

Н.И. Стаськов, С.О. Парашков (Могилев, Беларусь)
Н.А. Крекотень (Минск, Беларусь)

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ КВАРЦЕВЫХ ПОДЛОЖЕК ПРИ УГЛАХ БРЮСТЕРА

Предложен способ аналитического определения дисперсионных зависимостей оптических характеристик стеклянных не поглощающих подложек по спектроэллипсометрическим углам, измеренным при углах Брюстера. Способ апробирован на примере определения показателей преломления пластин из оптического кварца КУ-1, поверхности которых обработаны физико-химическими методами. В УФ и видимой области проведено сравнение спектров показателей преломления пластин, рассчитанных аналитически и численно с использованием трехслойной электродинамической модели и дисперсионных формул Зельмейера и Лорентца. Это позволило оценить состояние поверхностей кварцевых подложек и в приближении эффективной среды Бруггемана обнаружить неоднородные поверхностные слои.

Ключевые слова: спектральная эллипсометрия, кварцевые подложки, поверхностные слои, формулы Зельмейера и Лорентца, спектр показателя преломления.

A method is proposed for analytically determining the dispersion dependences of the optical characteristics of glass non-absorbing substrates using spectroellipsometric angles measured at Brewster angles. The spectra of the refractive indices of plates

calculated analytically and numerically using the three-layer electrodynamic model and the dispersion formulas of Zellmeyer and Lorentz are compared in the UV and visible regions. This made it possible to estimate the state of the surfaces of quartz substrates and to detect inhomogeneous surface layers in the approximation of the Bruggeman effective medium.

Keywords: spectral ellipsometry, quartz substrates, surface layers, Sellmeyer and Lorentz formulas, refractive index spectrum.

Миллиметровые кварцевые пластины широко используются для нанесения пленочных структур. В области прозрачности ($\alpha(\lambda) = 0$, $220 \text{ нм} < \lambda < 800 \text{ нм}$ [1]) таких подложек методами спектрофотометрии пропускания и отражения при нормальном падении света ($\varphi = 0$) проще исследовать оптические свойства пленок [1]. В этом случае толщина подложки не оказывает влияние на спектры всей исследуемой структуры. Чистые кварцевые пластины КУ-1 имеют высокую пропускательную и низкую отражательную способности. Их получают обработкой поверхностей в вакууме пучком ионов аргона [2]. Необходимым условием корректного исследования оптических свойств пленок является предварительное задание дисперсионных характеристик подложки – показателей преломления $n(\lambda)$. В области, где $\alpha(\lambda) = 0$, для расчета $n(\lambda)$ чистой стеклянной пластины можно использовать формулу [3], которая содержит только пропускательную способность.

Методами многоугловой эллипсометрии ($\lambda = 632.8 \text{ нм}$) установлено [4], что технология получения и физико-химическая обработка стеклянных пластин приводит к появлению особых поверхностных слоев, оптические характеристики которых отличаются от таких же характеристик в объеме. Учет поверхностных слоев на миллиметровых подложках возможен с использованием электродинамических моделей. Это усложняет как прямые, так и обратные оптические задачи, в которых необходимо рассматривать стеклянную пластину, окруженную не одним, а двумя разными поверхностными слоями.

При наклонном ($\varphi \neq 0$) падении широкого пучка света приходится контролировать некогерентные световые пучки, которые частично разделяются из-за отражения на верхней и нижней поверхностях миллиметровых пластин [5]. Для устранения пучка лучей, отраженных от нижней поверхности, обычно используют иммерсионные среды, шторки, пластины изготавливают в виде клина [6] или магируют одну поверхность пластины.

Ранее [7] было показано, что по спектрам эллипсометрических углов $\psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$, измеренные при углах Брюстера, можно рассчитать параметры дисперсионных формул Зельмейера и Лорентца для стеклянных миллиметровых пластин и оценить состояние их поверхностей.

В данном сообщении приводятся спектры показателей преломления двух коммерческих пластин из оптического кварца КУ-1, поверхности которых обработаны физико-химическими методами. Спектры рассчитаны аналитически по углам Брюстера и численно с использованием трехслойной электродинамической модели дисперсионных формул Зельмейера и Лорентца для кварца в УФ и видимой области.

