

# 溅射制备薄膜过程中的光谱在线测量研究

刘隆鉴

(四川工业学院物理实验中心, 成都 610039)

沈 杰 章壮健

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(1999 年 3 月 14 日收到, 1999 年 6 月 14 日收到修改稿)

在制备薄膜的过程中, 利用光谱分析的方法, 以放电光谱特征谱线强度的变化来反映相应物质成分的变化, 以连续光谱光源发出的光透射过薄膜的透射率的变化, 来反映薄膜的厚度、折射率、吸收系数等光学参数的变化, 从而达到在制膜过程中, 对薄膜的成分、厚度等参数进行在线监控的目的.

PACC : 6855 ; 7840 ; 3270

## 1 引 言

现在, 制备薄膜的方法多种多样, 工艺也日趋成熟. 但对薄膜的组分和厚度, 一般都是通过靶的成分或蒸发源物质的成分和数量以及淀积时间等来进行经验控制的. 若能在制膜的过程中, 对薄膜的成分、厚度等进行在线监测和控制, 将是十分有意义的.

在制膜过程中, 如果让反应气体放电, 在放电时, 一些气体分子会被激发或电离. 这些分子在退激发或消电离的过程中会发光, 从而可观察到这些气体的特征光谱线. 当然, 到达放电空间的原子也要参与放电而被电离或激发, 因而也会产生出它们的特征光谱. 当放电条件(如气体组分、气压、放电电压和放电电流)达到稳定时, 这些特征光谱的强度应与参与放电的原子数目成正比, 因此根据各种元素特征光谱强度的变化可以知道这些原子数量的变化. 当然实验过程中, 谱线的强度与所用实验方法及光电转换元件对谱线的响应等条件有关, 但是, 谱线的相对强度的变化规律应能反映靶面成分和成膜质量的变化规律. 从而可以用光谱相对强度这一宏观量来反映靶的表面成分, 可望对成膜过程中, 靶的表面成分的变化情况进行在线监测, 以反映所成薄膜的质量. 关于成膜过程中, 薄膜成分的变化, 虽然也有人从光谱分析方面作过研究, 但大多仅仅是对靶材料在放电过程中的特征谱线的确认, 考察谱线强度随时间的变化以及谱线强度随氧分压的变化关系等<sup>[1-7]</sup>. 若将之与薄膜的质量直接联系起来, 用以

对成膜过程进行在线监测, 这无疑是有实用价值的. 溅射法本身就是利用气体放电(一般用 Ar 作为放电气体)所离解出的正离子轰击靶表面而引起溅射的. 因此在溅射过程中就可用直读光谱仪(如经 CCD 改造的摄谱仪或单色仪、或经光电倍增管等光电转换元件转换的摄谱仪或单色仪)确定光谱的波长及相对强度的大小, 从而确定出相应的物质及其相对成分的多少以及它们的变化情况<sup>[8]</sup>. 我们可以利用这些特征光谱及其强度变化来反映相应物质的组分及其比例的变化, 然后采用适当的调控措施, 对薄膜的成分进行控制, 从而达到对薄膜的成分进行在线监控的目的. 虽然薄膜沉淀过程中, 不同空间位置淀积的膜成分是有差别的, 但当成膜位置和淀积条件固定后, 薄膜成分与在放电空间所检测到的放电光谱强度的对应关系是确定的, 从而将特征光谱线的相对强度与薄膜组分进行对比研究分析后, 可确定出谱线强度比例与薄膜成分的对对应关系, 以反映所成薄膜的成分变化的情况.

