Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 5, с. 304 – 310

Прецизионное измерение оптических характеристик приповерхностного слоя твердых тел

Л. А. Федюхин[+1)], *А. В. Горчаков*[*], *Н. Г. Коробейщиков*[*], *И. В. Николаев*[*]

[+]*Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 9 августа 2021 г.
После переработки 11 августа 2021 г.
Принята к публикации 11 августа 2021 г.

Предложен метод измерения и алгоритм расчета показателя преломления оптических материалов, основанный на модели трехслойной структуры. Проведена экспериментальная апробация метода с использованием оптических мер. Численно показана единственность восстановления показателей преломления подложки, приповерхностного слоя, а также толщины слоя по измерению коэффициента отражения зондирующего излучения в области угла Брюстера и угла нормального падения. Впервые измерены показатель преломления приповерхностного слоя с абсолютной погрешностью измерения $\pm 10^{-4}$ и толщина приповерхностного слоя с доверительной погрешностью ± 1 нм.

DOI: 10.31857/S1234567821170031

Введение. Существующие методы измерения показателей преломления оптических материалов весьма разнообразны [1–7]. В большинстве своем основаны на измерении характеристик падающего, отраженного и/или преломленного зондирующего излучения при вариации угла падения на границу раздела двух сред. В качестве наблюдаемых параметров в традиционной схеме выбирают углы падения/преломления и интенсивности излучения [1, 4]. В эллипсометрии такими наблюдаемыми параметрами выступают эллипсометрические углы [2, 5]. Наиболее точным признан интерференционный метод измерения [6], заключающийся в вычислении показателя преломления из условий интерференции для интерферометра Фабри–Перо с исследуемой мерой и без нее. Абсолютная погрешность измерения показателя преломления в этом методе достигает значений $1.0 \cdot 10^{-7}$ [6].

Прецизионные измерения показателей преломления оптических материалов являются важным элементом технологии проектирования оптических приборов высокого разрешения, большой числовой апертуры, с минимальными сферическими и хроматическими аберрациями [7]. Знание дисперсии показателя преломления (уравнение Селлмейера) нелинейных кристаллов имеет важное значение для проектирования частотно-конверсионных устройств. Для этих применений показатель преломления кристалла должен быть известен с точностью 0.0001 [8]. Высокая требовательность к точности показателя преломления подложки важна при расчете элементов интегральной оптики [9–12].

Недостатком существующих методов измерения показателей преломления является неявное предположение о том, что граница раздела контактирующих сред является "идеальной", в том смысле, что оптические свойства приповерхностной области идентичны оптическим характеристикам в толще образца. В действительности на границе раздела сред обязательно присутствует переходной слой, являющийся результатом технологической обработки поверхности или химических загрязнений. Более того, сама граница является источником неоднородности оптических свойств. Очевидно, что при прецизионных измерениях абсолютных величин показателя преломления оптических материалов необходимо учитывать наличие переходного слоя. Теоретическая модель, учитывающая влияние приповерхностной области на характеристики отраженной/преломленной волн, хорошо известна [2, 5, 13, 14]. Трудность заключается в том, что материальные параметры приповерхностного слоя (толщина и показатель преломления), необходимые при расчете по этой модели (рис. 1), неизвестны. Предложенная в данной работе методика позволяет устранить этот пробел и определить значения показателя преломления и толщину приповерхностного слоя.