Для аппроксимации экспериментального спектра $n(\lambda)$ кварцевого стекла используют формулу Зельмейера (1 в нм) [8]

$$n = \sqrt{1 + \frac{0.6961663\lambda^2}{\lambda^2 - 68.4043^2} + \frac{0.4079426\lambda^2}{\lambda^2 - 116.2414^2} + \frac{0.8974794\lambda^2}{\lambda^2 - 9896.161^2}} \quad (1)$$

При решении обратных оптических задач следует учитывать, что спектральные методы отражения, в том числе эллипсометрия, ограничены в точности определения показателей преломления ($\Delta n \sim 10^{-3}$). В связи с этим, в области от 220 нм до 800 нм экспериментальный спектр $n(\lambda)$ можно аппроксимировать ($\Delta n/n \leq 0.015\%$) упрощенной формулой Зельмейера

$$n = \sqrt{A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 + \lambda_0^2}} \quad (2)$$

где $\lambda > \lambda_0$, $A = 1.1101$, $B = 0.9894$, $\lambda_0 = 96.5782$ нм. Вне указанного спектрального интервала величина $\Delta n/n$ резко возрастает. Тем не менее формула (2) имеется в программном обеспечении (ПО) DeltaPsi2. С ее помощью по измеренным на спектральном эллипсометре UVISEL 2 (HORIBA) углам $\psi(\lambda)$ и $\Delta\lambda$ можно определить параметры A , B , λ_0 и рассчитать показатели преломления исследуемых стекол. Корректное решение такой задачи может быть достигнуто правильным выбором углов падения света на пластинку, соответствием электродинамической модели реальному образцу и учетом частично когерентных световых пучков. Рекомендуется [9] измерение проводить на углах φ в области наибольшей чувствительности спектров ψ λ и $\Delta\lambda$ к оптическим характеристикам стекол. Эта область ($55^\circ - 57^\circ$) включает углы Брюстера для КУ-1 в спектральном интервале от 220 нм до 800 нм.

Потери света (рассеяние) на шероховатых поверхностях пластины попробуем учесть с помощью трехслойной электродинамической модели. В таком случае каждый из слоев, окружающих миллиметровую пластину, заполним эффективной средой Бругемана. Общие потери света в пластине, связанные с поглощением и рассеянием, попробуем учесть формулой Лорентца (E – энергия фотона в эВ)

$$n = \sqrt{\varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_\infty - \varepsilon_s)E_i^2}{E_i^2 - E^2 + i\Gamma_0 E}} \quad (3)$$

Спектры углов $\psi(\lambda)$ и $\Delta\lambda$ двух коммерческих пластин KY-1 {N1 ($d_1 = 3.03$ мм), N2 ($d_2 = 1.58$ мм)} измеряли на эллипсомере UVISEL 2 (HORIBA) при углах падения от 55° до 56.8° в спектральной области от 220 нм до 800 нм. Интервал углов φ , включающий углы Брюстера для вышеуказанной спектральной области, определили по формуле

$$\varphi = \text{atan} n. \quad (4)$$

в которую подставляли показатели преломления, заданные (1). Для того чтобы пластина не касалась предметного столика, под нее помещали опорное кольцо. При измерении спектров эллипсометрических углов пучок лучей, отраженных от нижней поверхности пластины, не затеняли. На рисунке 1 для углов падения 55.6° (1), 55.8° (2), 56° (3), 56.2° (4), 56.4° (5), 56.6° (6) и 56.8° (7) представлены спектры $\psi(\lambda)$ (а) и $\Delta\lambda$ (б) пластины N1. Подобные спектры были получены и для пластины N2. Обратные задачи эллипсометрии решали для трехслойной электродинамической модели. Рассматривалась пластина, окруженная поверхностными слоями, на воздушной подложке. Дисперсия кварцевой пластины вначале задавалась формулой (2). Поскольку число параметров трехслойной модели равно семи, для решения обратной задачи с помощью ПО DeltaPsi2 использовали спектры $\psi(\lambda)$ и $\Delta\lambda$, измеренные при всех углах падения. В таком случае учитывали разную чувствительность спектров поляризационных углов к параметрам поверхностных слоев. Углы падения от 55.6° до 56.8° обеспечили высокую чувствительность спектров $\psi(\lambda)$ и $\Delta\lambda$ к параметрам пластины N1 на крае полосы поглощения кварца (от 220 нм до 500 нм).

