

聚合物发光二极管的可靠性问题一定能得到解决, 聚合物发光二极管的实用化一定不会为期太远。

参 考 文 献

- [1] D. A. Seanor, *Electrical Properties of Polymer*, Academic Press, (1982), 3.
- [2] D. A. Seanor, *Electrical Properties of Polymer*, Academic Press, (1982), 19.
- [3] Hans Meinheim, *Organic Semiconductors*, Weinheim, (1974), 20.
- [4] W. Schnable, *Polymer Degradation*, Macmillan

- Publishing Co. Inc., New York, (1981), 107.
- [5] R. Friend et al., *Physics World*, 5-11 (1992), 42.
- [6] Y. Ohmori et al., *Appl. Phys. Lett.*, **63**-14 (1993), 1871.
- [7] P. Mortensen, *Laser Focus World*, **29**-1 (1993), 30.
- [8] S. Aratani et al., *Journal of Electronic Materials*, 22-7 (1992), 745.
- [9] J. Kido et al., *Appl. Phys. Lett.*, **63**-19 (1993), 2627.
- [10] M. Hiramoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, **62**-7 (1993), 666.

现代椭圆偏振光谱学研究和进展¹⁾

陈良尧 钱佑华

(复旦大学物理系, 上海 200433)

摘要 从原理、实验方法和结果等几方面对现代椭圆偏振光谱学领域的研究工作和新发展作了介绍, 着重介绍了近几年在椭偏法基础上发展起来的近正入射反射差别谱的原理、所观察到的新的实验现象及其在现代高新技术领域的应用, 并对椭偏光谱学领域的前景作了展望。

关键词 椭偏光谱, 反射差别谱, 光谱学

Abstract In this paper we describe the principle, experimental method and results of modern ellipsometric spectroscopy, as well as its research work and new development. Emphasis is placed on the principle, phenomena and high-tech application of the near normal incidence reflectance-difference spectroscopy that has been developed on the basis of ellipsometry in recent years. The future of the ellipsometric spectroscopy is also speculated.

Key words ellipsometric spectroscopy, reflectance-difference spectroscopy, optical spectroscopy

人们对光的偏振性的发现可追溯到17世纪中叶。1669年, 丹麦的 Bartolinus 教授第一次发现用方解石晶体能折射出两束光。20年之后, 荷兰物理学家 Huygens 发现其他一些晶体也具有类似的现象, 即这类晶体有两个折射系数, 并且折射出的两束光几乎强度相同。当时还不能对这些现象作出解释。大约又过了一个多世纪, 于1809年, 法国人 Malus 惊奇地发现从巴黎楼屋窗户上反射的光是高度偏振的。

六年以后, 苏格兰的 Brewster 在 Malus 研究工作的基础上, 发现了著名的 Brewster 反射率定律, 即当入射角等于 Brewster 角时, 从透明物体表面反射的光将成为纯的线偏振光。在同一时期, 法国的天文学家 Arago 发现在大气中传播的太阳光也是部分偏振的。实际上, 在人

1) 国家科学技术委员会基金和国家自然科学基金资助项目。

1994年1月4日收到。

们对光线进行了大量的观察和研究后,发现自然界中无处不在的光线实际上都存在某种程度的偏振性,也就是说光在传播过程中显现出来的偏振特性是自然界最本质的现象之一。一旦有了这些实验发现,在19世纪初的头20年里,Young和Fresnel便进一步从理论上对光的偏振特性进行了研究。1853年,英国物理学家Stokes发明了描述光偏振态的简便表达式。谁知在以后的近100年里,他的这一研究成果竟被埋在文献堆里而无人问津,直到1950年才重被人们发掘出来,并从此普遍应用。在现代科技领域中,随着人们对光的偏振特性的认识日趋深入,偏振光也越来越广泛地被应用于物理、天文、化学、生物、地质、矿物、机械、材料、电子工程、生活等领域。夏日里,人们戴的一种太阳防护眼镜就是用了一种特殊的偏光材料。为了追求某种艺术效果,摄影师还常特意在镜头前加一块偏振片。物理领域里一个比较熟悉的例子便是人们早就想到可以利用偏振光的特性来研究材料的物性,还设计出了专门用于测量偏振态的仪器。于是便有了偏振仪的诞生,后来它被称为椭圆偏振仪,简称为椭偏仪^[1]。