Метод измерения. Алгоритм расчета. Известно [15], что для линейно-поляризованной плоской монохроматической электромагнитной волны (p-

[1)]e-mail: leogal2007@mail.ru

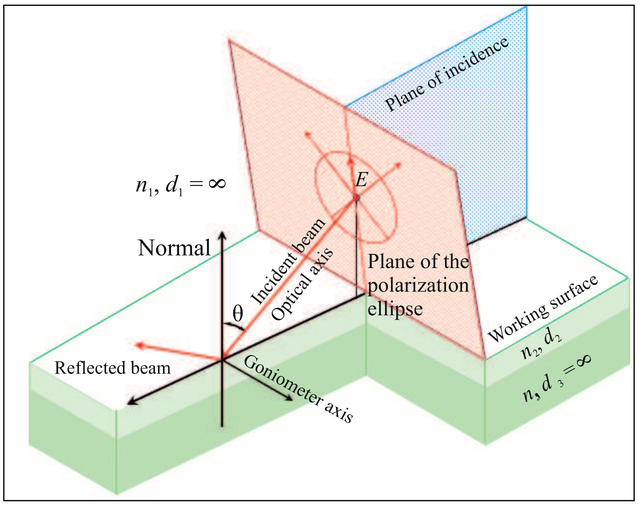

Рис. 1. (Цветной онлайн) Геометрия трехслойной модели. Юстировка образца на рабочем столе гониометра

волны), падающей на "идеальную" границу раздела двух сред с показателями преломления n_1 и n_3, коэффициент отражения p-волны (R) обращается в нуль при угле Брюстера $\theta_{\rm br}$:

$$\theta_{\rm br} = \operatorname{arctg}\frac{n_3}{n_1}.$$

Для описания структур с несовершенными границами раздела устоявшейся моделью является так называемая трехслойная модель [14] (рис. 1). Предлагаемый нами метод экспериментального определения показателей преломления подложки n_3, слоя n_2 и толщины слоя d_2 основан на замечательном свойстве R для трехслойной модели [16]. А именно: при угле падения

$$\theta_p = \operatorname{arctg}\frac{n_2}{n_1} \tag{1}$$

R не зависит от толщины слоя и определяется исключительно показателями преломления контактирующих сред:

$$R_p = \left|\frac{n_3^2 - \sqrt{n_3^2 n_2^2 + n_3^2 n_1^2 - n_1^2 n_2^2}}{n_3^2 + \sqrt{n_3^2 n_2^2 + n_3^2 n_1^2 - n_1^2 n_2^2}}\right|^2. \tag{2}$$

Это справедливо для структур в области прозрачности, когда поглощением зондирующего излучения можно пренебречь. Ограничение является существенным, особенно для прецизионных методик измерения показателя преломления. В данной работе авторы остаются в рамках этого ограничения. Отметим, что формула (2) получена в приближении плоских волн. Численный расчет, учитывающий влияния расходимости зондирующего излучения с гауссовым распределением интенсивности по пучку, показывает, что нарушение (2) при углах расходимости менее 0.6 мрад не превышает $1 \cdot 10^{-6}$ град для угла θ_p, и $6 \cdot 10^{-8}$ для R_p, что ниже погрешности измерений этих величин.

Прямое использование формулы (1) для расчета показателя преломления слоя затруднительно, поскольку угол θ_p, в отличие от угла Брюстера $\theta_{\rm br}$, не является углом экстремума углового распределения R, что не позволяет провести его идентификацию в эксперименте. В то же время свойство (2) открывает возможность определить, при известном показателе внешней среды n_1, не только показатель преломления слоя и его толщину, но и показатель преломления подложки. Процедура состоит в следующем:

1. Измеряем R в диапазоне углов падения, предположительно содержащих углы θ_p и $\theta_{\rm br}$ в правой и левой относительно нормали ветвях. Для большинства материалов этот диапазон находится в области минимума R ($\theta = \theta_{\min}$) и не превышает 5°. Минимумы хорошо локализованы по углу, поэтому измерение в правой и левой ветвях позволяет повысить точность определения нормали и определить абсолютные значения угла падения зондирующего излучения. Типичное экспериментальное угловое распределение R для одного из образцов приведено на рис. 2 и помечено маркерами синего цвета.

