超薄四面体非晶碳膜光学常数的精确测定

许世鹏[1,2]，李玉宏[1,2]，陈维铅[1,2]，林莉[1,2]，李江[3]，薛仰全[1,2]

（1. 酒泉职业技术学院 甘肃省太阳能发电系统工程重点实验室，甘肃 酒泉 735000；2. 酒泉新能源研究院，甘肃 酒泉 735000；3. 中国科学院 海洋新材料与应用技术重点实验室，浙江 宁波 315201）

摘 要：目的 联合使用光谱型椭偏仪(SE)和分光光度计，精确测定超薄四面体非晶碳薄膜(ta-C)的光学常数。**方法** 由于该薄膜的厚度对折射率、消光系数有很大的影响，仅采用椭偏参数拟合，难以准确得到该薄膜的光学常数，椭偏法测定的未知参数数量大于方程数，椭偏方程无唯一解。因此，加入透过率与椭偏参数同时进行拟合(以下简称 SE+T 法)，以简单、快速、准确地得到该薄膜的光学常数。**结果** 薄膜具有典型的非晶碳膜特征，SE 和 SE+T 两种拟合方法得到的光学常数具有明显的差异，消光系数 k 在可见以及红外区最大差值可达 0.020，紫外区最大的偏差约为 0.005；折射率 n 在 500 nm 波长以上最大差值为 0.04，在紫外光区和可见光区两种方法得到的 n 趋于一致。联用时的拟合结果具有更好的唯一性，而且拟合得到的光学常数变得平滑。**结论** 椭偏与分光光度计联用适合精确测定测量范围内的超薄四面体非晶薄膜的光学常数。

关键词： ta-C；薄膜；光学常数；椭偏仪；分光光度计；色散模型

中图分类号： O484.4　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1001-3660(2016)02-0124-05

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.02.019

Accurate Determination of Optical Constants of Ultrathin Tetrahedral Amorphous Carbon Films

XU Shi-peng[1,2], *LI Yu-hong*[1,2], *CHEN Wei-qian*[1,2], *LIN Li*[1,2], *LI Jiang*[3], *XUE Yang-quan*[1,2]

(1. Gansu Provincial Key Laboratory of Solar Power Generating System Engineering, Jiuquan Vocational Technical School, Jiuquan 735000, China; 2. Jiuquan Novel Energy Institute, Jiuquan 735000, China; 3. Key Laboratory of Marine New Materials and Application Technology, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: Objective To explore accurate measurement of optical constants of the ultrathin tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films by combined usage of spectral ellipsometry (SE) and spectrophotometry. **Methods** As the amount of unknown parameters determined by ellipsometry method was larger than the number of equations and the ellipsometric equations had no unique solution,

收稿日期： 2015-09-20；**修订日期：** 2015-10-09

Received：2015-09-20；**Revised**：2015-10-09

基金项目： 甘肃省科技创新平台专项(144JTCF256)；甘肃省自然科学基金项目(1506RJYF319)；酒泉职业技术学院重点项目(xyky[2015]z-2)

Fund: Supported by Gansu Province Science and Technology Innovation Platform Program (144JTCF256), Natural Science Foundation of Gansu (1506RJYF319) and Jiuquan Vocational and Technical College Key Program(xyky[2015]z-2)

作者简介： 许世鹏(1987—)，男，讲师，主要研究方向为太阳能薄膜材料和等离子体表面改性。

Biography: XU shi-peng (1987—), Male, Lecturer, Research focus: solar thin film materials and plasma surface modification.

通讯作者： 薛仰全(1966—)，男，教授，主要研究方向为新能源技术。

Corresponding anthor: XUE Yang-quan (1966—), Male, Professor, Research focus: new energy technology.

the accurate determination of the optical constants of the ultrathin ta-C film accurately was difficult when independently using ellipsometric parameters for fitting due to the strong statistical influence of the film thickness on refractive index and extinction coefficient. Therefore, in this paper, ellipsometric parameters and transmittance (hereinafter referred to as SE+T) were simultaneously fitted to obtain optical constants more easily and rapidly. **Results** The results showed that the film had typical characteristics of amorphous carbon films. There were obvious differences in optical constants obtained by SE and SE+T. The maximum difference value of extinction coefficient k was up to 0.020 in the visible and infrared area and was 0.005 in the ultraviolet area. The maximum difference value of the refractive index n was 0.04 at wavelengths above 500 nm. The n value tended to be consistent by the two methods in the ultraviolet and visible area. The fitting results had better uniqueness by SE+T and the fitted optical constants were smooth. **Conclusion** This method of SE+T is suitable for accurate measurement of optical constants of ultrathin ta-C films within measurement range.