不过早期实验上设计的椭偏仪多半采用消光方式,它的结构简单,已被沿用了上百年。在70年代前,实验上和工业界大都使用这种类型的椭偏仪,如半导体工厂用它来准确测定集成电路工艺中二氧化硅层的厚度。然而这种方式也存在着缺点,即在实验中需要使用一个1/4波片,这限制了工作波长范围,因此难以被用于材料的光谱学研究。此外,测量过程多半靠手动完成,比较费时。

在固体光学性质研究中最感兴趣的是材料的光学特性随光子能量变化的关系。为满足这个要求,人们对实验方法进行了改进,考虑省去1/4波片,而采用光度型的椭偏检测方法^[2]。在实验中,固定起偏器方位角,同时连续旋转检偏器。因此,只要读取不同检偏方位角的光信号强度,就能通过计算分析得到完整的椭偏参数。这个设想固然不错,实验的原理和图像也十分清楚,但真要把它付诸实行并给予推广应用却

有困难。这主要是实验中涉及到大量的数据处理和繁复的三角函数计算,为获得一条谱线所消耗在测量操作和计算上的时间太多使得这种有用的方法又被搁置了许多年。直到进入本世纪70年代,蓬勃兴起的微计算机处理技术才给这种方法注入了新的活力,使得它迅速发展。

现代椭圆偏振光谱领域里开创性的研究工作由美国贝尔实验室的Aspnes于1975年率先完成^[3]。在这以后,各国的固体光谱实验室都竞相开展研究,完善这种方法^[4,5]。经过十多年的技术积累和准备,于90年代初,可供实用的全自动光度型椭圆偏振光谱仪作为商品出现在世界科技市场上,给人们从事材料的光学性质的测量、分析和研究带来极大方便。

1 基本原理

图1给出了最一般的一个光子的椭圆偏振态。图1中, E_x 和 E_y 是电场在X和Y方向的振幅, $b/a = \tan\beta$ 为椭偏率, $E_y/E_x = \rho = \tan\phi$, Δ 为两电场分量的相位差, ζ 是方位角。它们之间有如下的关系:

$$\begin{aligned} \tan 2\zeta &= \tan 2\phi \cos \Delta, \\ \sin 2\beta &= \sin 2\phi |\sin \Delta|. \end{aligned} \quad (1)$$

$180^\circ > \Delta > 0$ 和 $-180^\circ < \Delta < 0$ 分别对应于右旋和左旋的椭圆偏振光;当 $\Delta = 0$ 或 $\Delta = \pm 180^\circ$ 时,成为纯的线偏振光;而 $\rho = 1$ 和 $\Delta = \pm 90^\circ$ 则分别对应于右旋和左旋圆偏振光。

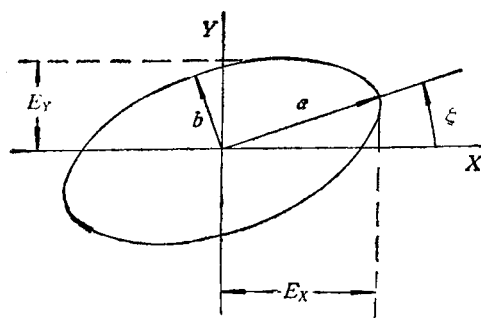


图1 由电场的两个分量表示的一个光子的椭圆偏振态

在椭偏光谱研究中,实验主要测量的是反射光的偏振态,其中包含了由材料的两个反射

系数表征的椭圆参数的影响。由一个最简单的起偏器、样品和检偏器构成的椭圆光学系统,最后从检偏器出射的电场为

$$E_t = (\tilde{r}_v \cos A \cos P + \tilde{r}_p \sin A \sin P) E_0, \quad (2)$$

式中 P 和 A 分别是起偏器和检偏器的方位角, \tilde{r}_v 和 \tilde{r}_p 分别是垂直和平行人射面的反射系数。光电探测器测量的是光强 I , 它正比于电场的平方。如果让检偏器以频率 ω 旋转, 由测得的光强可得到椭圆参数 ρ 和 Δ 为 ($\tilde{\rho} = \rho e^{i\Delta}$)