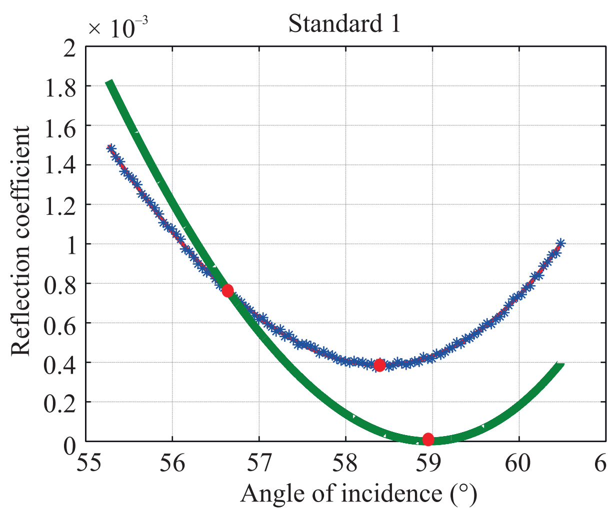

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость R от угла падения для меры #1. Синими маркерами помечены данные эксперимента. Красным помечен тренд экспериментальной зависимости. Зеленым – расчетная зависимость в модели "идеальной" границы раздела сред. Красным помечены особые точки с координатами $[\theta_p, R_p]$ – пересечение, $[\theta^{\rm exp}_{\min}, R^{\rm exp}_{\min}]$ – экспериментальное и $[\theta^{\rm th}_{\min}, R^{\rm th}_{\min}]$ – расчетное, в модели "идеальной" границы раздела сред, положение минимум R

2. Задаем начальное значение показателя преломления подложки – n_{30}, в качестве которого разумно выбрать значение тангенса одного из углов измеряемого диапазона либо значение, близкое к известному, как в данном случае, показателю преломления меры.

3. Рассчитываем угол θ_p и значение R_p по пересечению тренда экспериментальной и теоретической зависимостей R в выбранном диапазоне углов. Теоретическую зависимость рассчитываем по классическим формулам Френеля при отражении p-волны от границы, разделяющей среды с показателями преломления n_1 и n_{30}.

4. Рассчитываем тренды экспериментальных зависимостей R вблизи нормали ($\theta = 0$) и вблизи минимума ($\theta = \theta_{\min}^{\exp}$). Хорошую аппроксимацию тренда по экспериментальным значениям у нормали дает квадратичное приближение (коэффициент аппроксимации – более 0.99). Для тренда у минимума R – четвертой степени (коэффициент аппроксимации – более 0.99).

5. Строим целевые функции диапазонов – суммы квадратов отклонений расчетных $R_{\min}^{\mathrm{th}}$, $R_{\mathrm{nor}}^{\mathrm{th}}$ и экспериментальных $R_{\min}^{\exp}$, $R_{\mathrm{nor}}^{\exp}$ значений по диапазону углов падения вблизи минимума коэффициента отражения:

$$G_{\min}(n_3, d_2) = \sum_{i=1}^{n} [R_{\min}^{\mathrm{th}}(\theta_{\exp}^{i}) - R_{\min}^{\exp}(\theta_{\exp}^{i})]^2$$

и вблизи нормали:

$$G_{\mathrm{nor}}(n_3, d_2) = \sum_{j=1}^{n} [R_{\mathrm{nor}}^{\mathrm{th}}(\theta_{\exp}^{j}) - R_{\mathrm{nor}}^{\exp}(\theta_{\exp}^{j})]^2.$$

6. Целевая функция минимизации – произведение целевых функций диапазонов:

$$F(n_3, d_2) = G_{\min}(n_3, d_2) \times G_{\mathrm{nor}}(n_3, d_2). \qquad (3)$$

Достаточно сложный вид целевой функции вызван необходимостью устранить неоднозначность, обусловленную периодической зависимостью R от толщины слоя. Поскольку период осцилляций зависит от угла падения, то пересечение целевых функций диапазона выделяет лишь совпадающие значения d_2. Отметим, что соотношение (2) сокращает размерность фазового пространства минимизации $F(n_3, d_2)$ до двух параметров: d_2 – толщины слоя и n_3 – показателя преломления подложки. Это обстоятельство существенно сокращает время минимизации и анализ поведения целевой функции.