KEY WORDS: ta-C; thin film; optical constants; spectroscopic ellipsometry; spectrophotometer; dispersion model

超薄 ta-C 碳膜超硬、超光滑,具备良好的光学特性,在太阳能电池、磁存储和微电子器件等方面具有广阔的应用前景[1—5]。薄膜的厚度 d、光学常数(折射率 n 和消光系数 k)决定了薄膜的透射、反射等各种光学性能,因此超薄功能薄膜成为当前材料研究的热点。对光学薄膜而言,折射率和消光系数的精确测定是进行光学设计的前提条件[6]。因此,精确测定光学常数对于研究薄膜的性质具有重要意义。

确定薄膜光学常数最常用的方法有光度法和椭偏法。光度法,是通过分光光度计测量透射率和反射率以计算光学常数,具体又可细分为全谱拟合法、包络线法等。包络线法只能用于弱吸收薄膜,同时要求薄膜较厚以产生至少 4 ~ 5 个干涉极值。全谱拟合法则要利用色散模型,选用不同的色散模型对结果有较大的影响[7]。椭偏仪具有无损非接触、高灵敏度、高精度等优点,但椭偏仪需要借助计算机拟合才能求解出薄膜的厚度及光学常数。由于吸收薄膜的厚度与光学常数之间存在强烈的相关性,因而难以得到光学常数的准确解,特别是在测量厚度小于 100 nm 的薄膜时,很难得到唯一结果。因此,本文将椭偏仪和分光光度计联用,建立一种无需色散模型即可精确测定超薄非晶碳膜光学常数的方法。

1　基本理论

光谱椭偏(spectroscopic ellipsometry, SE)通过测量从被测样品反射或透射的电磁波偏振态的改变,求出平行于入射面的 p 偏振光和垂直于入射面的 s 偏振光的菲涅耳反射系数(分别用 r_p 和 r_s 表示)的比值 ρ,该值由空气折射率 n_0、薄膜光学常数(n_f、k_f)和厚度 d_f 以及衬底光学常数(n_s、k_s)决定,可用式(1)表示:

$$\rho=\frac{r_p}{r_s}=\tan(\psi)\exp(i\Delta)=f(n_0,n_f,k_f,d_f,n_s,k_s) \tag{1}$$

式中:ψ 和 Δ 为椭偏参数,分别表示 p 偏振光和 s 偏振光的振幅衰减比和相位差,由椭偏仪直接测量得到,可用式(2)和式(3)表示:

$$\psi=\arctan|r_p/r_s| \tag{2}$$

$$\Delta=\delta_p-\delta_s \tag{3}$$

式中:δ_p 和 δ_s 分别为 p 和 s 偏振光的位相[8—9]。

由于 n_0、n_s、k_s 已知,椭偏方程只有 d_f、n_f、k_f 未知。假设同时选择 N 个波长点下的椭偏参数进行拟合,则可得到 $2N$ 个椭偏方程,未知参数有 N 个波长下的 n_f 和 k_f 以及薄膜厚度 d_f,共 $2N+1$ 个未知参数,仍然大于方程个数,无法计算光学常数。由于超薄 ta-C 为非全透明薄膜,直接拟合得到光学常数十分困难。如果在椭偏测量的基础上加入分光光度计测量的透过率 T 进行拟合,则可大大降低计算的难度。