$$\rho = \tan p \left[\frac{(I_0 + I_1)}{(I_0 - I_1)} \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$\cos \Delta = \frac{I_2}{(I_0^2 - I_1^2)^{1/2}},$$

$$I = I_0 + I_1 \cos 2\omega t + I_2 \sin 2\omega t, \quad (3)$$

I_0, I_1 和 I_2 可根据实验值由傅里叶变换求得。对于最简单的情况, 仅考虑由空气和固体介质组成的两相体系, 当入射角 ϕ 和波长 λ 已知, 则可很方便求得材料的复介电函数 $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$,

$$\tilde{\epsilon} = \sin^2 \phi + \sin^2 \phi \tan^2 \phi \left[\frac{(1 - \tilde{\rho})}{(1 + \tilde{\rho})} \right]^2. \quad (4)$$

于是, 其他相关的光学常数如折射率、吸收系数、反射率等即可算得。

2 实验和结果

图 2 是 Aspnes 设计的光度型椭圆偏振光谱仪示意图。具体的工作步骤为: 由短弧高压氙灯提供的连续光进入单色仪, 出射后成为准单色光, 然后被一个聚焦镜反射并穿过一个石英罗雄起偏器成为线偏振光。从罗雄起偏器出射的线偏振光有两束, 其偏振方向互相垂直, 但有 2° 的夹角。实验中只用到中心的一束, 另一束斜出射的偏振光被挡住。以某一入射角到样品上的线偏振光被反射后成为椭圆偏振光, 然后被另一石英罗雄检偏器检测。出射的斜光束被挡住, 只让中心那束光进入光电倍增管。起偏器的方位角 P 被选择在最佳位置。检偏器在同步马达的驱动下以每秒 55 转的速度旋转。在不同检偏方位角 A 采集到的光电流信号经 A/D 转换后直接送到微处理机计算, 便得到所需要

物理

的椭圆参数和光学常数。

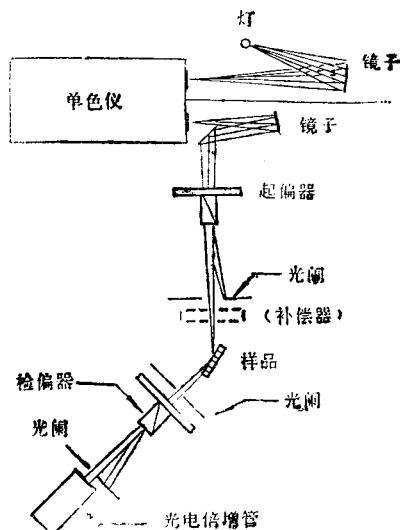


图 2 Aspnes 设计和研制的椭圆偏振光谱仪示意图^[2]

椭圆法测量的是光学常数的绝对值。这种无接触的测量方法在测量过程中对样品表面不造成任何损伤和破坏, 唯一的要求是样品表面必需清洁和具有光学平面的质量。在可见光区最适合这种研究方法的对象是具有较高光学吸收和反射系数的材料, 如金属、半导体等。按照固体的能带理论和光学原理, 在高频区(如可见光区), 固体的光吸收主要由于电子在能带内和能带间的跃迁引起, 即电子吸收一个光子后从低能态被激发到一个高能态。对于带内跃迁的过程, 从测量得到的介电函数的实部和虚部, 可按 Drude 模型计算出电子的有效质量、等离子振荡频率、散射频率等物理量。对于带间跃迁的过程, 可从介电函数的虚部分析基本吸收边以及布里渊区内能量更高的临界点的结构和性质。在可见光区, 对于目前许多被实际应用的半导体材料来说, 最好的光学数据大多来自椭圆偏振光谱实验测量和研究的结果^[5,6]。

图 3 是 Aspnes 用高精度的光度型椭圆偏振光谱仪测量得到的硅的复介电函数谱。由于不能充分保证硅的表面是完美的清洁表面, 所以宁用复介电函数 $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$ 称之。这是习惯的做法。谱线中的几个临界点如 E_1 和 E_2 等的位置和强度被直接精确测定。自从有了可供实用