7. Рассчитываем параметры структуры, активируя процесс минимизации целевой функции $F(n_3, d_2)$.

Приоритетным вопросом при выборе целевой функции является вопрос единственности получаемых значений параметров минимизации. Ответ на него дает численный эксперимент по расчету функции $F(n_3, d_2)$ в сравнительно широком диапазоне параметров n_3, d_2. В качестве "экспериментальных" данных выступили значения R для трехслойной структуры с параметрами: $n_1 = 1$, $n_2 = 1.4852$, $n_3 = 1.67177$, $d_2 = 12.2$ нм. Диапазон "наблюдаемых" углов падения вблизи нормали – $\{\theta_{\exp}^{j}\} = \{-30.0^\circ \div 30.0^\circ\}$, и вблизи минимума – $\{\theta_{\exp}^{i}\} = \{57^\circ \div 60^\circ\}$. Результаты представлены на рис. 3a для "эксперимента" при отсутствии шумовой добавки. Отчетливо прослеживается пересечение целевых функций диапазонов – рис. 3b. Влияние различных амплитуд случайных шумовых добавок по углу – $\Delta\theta$ и $R - \Delta R$ представлены на рис. 4.

Нетрудно видеть, что минимизация целевой функции уверенно выходит на вводные параметры "эксперимента" как при отсутствии, так и наличии шумовых добавок. Кроме того, глубокий минимум целевой функции (рис. 3a), значение которого ограничивает лишь точность расчета, свидетельствует о единственности получаемых минимизацией значений.

Проведенный численный эксперимент показывает: измерение R при углах падения вблизи нормали и вблизи минимума являются достаточным условием, чтобы минимизация целевой функции (3) при условии (2) единственным образом определила материальные параметры трехслойной структуры – показатель преломления подложки n_3, показатель преломления слоя n_2 и его толщину d_2. Подчеркнем,что в предложенном методе отсутствует раздел, связанный с измерением геометрических параметров образца. Это существенно облегчает технологию изготовления рабочих структур и, в конечном счете, повышает точность измерений.

Параметры стенда. Измерения. Апробация метода проведена на типовом для такого рода измерений оптическом стенде [1]. Отметим важные методические обстоятельства, которые были выполнены при проведении измерений, а также приведем параметры стенда:

• Держатель образца установлен на прецизионном гониометре, который обеспечивал угловое разрешение $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ рад.

• В качестве источника излучения использован лазер Coherent DPSS-532 с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Измерения распределения интенсивности излучения по пучку показали, что апертура зондирующего излучения на рабочей поверхности образца