拟合时先建立物理模型,软件再根据建立的模型计算出 ψ 和 Δ,并与测量值进行比较。其中光学响应(ψ、Δ)可以由任何光学模型产生,通过回归分析,当建立的光学模型产生的 ψ、Δ 与直接测量的 ψ、Δ 接近时,薄膜的 d_f、n_f、k_f 被找到。最小均方误差(MSE)被用于衡量拟合程度好坏,MSE 越小,计算值与测量值越接近,所得的结果就越可信,MSE 定义见式(4)。

$$MSE^2=\frac{1}{2N-M}\sum_{i=1}^{n}\left[\left(\frac{\psi_i^{\mathrm{mod}}-\psi_i^{\exp}}{\delta_{\psi,i}^{\exp}}\right)^2+\left(\frac{\Delta_i^{\mathrm{mod}}-\Delta_i^{\exp}}{\delta_{\Delta,i}^{\exp}}\right)^2\right] \tag{4}$$

式中:Mod 和 exp 分别为拟合值和测量值,δ 为测量误差,N 为椭偏仪同时测量的 ψ、Δ 的总对数,M 为所选取拟合参数的对数。

2 实验

采用自主研制的 45°双弯曲磁过滤阴极真空电弧(filtered cathodic vacuum arc, FCVA)技术制备超薄四面体非晶碳膜,电弧阴极为圆梯形石墨靶(纯度为 99.999%),电流为 60 A。衬底为石英玻璃,沉积前用丙酮超声波清洗吹干,放入腔室基架上,沉积前通入 Ar 气,在-400 V 的偏压下对样品刻蚀 5 min,然后对衬底交替施加-80 V 和-140 V 偏压进行沉积,薄膜沉积厚度为 11 nm。

采用 M-2000DI 型可变入射角光谱型椭偏仪(variable angle spectroscopic ellipsometry, VASE)进行椭偏测试,波长范围为 190 ~ 1700 nm,共 714 个波长通道。采用仪器自带的 WVASE32 软件进行数据分析,实验选用 55°、65°和 75°为入射角进行测试,也可导入反射率或透射率进行联合拟合分析。采用 Lambda 950 型紫外/可见/近红外分光光度计测量垂直入射时的透过率,二氧化硅、载玻片衬底测量范围为 190 ~ 1700 nm,波长范围为 200 ~ 1700 nm,扫描步长均为 1 nm。

3 衬底光学常数的测定

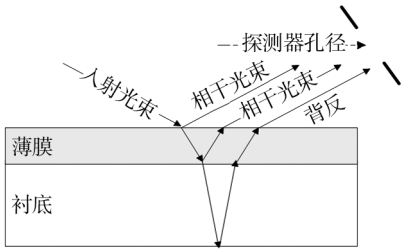
由于制造工艺、结晶度、缺陷、气泡等影响,即使同种衬底的光学常数也会存在差异[10],因此本文采用椭偏仪和分光光度计联合测定了两者的光学常数。椭偏仪光路示意如图 1a 所示,从衬底背面反射的非相干光束会和相干光束会一起进入探测器孔径,从而干扰测量结果[11—12]。因此,本文采用对衬底背面进行打磨/喷砂处理的方式抑制非相干光束,将石英衬底的背面处理成粗糙表面,如图 1b 所示。

采用椭偏仪测量石英、载玻片在 190 ~ 1700 nm 的折射率。考虑到以上透明衬底表面并非理想的光滑平面,拟合时采用由表面粗糙层(50% 空隙+50% 衬底)/衬底层组成的两层物理模型,粗糙层和衬底层分别采用 Bruggeman 有效介质近似(EMA)理论[13]和带有 Urbach 吸收的 Cauchy 模型处理。

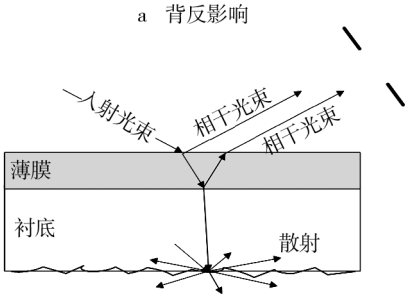
透明衬底的消光系数 k_λ 可以表示为:

$$k_\lambda = -\left(\frac{\lambda}{4\pi d}\right)\ln\frac{\sqrt{(1-\rho_\lambda)^4+4\rho_\lambda T_{0,\lambda}}-(1-\rho_\lambda)}{2\rho_\lambda^2 T_{0,\lambda}} \quad (5)$$

$$\rho_\lambda = \frac{(n_\lambda-1)^2+k_\lambda^2}{(n_\lambda+1)^2+k_\lambda^2} \quad (6)$$



a 背反影响



b 折射率匹配

图 1 椭偏测量光路示意图

Fig. 1 The schematic of measuring optical path of ellipsometry: a) substrate for plane on the back, b) substrate for rough surface on the back