的椭圆偏振光谱仪,从反射率谱作 Kramers-Kronig (K-K) 关系转换的方法至少在可见光区已较少用。

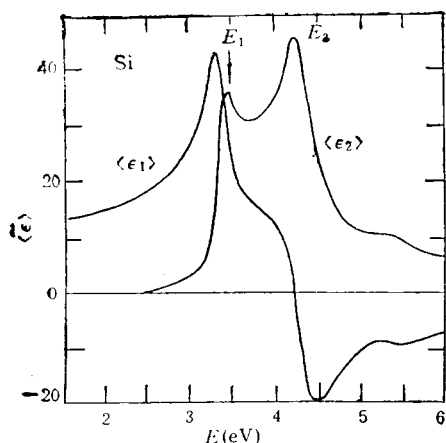


图3 由椭圆偏振光谱法测量得到的硅的复介电函数的实部和虚部^[6]

3 新发展

30年来,椭圆偏振光谱学有了广泛深入的发展。这个发展是在微机计算与自动控制、材料(尤其是半导体材料)工艺以及光学仪器制造迅速发展的推动下取得的。反过来,椭圆偏振光谱技术的完善与创新,又使微电子、光电子工艺材料的实时监控和品质评价进一步严密和精确化。

从技术上考虑,椭圆偏振光谱至少有三大优点:首先,在各种粒子束分析测试技术中,光束引起的表面损伤以及导致的表面结构改变是最小的。而且光谱仪器和元件的价格相对低廉;其次,光谱测量对被测对象所处的环境条件要求不苛刻,甚至可适用于浸在溶液中的样品;第三个特点是椭圆偏振光谱所独具的,即在椭圆偏振光谱中,被测对象的结构信息(电子的、几何的)是蕴含在反射(或透射)出来的偏振光束中,通过光束本身在与物质相互作用前后产生的偏振状态(振幅、相位)的改变反映出来。人们曾经对偏振光何以在表面极薄覆盖层(例如氧化层)甚至清洁表面的测量中表现出来如此高的灵敏

性,感到迷惑不解,因为在实验中确实观察到薄至数埃的表面氧化层,表面不平整和清洁表面的再构,而可见光束透入样品的深度常在0.1—1 μm 的量级,表面单原子层的信息按此推论仅占反射光束所含总信息的千分之一至万分之一。要从光强中分辨出如此微弱的表面层信息的确有困难。然而如果采用线偏振光,在波长 λ 的深度内,偏振矢有 360° 的相移,也就是说偏振光每透入1 \AA ,相应的相位移动可达 0.01° 至 0.1° 。这个角度在现代偏振仪中是能够测出的。在许多现场的动态测量中,例如希望实时检测出样品表面单原子层逐地被腐蚀液减薄的情况等等,则偏振仪所反映的精度可进一步提高。

鉴于椭圆偏振光谱学及其技术的应用取得了长足的发展,1993年初在巴黎召开了第一届国际椭圆偏振光谱会议,检阅了这一领域的最新成果。在众多的进展中,较引人注目的是新开发了一种称为“反射差别谱”(RDS)或“反射各向异性光谱”(RAS)的方法。在表面研究和许多技术应用中发挥了它的潜力,同时也使一些传统的物理概念显得有必要加以澄清。

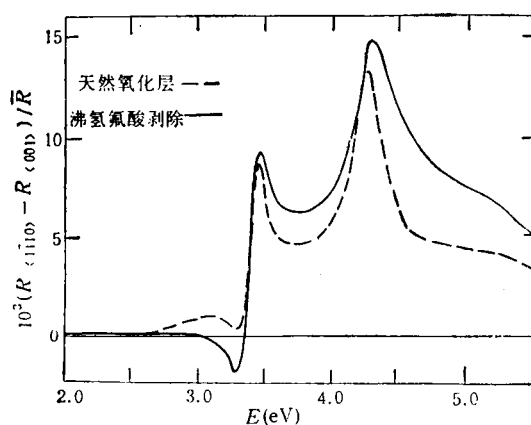


图4 硅(110)面天然氧化层去除前后的反射差别谱^[7]