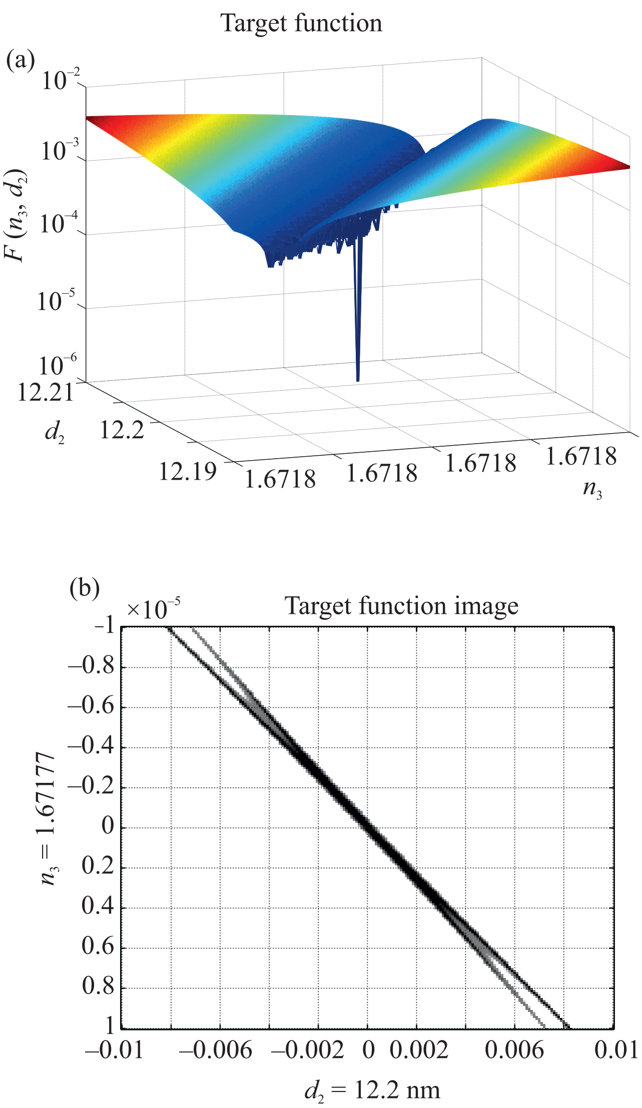

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Минимизация целевой функции $F(n_3, d_2)$, определяющей в минимуме $n_2 = 1.4852$, $n_3 = 1.67177$, $d_2 = 12.2$ нм; (b) – пересечение целевых функций диапазонов

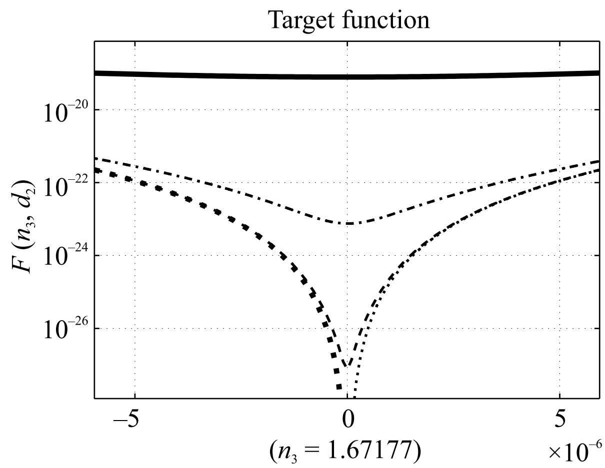

Рис. 4. Минимизация целевой функции при наличии случайных шумовых добавок с амплитудами $[\Delta\theta^\circ, \Delta R]$. Точки – [0, 0], штрих – $[10^{-4}, 10^{-8}]$, штрих-пунктир – $[10^{-3}, 10^{-7}]$, сплошная – $[10^{-2}, 10^{-6}]$

по уровню 1/e составляет ~ 2 мм. Расходимость пучка ~ 0.6 мрад. Относительное стандартное отклонение интенсивности излучения от среднего по времени значения составило не более ~ 0.5 %.

• Измеренное значение эллиптичности излучения после пропускания через призму Глана составило $\sim 6 \cdot 10^{-6}$.

• Совмещение плоскости падения с направлением поляризации падающего излучения осуществляли вращением призмы Глана, устанавливая минимум отраженного сигнала при падении под углом, близком к углу полной поляризации к рабочей поверхности образца.

• Интенсивности падающего и отраженного луча от рабочей поверхности образца измеряли одновременно двумя фотоприемниками. Относительное стандартное отклонение отношения этих сигналов от среднего по времени составило не более ~ 0.01 %.

• Динамический диапазон измерения коэффициента отражения при тестировании стенда составил ~ 80 dB.

• Температуру помещения с измерительным стендом измеряли датчиком, расположенном вблизи образца. Вариация температуры за время проведения эксперимента не превышала одного градуса и составляла $\sim 20\,^\circ$C.

Измерения проведены на серии из трех образцов эталонного набора мер показателей преломления (ОНМПП 3). Поверхность мер обработана с допусками, принятыми для эталонов [4]. Показатели преломления мер – n_{mer} приведены в табл. 1 и соответствуют результатам Акта последней поверки, проведенной методом сравнения с эталоном. Абсолютная погрешность $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ при доверительной вероятности $P = 0.99$ для длины волны падающего излучения 589.3 нм.