式中:ρ_λ 为透明衬底界面处的光谱反射率,$T_{0,\lambda}$ 为垂直入射时的透过率,d 为衬底的厚度,n_λ 为衬底表面的折射率。

由此可知,k_λ 由 $T_{0,\lambda}$、n_λ、d 决定,因此本文分别采用椭偏仪和分光光度计测量载玻片和石英玻璃表面的折射率以及垂直入射时的透过率,而采用游标卡尺测量 d。具体做法是,在 WAVSE32 软件中先拟合得到衬底的折射率 n_λ,并将其固定,之后导入透过率并输入衬底的厚度 d,仅将 k_λ 作为拟合量,最后通过逐点拟合透过率得到 k_λ。

4 结果与讨论

利用椭偏法确定超薄四面体非晶碳吸收薄膜光学常数的关键在于未知参数的数量大于方程数,椭偏方程无惟一解,从而使结果离散性大。因此,可以通过减少未知数或增加方程数量的方法得到结果。但减少未知数的方法需要利用椭偏已有的模型,同时,只有对材料的物理性质有一定的了解才能决定使用何种模型[14]。

薄膜反射率 R 和透射率 T 决定于薄膜的光学常数,是关于薄膜 n 和 k 的方程。然而反射率测量比较困难,一般无法满足光学常数测定的精度要求[15],因此最适合的方法还是测量薄膜在透明衬底上的透射

率 T,将其与椭偏仪获得的 ψ 和 Δ 同时拟合(以下简称 SE+T 方法),此时未知参数个数仍为 $2N+1$ 个,但方程个数为 $3N$,方程个数大于未知参数个数,降低了计算的难度,从而得到超薄四面体非晶碳膜光学常数唯一解。

4.1　拉曼光谱分析

图 2 是超薄 ta-C 碳膜的可见拉曼光谱分峰拟合图,在 900 ~ 1000 cm^{-1} 范围内有硅衬底的二阶信号,说明薄膜具有一定的透光性。在 1100 ~ 1800 cm^{-1} 范围内,出现一个非对称的宽峰,利用 BWF 函数拟合拉曼数据,将宽峰分解为 1560 cm^{-1} 处的 G 峰和 1360 cm^{-1} 处的 D 峰,表现出了典型的非晶碳膜特征[16]。

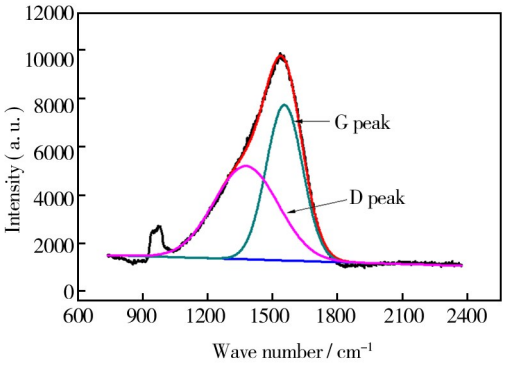


图 2　超薄 ta-C 碳膜可见拉曼光谱分峰图

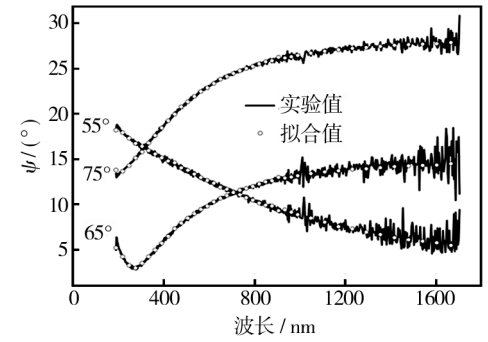
Fig. 2 Visible Raman spectra of ultrathin ta-C films