一般来说,晶体的特征就是其宏观特性具有各向异性。然而对于立方晶系晶体,由于具有高度的结构对称性,往往表现为宏观性质的各向同性。例如在讲到立方晶体的光反射率时,向来认为不必强调是什么晶面的反射率。1985年,Aspnes等用RDS方法测量硅(110)面的

可见光波段反射率,发现当线偏振光按P波入射分别平行于 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶向和 $\langle 001 \rangle$ 晶向时,硅反射率R的相对差别可高达1.5% (在约4.3eV处)^[7]。这项研究的主要实验结果示于图4。

实线为用HF酸去除天然氧化层后,(110)面上沿相互垂直的晶向 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 的相对反射率之差;虚线则为氧化层去除前的相对反射率差。纵坐标 $(R_{\langle 1\bar{1}0 \rangle} - R_{\langle 001 \rangle}) / \bar{R}$ 的分母 \bar{R} 代表平均反射率 $1/2 (R_{\langle 1\bar{1}0 \rangle} + R_{\langle 001 \rangle})$ 。

从实验装置看,RDS与图2示意的椭圆光谱仪并无太大的不同。但是RDS测量毕竟有其本身的特点,其中最基本的就是入射到样品表面的光束必须接近于正入射,只有满足这个条件,沿某一晶向的光反射率才有确切的定义。在Aspnes等1985年的最早实验中所采用的RDS谱仪原型,是在典型椭圆仪的基础上加以简化,省略了检偏振棱镜,而使(110)样品表面以自身的法线为轴旋转,频率为 ω 。然后用相敏探测装置在 2ω 频率下检测反射光的强度。样品在旋转时,其表面的 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 晶向交替地与近正入射光束的、在入射面的电矢量接近平行重合。这样,测出的信号强度就直接表示了沿这两个晶向反射率的相对差值(图4)。因此,RDS技术揭示了一个事实:立方晶体的光反射率也视光的偏振矢与具体的晶面而异。从这个意义上说,迄今所有手册上给出的立方晶系晶体的反射率数据,都只获得上称为“赝反射率”,其中会有高达1%的误差。RDS的开发,使人们对光波与晶态物质的相互作用的认识得到深化。

引起反射各向异性的根源不外乎晶体内部和表面电子态的各向异性。表面通过吸附可形成与体内成分不同的覆盖层。即使是清洁表面,它也会产生再构。人们利用电子能谱在这方面做了大量的精细的研究工作。70年代,用可见光波段研究表面电子态的态密度和能隙,曾经是人们热衷的课题^[8]。可是当时连立方晶体反射的各向异性都未曾察觉,当然收效不大。困难在于怎样从反射光的偏振态中,把体内与表面的贡献区分开。椭圆光谱确能反映宏观厚度(例

物理

如 $0.1\mu\text{m}$)的覆盖层,但要厚度推至极限,去分析数个单原子层内所存在的问题,就不是那么肯定了。随着RDS的成功,在理论上用全微观处理来分析半导体清洁表面光响应的工作,又开始引起人们的兴趣^[9]。Aspnes等对图4的RDS谱线,也从理论上作了初步的讨论。他们的结论是:Si(110)表面约贡献谱线幅度的2/3,体内能带的空间色散约占其余的1/3。这自然只是粗略的估算,人们在表面和体内的光响应问题上,根据各自的实验结果,观点上还有不小的分歧。例如,有人提出,在偏振光反射信号中,体内贡献似不必考虑,仅从表面极化和局域场,就足以解释Si(110)的RDS谱^[10]。

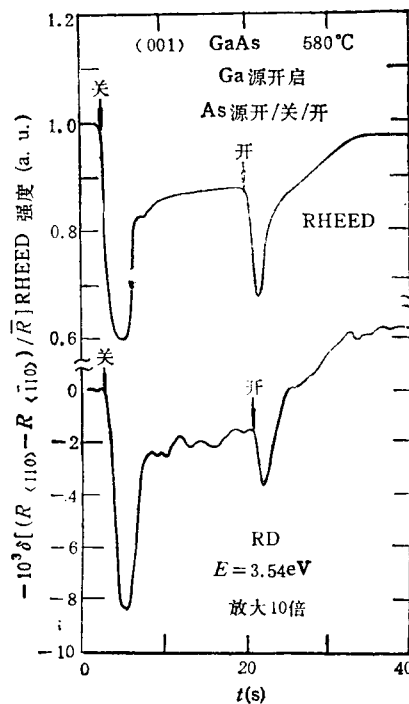


图5 反射差别实时记录曲线[测量是在(001) GaAs 衬底上分子束外延 As-Ga-As 动态表面一个 As 源开闭循环中做的 (Ga 源始终开放)]^[11]

