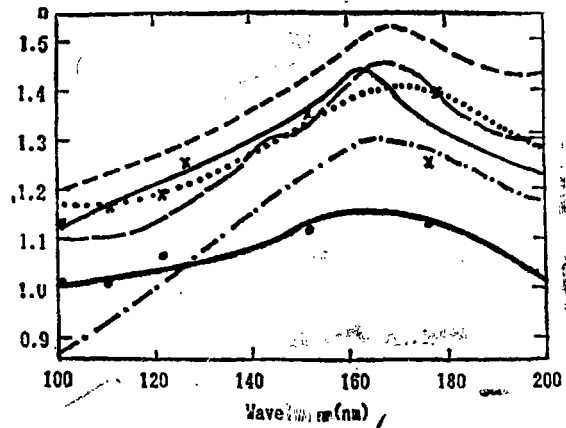


图2(a) Au 的折射率随波长的变化曲线：
Canfield (---)，Horton (.....)，
Burge (- · - · -)，Irani (— —)，
Au⁶ (·——·)，Au⁸ (×——×)。

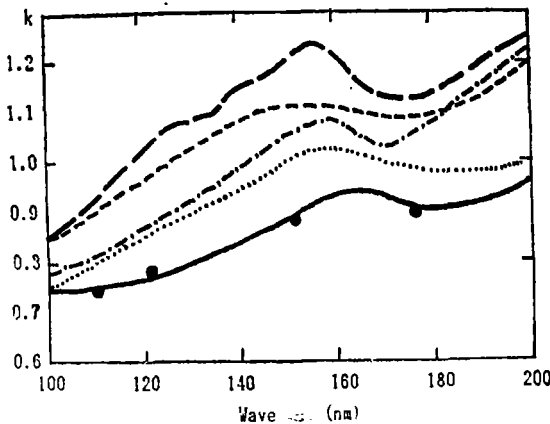


图2(b) Au 的消光系数随波长的变化曲线：
Canfield (---)，Horton (.....)，
Burge (- · - · -)，Irani (— —)，
Au⁶ (·——·)。

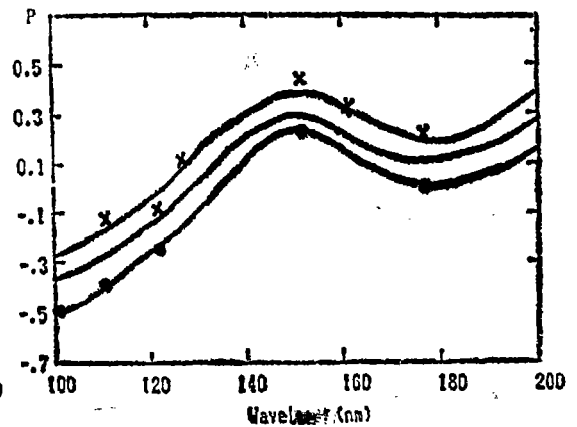


图3 入射光偏振度随波长的变化曲线：
偏振器 (——)，Au⁶ (·——·)，
Au⁸ (×——×)。

所引入的误差)。本文给出的 k 值偏低也是由于反射率偏低的结果。

图 3 给出了由本文的方法所得到的偏振度随波长的变化曲线, 为便于比较, 图中还给出了用偏振器实测的结果。可以看出, 三者的一致性仅为 80%, 一致性较差是反射率和偏振度测量误差的结果。

3. 误差分析

(1) 用解“多约束非线性方程组”的方法求解光学常数, 实质上是一个求极小值的数学过程, 由 (15) 式可知, $F(n, k)$ 是一个极其复杂的 (关于 n, k 或 n, k, P) 的非线性函数表达式, 所以首先遇到的是重解和局部极小问题 (这是其它方法存在的问题, 也是本文没有解决的问题,) 所以对最后结果必须根据物理意义进行取舍。由 n, k, P 的物理意义可知: $n > 0$, $k > 0$, $|P| \leq 1$ 。所以, 凡不符合这三个条件之一的结果都必须舍掉或转化成合理解。例如, 求得一组光学常数的结果为: $n = -1.2$, $k = -0.8$, $P = 0.2$, 这时就应该转化此组结果, 而取 $n = 1.2$, $k = 0.8$, $P = 0.2$, 通过这样取舍, 再配合使用模拟反射率曲线的方法选取初值, 得到的结果 (一般地说) 就是合理的了。