4.2　椭偏参数的拟合

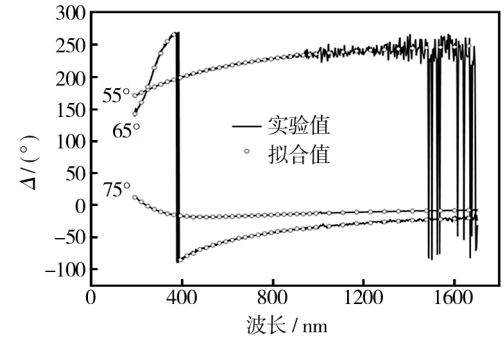
拟合时建立物理模型,表面粗糙层由 50% 薄膜和 50% 空隙组成,其光学常数采用 EMA 理论处理,中间层为 ta-C 薄膜层,底层为 SiO_2 衬底层。将分光光度计测量的透过率 T 导入,和 Ψ、Δ 一起作为拟合参数,拟合时先不添加粗糙层,直接将 d、n_f、k_f 作为拟合量,待得到最小的 MSE 值后,再添加表面粗糙层。

最终得到的拟合结果为:d_f = 11.5 nm, MSE = 1.201,粗糙层厚度 d_s = 0。图 3 给出了该结果的拟合情况,可以看出模型计算的结果与实验测量值 ψ,Δ 和 T 均符合得非常好。

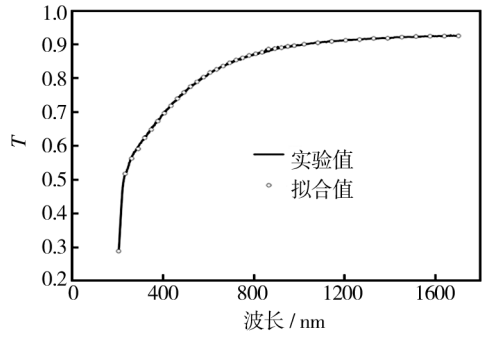
图 4 给出了 SE 和 SE+T 两种拟合方法得到的光学常数,可以看出消光系数 k 有一定的差异,可见光区与红外光区的最大差值可达 0.020,紫外区最大的偏差约为 0.005;折射率 n 在 500 nm 以上最大差值为 0.04,在紫外光区和可见光区得到的 n 趋于一致。总体上两种方法得到的光学常数差异明显,由于透射率



a　ψ的测量值和拟合值对比



b　Δ的测量值和拟合值对比



c　T的测量值和拟合值对比

图 3　超薄 ta-C 薄膜椭偏参数和透过率的拟合情况

Fig. 3 Model fitting of the ellipsometric parameters and transmittance of ultrathin ta-C film to measured data

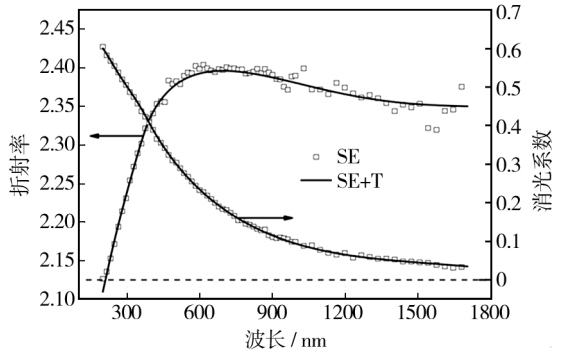


图 4　SE 与 SE+T 法拟合得到的超薄 ta-C 薄膜的光学常数对比

Fig. 4 The optical constants of ultrathin ta-C film fitted by SE and SE+T methods

的加入,SE+T 法拟合时的 MSE 值小于 SE 法,SE+T 方法的结果更为可靠。

5 结论

建立了一种椭偏与分光光度计联合使用精确测定超薄四面体非晶碳薄膜光学常数的方法。对在测量范围内存在透明波段的薄膜,可以根据该波段的数据计算薄膜厚度从而推得整个测量范围内的光学常数。如果将椭偏仪参数(Ψ、Δ)和加入的透过率 T 同时作为拟合参数,通过直接拟合可简单、快速、准确地得到吸收薄膜的厚度和光学常数。本文以超薄 ta-C 薄膜为例,采用椭偏与分光光度计联合使用精确测定该薄膜在 200 ~ 1700 nm 的光学常数,相比单独使用椭偏法,联合拟合得到光学常数曲线更加简单、快速、准确。本文提出的方法特别适合于精确测定在测量范围内无透明区间、厚度在 100 nm 以下的超薄四面体非晶吸收薄膜的光学常数。

参考文献

[1] CASIRAGHI C, ROBERTSON J, FERRARI A C. Diamond-like Carbon for Data and Beer Storage[J]. Materials Today, 2007, 44: 10—13.