尽管人们对表面光响应的微观物理本质还了解甚少,但并不妨碍 RDS 方法在实际应用中取得成功。图5是 Aspnes 等人在 GaAs/AlAs(001)超晶格分子束外延设备上使用 RDS 监控 GaAs 层生长,与反射高能电子衍射(RHEED)仪监控的实时记录曲线线形的对

比^[11]。可以看到, RHEED 实时曲线与 RDS 记录曲线几乎完全一致。这初步表明, RDS 方法也许可取代昂贵的 RHEED。不但在 MBE 设备上, 而且在 MOCVD 等非超高真空设备上, 都可采用反射率差别法达到实时监控的目的。

本文在这一领域的新进展方面, 只着重介绍了 RDS 的一些情况。其实近十年来, 椭圆偏振光谱在许多基础、应用和仪器本身的研究方面, 发展都非常迅速。作者在第一届国际椭圆偏振光谱会议上报告了用一种新设计的全自动椭圆偏振仪测量 Au 膜复光学常数 n 的结果^[12]。这台设备采用起偏器与检偏器以 1:2 速率同步旋转方式, 入射角可自动变换, 使得检测过程简单, 避免了测量直流成分, 相位和复杂的定标的困难。可以看到, 不同入射角时的色散曲线几乎完全重合, 表明了仪器已能满足高精度测量的要求。

4 结束语

椭圆偏振光谱法具有快速、准确和完全无损测量的特点, 已在近红外、可见和近紫外区成为研究固体光学性质的主要实验手段。世界各国已有越来越多的大学、研究所、工厂和军事机构的光谱实验室采用这种日趋成熟和十分有效的方法从事材料的光学性质研究, 已有若干实验室配置了不止一台的椭圆偏振光谱仪, 用于不同课题的研究。未来几年, 椭圆偏振光谱领域的研究和发展将主要集中在下列几方面: (1) 各向异性的反射偏振光谱; (2) 电化学反应过程和粗糙表面的研究; (3) 固体材料的微观电子态结

构研究; (4) 各种超薄层膜生长过程的实时在线检测; (5) 红外椭圆偏振光谱学研究; (6) 椭圆偏振光谱技术的新发展; (7) 椭圆偏振光谱实验数据处理; (8) 液体表面成分和性质的研究。

我国在近代椭圆偏振光学领域的研究工作已有近 20 年的历史。进入 80 年代曾举行过三次全国性的椭圆偏振学术会议。目前, 国内的一些固体光谱实验室正继续努力从事这方面的研究工作, 并不断取得新的成果。第二届国际椭圆偏振光谱会议已定于 1996 年在美国召开。可以预期, 该领域的研究在未来十年内将会有更迅速的发展。

参 考 文 献

- [1] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland Publishing Co., (1977).
- [2] W. Budde, *Appl. Opt.*, **1** (1962), 201.
- [3] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Appl. Opt.*, **14** (1975), 220.
- [4] R. L. Johnson, J. Barth and M. Cardona, *Rev. Sci. Instrum.*, **60** (1989), 2209.
- [5] G. E. Jellison, Jr., *Optical Material*, **1** (1992), 151.
- [6] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B*, **27** (1983), 985.
- [7] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 1965.
- [8] F. Meyer and A. Kroes, *Surf. Sci.*, **47** (1975), 124.
- [9] C. M. J. Wijers, G. P. M. Poppe, P. L. de Boeij et al., *Thin Solid Films*, **233** (1993), 28.
- [10] G. P. M. Poppe, H. Wormeester, A. Molenbroek et al., *Phys. Rev. B*, **43** (1991), 12122.
- [11] D. E. Aspnes, J. P. Harbison and A. A. Studna, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6** (1988), 1327.
- [12] L. Y. Chen, X. W. Feng, Y. Su et al., *Appl. Opt.*, **33** (1994), 1299.