Результаты экспериментов приведены в табл. 1. Указанные значения показателей преломления мер скорректированы с учетом дисперсии к длине волны используемого в эксперименте излучателя – 532 нм. В верхней части табл. 1 указаны значения показателей преломления мер (строка 1), угол Брюстера и R при нормальном падении, рассчитанные в модели "идеальной" границы раздела сред (строки 2–3). В средней части табл. 1 приведены экспериментальные значения угла и R в минимуме углового распределения (строки 4–5). В строке 6 приведены экспериментальные значения R при нормальном угле падения. В нижней части таблицы (строки 7–12) приведены значения материальных параметров структуры (строки 7–9), полученные в результате минимизации целевой функции по измеренным значениям R. В строках 10–12 приведены значения угла и R в минимуме и при нормальном угле падении, рассчитанные в рамках трехслойной модели.

Анализ данных табл. 1 показывает:

1. Измеренное значение показателя преломления подложки n_3 коррелирует со значениями показателей мер $n_{\rm mer}$ и находится в пределах ошибок эксперимента и расчетов.

2. Для всех трех мер угловое положение минимума коэффициента отражения $\theta_{\rm br}^{ith}$, рассчитанное в модели "идеальной" границы раздела сред, не совпадает с экспериментально измеренным значением $\theta_{\rm min}^{\rm exp}$ и, напротив, близко к его значению, рассчитанному для трехслойной модели $\theta_{\rm min}^{th}$.

3. Значение R в минимуме $R_{\rm min}^{\rm exp}$ близко к значениям, рассчитанным для трехслойной модели $R_{\rm min}^{th}$ и весьма велико для такого уровня обработки образцов при расчете в модели с "идеальной" границей раздела сред.

4. Значение R в нормали $R_{\rm nor}^{ith}$, рассчитанное в модели с "идеальной" границей раздела сред, далеко от его экспериментального значения $R_{\rm nor}^{\rm exp}$, и близко к значению, рассчитанному в рамках трехслойной модели $R_{\rm nor}^{th}$.

5. На поверхности всех трех мер экспериментально установлено наличие приповерхностного слоя, толщиной в несколько десятков нанометров с показателем преломления существенно ниже показателя преломления в толще образца.

Для меры 3 на рис. 5 приведены угловые зависимости R, рассчитанные по значениям, полученным в результате минимизации целевой функции в области минимума коэффициента отражения (a) и вблизи нормали (b).