对于透明基片上的介质薄膜, 还可以利用薄膜的多光束干涉原理来对薄膜的厚度、折射率、吸收系数等光学参数进行测量<sup>[9-11]</sup>. 我们知道, 不同波长的光束入射在一定厚度的透明介质薄膜上时, 波长相同的透射光束之间会产生干涉(多光束干涉). 因此透射光的强度将随波长形成一定的分布. 我们可以利用直读光谱仪(如经 CCD 改造的光谱仪)来对这些透射光的透射率随波长变化的关系进行研究分析, 利用这些关系来测量薄膜的厚度、折射率和吸收系数等光学参数. 由于它不仅可以测量膜厚, 而且可

以同时对折射率和吸收系数等光学参数进行测量,因此在制作光学薄膜时具有尤为独特的优点.若将这一技术用于制膜过程中,对薄膜的厚度等光学参数进行在线监测也是十分有意义的.

## 2 薄膜成分的在线监测

作者在用平面直流磁控溅射方法制备 YBCO 高温超导薄膜的过程中,用单色仪对放电光谱进行分析,并用 EMI9789QB 型光电倍增管将光信号转变为电信号进行处理,以对光谱的相对强度进行检测.不妨以此来说明用光谱分析对薄膜的成分进行在线监测,以期起到抛砖引玉的作用.

溅射时,金属及其氧化物在离子轰击下,会具有不同的溅射产额.在我们的实验中,所用的靶不是 Y, Ba 和 Cu 的合金靶,而是氧化物超导靶,氧化物靶中各元素相应的溅射产额也会不同于这些元素本身的溅射产额,而且在溅射过程中,靶表面氧的成分可能也在变化,因此这种氧化物陶瓷超导材料的溅射过程是非常复杂的.但有一点是肯定的,即在离子轰击时,超导材料表面会发生择优溅射而引起表面成分的变化.对于溅射产额高的元素会随着溅射的进行而在靶表面逐渐贫化,而溅射产额低的元素在表面富集,使其含量高于体内的含量,这种表面成分变化的过程经过一定时间的溅射后会达到平衡.

实验时特别需要仔细调节光谱仪入光口光缝的宽度,如果太宽分辨率不够,不能将需要检测的谱线与背景谱线(放电气体产生)分开;太窄,则信号太弱,由信号涨落所引起的误差太大,不能准确测量.因此在能分辨出检测谱线的前提下,尽量使用较宽的光缝.

### 2.1 溅射过程中 Y, Ba, Cu 的特征光谱的确认

1) 单色仪经用汞灯校准后,对 YBCO 超导靶的放电光谱进行扫描,获得放电光谱在光电倍增管响应范围内的全谱图,如图 1 所示.

2) 在溅射中,所用气压较高,因此所测得的光谱图中,有很强的 Ar 和 O<sub>2</sub> 的谱线,而且真空镀膜机钟罩暴露大气后都未进行烘烤,因此光谱中也必然伴有一定的水汽及油蒸气的放电光谱线.为能确定 Y, Ba 和 Cu 的光谱线位置,用 Al 靶代替 YBCO 超导靶,并在相同的气氛条件下放电,所得光谱图如图 2 所示.

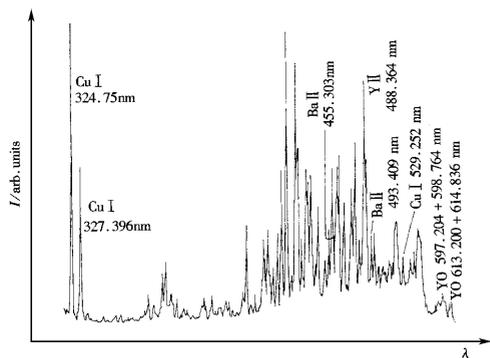


图 1 氧氩比为 1:4 时, YBCO 超导靶的放电光谱图

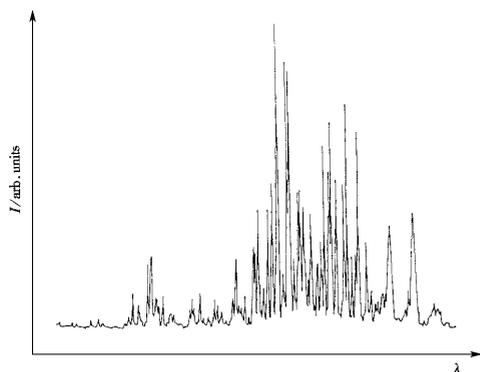


图 2 氧氩比为 1:4 时, Al 靶的放电光谱图

3) 比较 1) 和 2) 所得到的两幅光谱图,则在图 1 中出现而在图 2 中未出现的谱线即为 Y, Ba, Cu (或其有关物) 的谱线.