[2] CHEN B J, SUN X W, TAY B K. Improvement of Efficiency and Stability of Polymerlightcmitting Devices by Modifying Indium Tin Oxide Anode Surface with Ultrathin Tetrahedral Amorphous Carbon Film[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 635—658.

[3] 李晓伟,周毅,孙丽丽. 椭偏法表征四面体非晶碳薄膜的化学键结构[J]. 光学学报,2012,32(10):1003—1005.
LI Xiao-wei, ZHOU Yi, SUN Li-li. Determination of Chemical Bond of Teterahedral Amorphous Carbon Films by Ellipsometry Approach[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(10): 1003—1005.

[4] 张艳茹,杭凌侠,郭峰. 直流反应磁控溅射制备 a-C:H 薄膜及其表面粗糙度研究[J]. 表面技术,2013,42(2):92—93.
ZHANG Yan-ru, HANG Ling-xia, GUO Feng. Study on Deposition of a-C:H Film by Reactive DC Magnetron Sputtering and Its Surface Roughness[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 92—93.

[5] MULATO M, CHAMBOULEYRON I, BIRGIN E G. Determination of Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon Films From Teransmittance Data[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77: 2133.

[6] 胡九龙,杭凌侠,周顺. PECVD 技术制备低折射率光学薄膜[J]. 表面技术,2013,42(2):95—97.
HU Jiu-long, HANG Ling-xia, ZHOU Shun. Preparation of Low Refractive Index Optical Thin Film by PECVD Technology[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 95—97.

[7] 周毅,吴国松,代伟. 椭偏与光度法联用精确测定吸收薄膜的光学常数与厚度[J]. 物理学报,2010,59(4):2356—2363.
ZHOU Yi, WU Guo-song, DAI Wei. Accurate Determination of Optical Constants and Thickness of Absorbing Thin Films By a Combined Ellipsometry and Spectrophotometry Approach[J]. Acta Physica SInica, 2010, 59(4): 2356—2363.

[8] PALIK E D. Handbook of Optical Constants of Solids[M]. San Diego: Academic Press, 1985.

[9] FUJIWARA H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.

[10] KITAMURA R, PILON L, JONASZ M. Optical Constants of Silica Glass from Extreme Ultraviolet to Far Infrared at Near Room Temperature[J]. Appl Optics, 2007, 46(33): 8118—8133.

[11] RCHT K, GOMBERT A, JOERGER R. et al. Incoherent Superposition in Ellipsometric Measurements[J]. Thin Solid Films, 1997, 302(1): 43—50.

[12] JOERGER R, FORCHT K, GOMBERT A. et al. Influence of Incoherent Superposition of Light on Ellipsometric Coefficients[J]. Appl Optics, 1997, 36(1): 319—327.

[13] FUJIWARA H, KOH J, ROVIRA P I. et al. Assessment of Effective-medium Theories in The Analysis of Nucleation and Microscopic Surface Roughness Evolution for Semiconductor Thin Films[J]. Phys Rev B, 2000, 61(16): 10832—10844.

[14] JARRENDAHL K, ARWIN H. Multiple Sample Analysis of Spectroscopic Ellipsometry Data of Semitransparent Films [J]. Thin Solid Films, 1998, 313: 114—118.

[15] 梁丽萍,郝建英,秦梅. 基于透射光谱确定溶胶凝胶 ZrO_2 薄膜的光学常数[J]. 物理学报,2008,57:7906—7911.
LIANG Li-ping, HAO Jian-ying, QING Mei. Determination of The Optical Constants of Sol-gel Derived ZrO_2 Films Simply from the Transmission Spectra[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57: 7906—7911.

[16] XU S P, LI X W, HUANG M D. Stress Reduction Dependent on Incident Angles of Carbon Ions in Ultrathin Tetrahedral Amorphous Carbon Films[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104: 1419081—1419084.