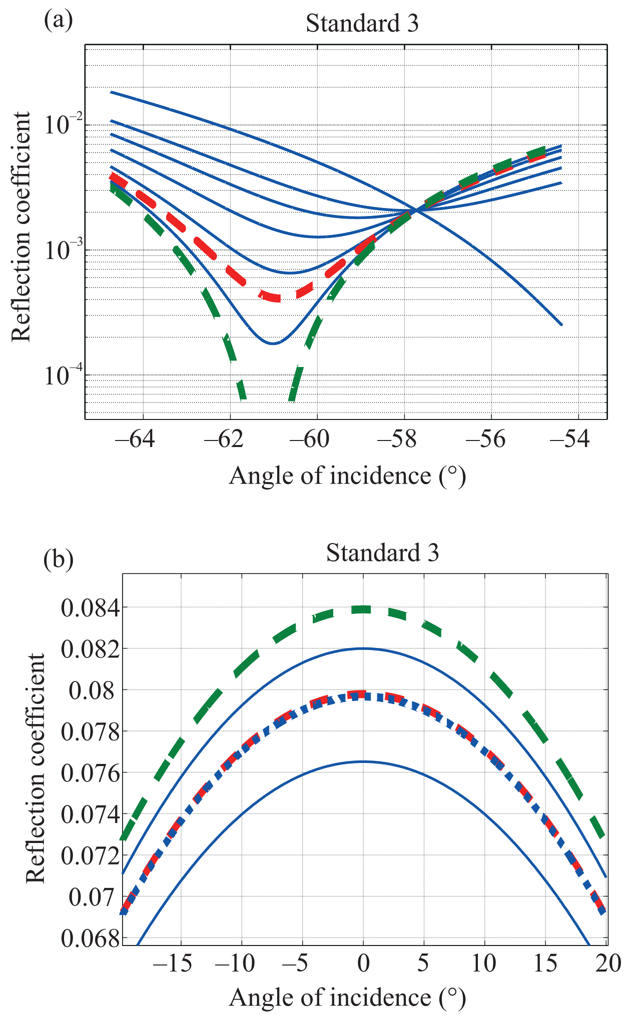

Рис. 5 (Цветной онлайн) Угловые зависимости R в области минимума (a) и вблизи нормали (b). Красным пунктиром помечены тренды экспериментальных зависимостей. Сплошными синими – расчетные зависимости для нескольких значений толщины слоя d_2 нм. Для (a) снизу вверх – 10; 20; 30; 40 50; 90. Для (b) сверху вниз – 10; 15; 20. Зеленым пунктиром отмечены расчетные зависимости в модели "идеальной" границы раздела сред для меры # 3

Проведенные измерения экспериментально подтверждают предпочтительное использование трехслойной модели, по сравнению с моделью "идеальной" границы раздела сред, для корректного описания явления отражения и ее применения для расчета оптических характеристик твердых тел, включая характеристики приповерхностного слоя. Результаты измерений позволяют утверждать, что на финише качественной обработки оптического материала, на его поверхности сформирован тонкий слой в несколько десятков нанометров с показателем преломления существенно ниже объемного показателя преломления.

Заключение. Предложен метод измерения оптических параметров твердых тел, основанный на модели трехслойной структуры. Метод является дополнительным к существующим методам измерения оптических параметров материалов. Преимуществом метода является возможность определения показателя преломления и толщины приповерхностного слоя. Экспериментально показано предпочтительное использование трехслойной модели, по сравнению с мо-

Таблица 1. Оптические параметры исследуемых образцов

#	Параметр	Мера 1	Мера 2	Мера 3
Модель “идеальной” границы раздела сред				
1	n_{mer}	1.66139 ± 0.00002	1.67926 ± 0.00002	1.81544 ± 0.00002
2	θ_{br}^{ith} (°)	58.9560 ± 0.0003	59.2262 ± 0.0002	61.1527 ± 0.0001
3	$R_{\text{nor}}^{ith}, \cdot 10^{-2}$	6.1759 ± 0.0003	6.4275 ± 0.0002	8.3887 ± 0.0001
Эксперимент				
4	$\theta_{\text{min}}^{\text{exp}}$ (°)	58.394 ± 0.001	59.150 ± 0.001	60.870 ± 0.001
5	$R_{\text{nor}}^{\text{exp}}, \cdot 10^{-2}$	5.09 ± 0.01	6.21 ± 0.01	7.98 ± 0.01
6	$R_{\text{min}}^{\text{exp}}, \cdot 10^{-4}$	4 ± 1	2 ± 1	4 ± 1
Трехслойная модель				
7	n_3	1.6614 ± 0.0001	1.6796 ± 0.0001	1.8155 ± 0.0001
8	n_2	1.5217 ± 0.0001	1.5338 ± 0.0001	1.5847 ± 0.0001
9	d_2 (нм)	28 ± 1	12 ± 1	15 ± 1
10	θ_{min}^{th} (°)	58.32 ± 0.05	59.11 ± 0.02	60.86 ± 0.04
11	$R_{\text{nor}}^{th}, \cdot 10^{-2}$	5.39 ± 0.06	6.27 ± 0.03	7.97 ± 0.06
12	$R_{\text{min}}^{th}, \cdot 10^{-4}$	3.8 ± 0.2	0.9 ± 0.2	3.8 ± 0.5

делью “идеальной” границы раздела сред, для корректного описания явления отражения света и ее применения для расчета оптических характеристик твердых тел, включая характеристики приповерхностного слоя. Предложен алгоритм расчета материальных параметров трехслойной структуры. Численно показана устойчивость алгоритма к шумовым составляющим по углу падения и коэффициенту отражения.