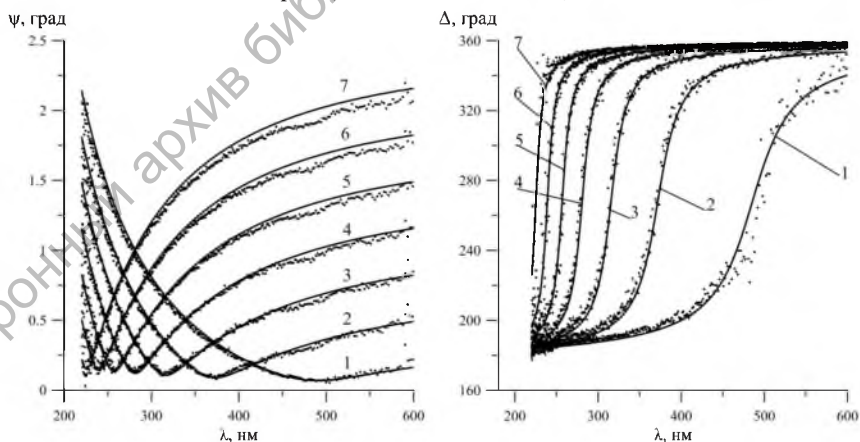


Рис. 1. Измеренные (точки) и рассчитанные (сплошные) поляризационные углы кварцевой пластины N1

На рисунке 2 приведен спектр $n(\lambda)$ (кривая 1) чистой кварцевой пластины, рассчитанный по формуле (1), и пластины N1 (кривая 2), рассчитанный по формуле (2) при $A = 1.3682$, $B = 0.7236$, $\lambda_0 = 113.3303$ нм. Спектры показателей преломления слоев расположены ниже кривой (2). Толщина нижнего поверхностного слоя пластины 3.80 нм, толщина верхнего поверхностного слоя пластины 2.24 нм. Содержание воздуха и кварца в каждом слое Бруггемана соответственно 50% и 50%. На длине волны 632.8 нм показатели преломления слоев и пластины соответственно 1.220 и 1.455. Невязка измеренных и рассчитанных поляризационных углов по всему спектру от 220 нм до 800 нм $\chi^2 = 0.044$. Величина χ^2 практически не уменьшается, если из расчетов исключить измерения при углах 56.8° и 55.6° . При угле падения $\varphi = 55.6^\circ$ в спектральной области от 600 нм до 800 нм на спектр $\Delta\lambda$ оказывают влияние лучи, отраженные от нижней поверхности пластины (кривая 1). В таком случае измеренная величина $\Delta\lambda$ изменяется от 180° до 360° и от 180° до 0° . При угле падения $\varphi = 56.8^\circ$ в спектральной области $\lambda < 200$ нм на спектр $\Delta\lambda$ оказывает влияние поглощение света кварцем (кривая 7, рис. 1). В таком случае $\alpha(\lambda) > 0$. Если для пластины в трехслойной модели использовать дисперсионную формулу (3), то χ^2 превышает 10. Как видим, формула Лорентца приводит к большому расхождению измеренных и рассчитанных спектров на крае полосы поглощения кварца. В этой области большие потери света, связанные с рассеянием на неоднородностях поверхностных слоев.