(2) 由于 (15) 式的具体形式甚为复杂, 文中以差商代替导数, 这必然使数据搜索方向与函数零极小值的实际方向有所偏离, 所以, 当程序运行一段时间后, n, k, P 取得了解的临近值, 这时差商的方向已不是函数值下降的方向, 因此, 步长折算的结果最后必然为零, 这时打印出的结果 (n, k, P) 并非函数真正的零极小值点的座标, 而只是近似值, 计算结果表明, 因此而引入的误差小于 0.1%。

(3) 在 $R \sim \theta$ 方法中, 反射率随入射角的变化规律是唯一的已知量, 也是最重要的信息, 因此, 光学常数的误差很大程度上决定于反射率、入射角的误差 (多次模拟计算表明: 对于精确的反射率值, 光学常数的误差小于 0.01%, 这是相当精确的)。

反射率测量中的随机误差会在真实值的两侧均匀分布, 并不改变拟合结果曲线的位置, 因此不会影响光学常数的解析结果, 但对拟合残差 F 的影响必然很大。假定测量点为 10 个, 那么 0.01 的反射率测量误差对残差 F 的贡献为: $10 \times (0.01)^2 = 10^{-5}$, 但这时对光学常数的影响仍然在 0.1% 的数量级上。

反射率测量中的系统误差会使每个测量点的值向同一方向 (增大或减少) 偏移, 使反射率曲线上下平移, 这会对光学常数有较大的影响, 这时所解析到的光学常数是 与 平移后的反射率对应的光学常数。计算表明, 0.01 的系统误差, 会对 n 有 1.5% 的影响, 对 k 有 3% 的影响, 而对 P 则有 4% 的影响。系统误差对残差的影响并不很大。

入射角的误差, 其结果是用邻近角度的反射率值代替被测角度的反射率值。 $\Delta\theta$ 的误差对反射率的影响为: $\Delta R = (dR/d\theta)\Delta\theta$, 在我们的反射率测量中, θ 一般在 70° 以下, 此时的 $dR/d\theta$ 一般 ≤ 0.003 , 而入射角测量误差 $\Delta\theta \leq 0.2^\circ$, 因此反射率误差 $\Delta R \leq 0.0005$, 对光学常数解析结果的影响在 0.1% 数量级。

综合各种误差, 用本文给出的方法解析光学常数, 其本身精度好于 10^{-5} , 对于误差为 0.01 的反射率的解析结果精度好于 2% (对 n)、3% (对 k)、5% (对 P)。

参 考 文 献

- [1] 李福田等, 光学机械, 1990 年第四期。
- [2] R. Tousey, J. Opt. Soc. Am., 29, 235, (1939)
- [3] W. R. Hunter, Appl. Opt., 21., 2103 (1982)

- [4] N. Damany, et. al., «Some Aspect of Vacuum Ultraviolet Radiation Physics» (1974)
- [5] G. B. Irani, et. al., J. Opt. Soc. Am., 61, 128, (1971)
- [6] L. R. Canfield, et. al., J. Phys., 25, 124 (1964)
- [7] V. G. Horton, et. al., Appl. Opt., 8, 667 (1969)
- [8] R. E. Burge, et. al., Appl. Opt., 10, 342 (1971)

The Studies of VUV Optical Constants of the Thin Films

Han Fu Qian Limin Li Futian

Abstract

This paper discusses the method of evaluating VUV optical constants of the thin films by the multi-restrained nonlinear equation group. With the help of VUV-ROCP microcomputer programme, we can calculate the VUV optical constants of the thin films and the polarization degree of incidence light by means of VUV reflectance. Using the programme, based on the reflectance of some samples such as gold, aluminium, platinum and copper prepared by different technology, the VUV optical constants of the thin films were obtained and compared with the data published abroad.