Авторы считают перспективным применение данного метода в метрологии, в том числе в области создания эталона показателя преломления. Сравнительная простота измерительной схемы может служить основой для разработки рефрактометров нового типа, в основе которых заложена значительно более корректная модель описания отражения света от границы раздела оптических материалов. Поскольку для измерений необходима лишь одна хорошо обработанная поверхность, отпадает ряд технологически сложно выполнимых требований к экспериментальному образцу: определенные и для ряда методов весьма большие линейные размеры, определенные углы между гранями, высокая однородность материала. Последнее обстоятельство особенно трудно выполнимо в большинстве методов измерения показателей преломления. К преимуществам следует отнести возможность измерения показателей преломления в неограниченном диапазоне значений. Метод хорошо поддается автоматизации, что важно при серийном контроле.

Знание параметров приповерхностного слоя, безусловно, важно при конструировании оптических приборов высокого разрешения, устройств нелинейной и интегральной оптики. Метод может быть полезен для диагностики свойств поверхности оптических материалов на стадии финишной обработки.

Отметим, что угол падения, при котором интенсивность отраженного излучения не зависит от линейных размеров исследуемой структуры – θ_p, является важным материальным параметром. Измерение характеристик зондирующего излучения при этом угле падения позволяет скорректировать, в частности, температурные зависимости электрофизических параметров материала, отделив влияние, связанное с тепловым расширением.

Авторы благодарны начальнику отдела физико-химических измерений ФБУ НЦСМ Грачеву А.В. за предоставление образцового набора мер показателей преломления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Новосибирской области, грант # 20-42-540004 (проведение измерений) и Российского научного фонда, грант # 21-19-00046 (подготовка образцов).

1. С. П. Зинченко, А. П. Ковтун, Г. Н. Толмачев, Журнал технической физики **79**, 128 (2009).
2. В. К. Громов, *Введение в эллипсометрию*, Издательство Ленинградского университета, Л. (1986).
3. S. Emanueli and A. Arie, Appl. Opt. **42**, 6661 (2003).
4. *ГОСТ 28869-90 Межгосударственный стандарт*, ИПК Издательство стандартов, М. (2005).
5. С. Н. Свиташева, *Метод эллипсометрии для исследования наноразмерных пленок диэлектриков, полупроводников и металлов*, Издательство СО РАН, Новосибирск (2019).

6. Н. А. Николаев, А. С. Найденов, Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики **4**, 258 (2004).
7. D. B. Leviton and B. J. Frey, Proc. SPIE **6273**, 62732K (2006).
8. A. Bruner, D. Eger, M. B. Oron, P. Blau, M. Katz, and S. Ruschin, Opt. Lett. **28**, 194 (2003).
9. K. A. Koc, Optics and Spectroscopy **127**, 1117 (2019).
10. B. J. H. Stadler and J. P. Lorenzo, MRS Online Proceedings Library **422**, 357 (1996).
11. El-Sayed El-Zaiat, Opt. Rev. **21**, 54 (2014).
12. S. V. Mutilin and T. Khasanov, Optics and Spectroscopy **105**, 461 (2008).
13. М. М. Горшков, *Эллипсометрия*, Советское радио, М. (1974).
14. L. A. Fedyukhin and A. V. Gorchakov, JETP **131**, 689 (2020).
15. Д. В. Сивухин, *Общий курс физики. Оптика*, Наука, М. (1980), с. 409.
16. L. A. Fedyukhin, A. V. Gorchakov, and E. A. Kolosovsky, Optics and Spectroscopy **128**, 257 (2020).