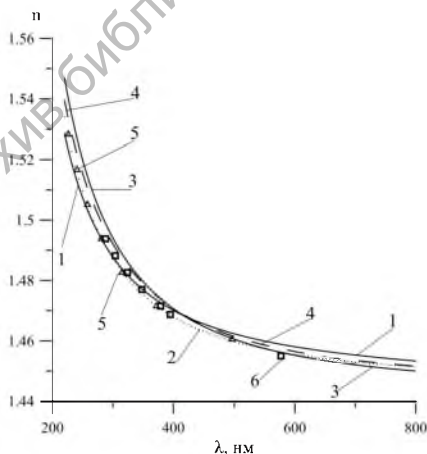


Рис. 2. Показатели преломления кварцевых пластин

На рис. 2 приведен спектр $n(\lambda)$ пластины N2 (кривая 3), рассчитанный по формуле (2) при $A = 0.8972$, $B = 1.1865$, $\lambda_0 = 100.0638$ нм. Для расчетов использовали спектры $\psi(\lambda)$ и $\Delta\lambda$, измеренные для семи углов падения 55.5° , 55.75° , 55.8° , 55.9° , 56° , 56.1° и 56.2° . Области углов падения для первой и второй пластин частично перекрываются. Углы падения от 55.75° до 56.2° обеспечили высокую чувствительность спектров $\psi(\lambda)$ и $\Delta\lambda$ к параметрам пластины N2 в области от 300 нм до 500 нм. Толщина нижнего поверхностного слоя пластины 12.83 нм, толщина верхнего поверхностного слоя пластины 8.27 нм. При этом, содержание воздуха и кварца в каждом слое Бруггемана соответственно 10% и 90%. На длине волны 632.8 нм показатели преломления слоев и пластины N2 соответственно 1.407 и 1.454. Невязка измеренных и рассчитанных поляризационных углов по всему спектру $\chi^2 = 0.021$. Величина χ^2 уменьшается, если из расчетов исключить измерения при угле 55.5° . Это вызвано в основном тем, что при указанном угле падения на спектр $\Delta(\lambda)$ оказывают влияние лучи, отраженные от нижней поверхности пластины. При всех углах падения удалось разделить некогерентные пучки лучей, отраженные от верхней и нижней поверхности пластин, и поочередно направить их на приемник эллипсометра. Невязка χ^2 и параметры функции (2) практически не изменяются для каждой пластины. Поведение кривых 2 и 3 показывает, что показатели преломления объемных частей пластин практически одинаковые ($\Delta n/n \leq 0.2\%$). Как видим, упрощенная формула Зельмейера удачно аппроксимирует показатели преломления двух исследуемых пластин КУ-1. Потери света происходят в поверхностных слоях, которые в первой и второй пластинах имеют разные толщину, долю воздуха и показатели преломления. Все эти параметры характеризуют состояние поверхностей пластин при физико-химической обработке. Поверхности пластины N2 хуже обработаны в сравнении с поверхностями пластины N1.

Рассмотрим возможность применения формулы (3) для аппроксимации показателей преломления пластины N2. При решении этой оптической задачи использовали вышеуказанную трехслойную электродинамическую модель. На рисунке 2 приведен спектр $n(\lambda)$ (кривая 4) пластины N2, рассчитанный по формуле (3) при $\varepsilon_\infty = 0.8914$, $\varepsilon_s = 2.0835$, $E_t = 13.0088$ эВ, $\Gamma_0 = 23.3$ мкэВ. Вдали от края поглощения $\lambda_0 = 1240E_t^{-1} = 95.32$ нм кривая 4 ближе к кривой 3. Толщина нижнего поверхностного слоя пластины 3.1 нм, толщина верхнего поверхностного слоя пластины 2.1 нм. При этом, содержание воздуха и кварца в каждом слое Бруггемана одинаковое. Невязка измеренных и рассчитанных поляризационных углов уменьшилась

на 0.000007 по сравнению с χ^2 для функции (2). На длине волны 632.8 нм показатель преломления и общие потери света в пластине N2 равны соответственно 1.453 и $1.12 \cdot 10^{-7}$. Чистая пластина на этой длине волны имеет показатель преломления 1.457. Сравним рассчитанные параметры функций (2) и (3) для пластины N2. Видим, что $A \approx \varepsilon_\infty$, $B = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ и $\Gamma_0 \approx 0$. Практически совпадают и граничные длины волн λ_0 . Следовательно, далеко от линии поглощения ($\lambda \gg \lambda_0$) кривые 3 и 4 сходятся, а функции (3) и (2) должны давать одинаковые показатели преломления. По формуле $\alpha = 4\pi k \lambda$ рассчитаем Бугеровский коэффициент поглощения пластины N2 в см^{-1} . На длине волны 220 нм чистое оптическое стекло КУ-1 характеризуется $\alpha = 0.004 \text{ см}^{-1}$ [1]. Для нашего стекла $\alpha = 0.060 \text{ см}^{-1}$. Большое расхождение указанных коэффициентов вызвано не только поглощением, но и рассеянием света на поверхностных слоях пластины. Влияния параметров таких слоев возрастает с уменьшением длины волны и в значительной степени проявляется в УФ области.

При увеличении угла падения света на пластину N1 от 55.6° до 56.8° минимумы Брюстера на спектрах $\psi(\lambda)$ (рисунок 1) и соответствующее изменение фазы на спектрах $\Delta(\lambda)$ смещаются в коротко волновую область. При этом минимумы на спектрах $\psi(\lambda)$ увеличиваются, а спектральные области изменения фазы от 180° до 360° уменьшаются. Этот эффект наблюдается и на спектрах эллипсометрических углов пластины N2 при увеличении угла падения от 55.5° до 56.2° . Длины волн, на которые приходится минимумы спектров $\psi(\lambda)$ и соответствующие области изменения фазы при одинаковых углах падения (55.8° , 56° , 56.2°) света на пластины N1 и N2, не совпадают. Не совпадают и интенсивности соответствующих минимумов на спектрах $\psi(\lambda)$. Расчеты показали, что на теоретических спектрах $\psi(\lambda) = a \tan \sqrt{R_p / R_s}$ чистой пластины при углах Брюстера $\psi(\lambda) = 0$ и спектр $\Delta(\lambda)$ скачком изменяется на 180° . Неравенство интенсивностей минимумов на спектрах $\psi(\lambda)$ связано с разными поверхностными слоями на исследуемых пластинах. После определения длин волн соответствующих минимумам измеренных спектров $\psi(\lambda)$ и расчетов по закону Брюстера $\tan \varphi = n$ показателей преломления пластин построены кривые 5 и 6 на рисунке 2. Эти кривые ближе к кривой 1 в УФ области. В видимой области кривые 5 и 6, как и кривые 2 – 4 проходят ниже кривой 1.

Кривые 1 – 3 расходятся с уменьшением длины волны. Это указывает на увеличение влияния параметров каждого слоя в УФ области. Таким образом, при определении основных оптических характеристик пленок (показателей преломления и поглощения, ширина запрещенной зоны и энергия Урбаха), которые нанесены на обработанные кварцевые подложки,

необходимо использовать трехслойную электродинамическую модель подложки.

Как видим, для стеклянных пластин существует область углов Брюстера, в которой спектрофотометрические и спектроэллипсометрические характеристики чувствительны к параметрам поверхностных слоев. Координаты минимумов на спектрах $\psi(\lambda)$ определяют показатели преломления пластин. По величинам минимумов на спектрах $\psi(\lambda)$ можно контролировать качество обработки поверхностей в процессе изготовления пластин. Предложенный способ определения $n(\lambda)$ не требует выбора дисперсионных функций и численного решения обратных задач спектральной эллипсометрии. Относительная погрешность определения показателя преломления таким методом не превышает 0.1%.

Литература:

1. ГОСТ Р. 15130–86. Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия. – М. : Издательство стандартов, 1999.
2. Жупанов, В.Г., Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б. и др. Экспериментальная проверка результатов суперкомпьютерного моделирования напыленных тонких пленок диоксида кремния // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. – 2017, № 6. – С. 64.
3. Swanepoel, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // Journal of Physics E: Scientific Instruments. – 1983. – Т. 16, № 12. – С. 1214.
4. Пшеницын В.И., Абаев М.И., Лызлов Н.Ю. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. – 1986.
5. Penzkofer, A., Drotleff E., Holzer W. Optical constants measurement of single-layer thin films on transparent substrates // Optics communications. – 1998. – Т. 158, № 1-6. – С. 221–230.
6. Сотский А.Б. и др. Модель Лорентц-Лоренца в обратной задаче спектрофотометрии неоднородного слоя // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 5. – С. 809–817.
7. Шульга, А.В., Стаськов Н.И., Крעותень Н.А. Спектроэллипсометрия кварцевых пластин // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Могилев : БРУ, 2019. – С. 338–339.
8. Malitson, I.H. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica // Josa. – 1965. – Т. 55, № 10. – С. 1205–1209.
9. Азам, Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет : пер. с англ. – Мир, 1981.