4) 根据光谱所在的位置,可在校准曲线上查对其波长,然后查表确定其所对应的元素.实验确认出来的几条明显较强的谱线是:

Cu I (324.754, 327.396, 529.252 nm), Ba II (455.403, 493.409 nm), Y II (488.369 nm), YO (597.204, 598.764 nm) 和 YO (613.206, 614.836 nm). 其中, Cu I (324.754 nm) 最强, Y II (488.369 nm) 次之, Ba II 较弱. 谱线的强度还与光电倍增管的响应特性有关,本实验用的光电倍增管(EMI 9789QB) 主要对紫外和波长较短的可见光响应灵敏,因此测得与 YO 的光谱强度相应的信号很弱.

### 2.2 光谱强度变化与薄膜组分分析

为了方便起见,用  $c_1, c_2, b_1, b_2$  和  $y$  分别代表

谱线 Cu I (324.754 nm), Cu I (327.396 nm), Ba II (455.403 nm), Ba II (493.409 nm) 和 Y II (488.369 nm) 的强度. 放电开始一段时间里, 每隔 5 至 10 min 对放电光谱扫描记录一次, 以后每隔 30 min 进行一次. 根据每次扫描所得 Y, Ba, Cu 谱线的强度, 计算了  $c_1/c_2$ ,  $c_1/b_1$  和  $c_1/y$  的值. 图 3 中表示了这些值随放电时间 (min) 的变化情况 (图中分别用“+”, “+”和“o”符号标出). 从图 3 可以看出:

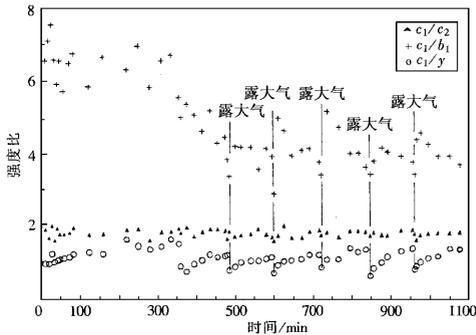


图 3 Y Ba Cu 的谱线强度比随放电时间的变化关系 ( $O_2:Ar=1:4$ )

1) 从总的趋势看,  $c_1/c_2$  的数值 (约为 2) 随时间变化不大, 但也有些小的起伏, 这主要是由于气体放电的涨落和光电倍增管对进入光的响应的统计涨落, 即  $c_1/c_2$  反映了实验中的涨落现象. 涨落的幅度实际上就代表了测量的固有误差. 因此, 在进行数据处理时, 应以长时间放电所采集到的大量数据来计算  $c_1/c_2$  的平均值  $\overline{c_1/c_2}$ , 并以此为基础, 来计算相应的涨落系数, 以对实验结果进行相应的修正.

2)  $c_1/b_1$  随着放电时间的增加, 比值逐渐减小, 经过约 8 h 后变化减慢. 这表明开始一段时间内 (约 8 h), Ba II 的谱线强度相对于 Cu I 的谱线强度在增强, 即溅射出的 Ba 原子的数量在逐渐增加. 8 h 后增加的速度减慢. 但这时  $c_1/b_1 \approx 4.0$ , 离平衡时的值 3.0 还相差较多.

3)  $c_1/y$  的值随放电时间增加而增加, 这表明开始一段时间内, Y II 的谱线强度相对于 Cu I 的谱线强度在减弱, 即  $Y^+$  的相对数量在减少.

4) 在新靶开始溅射时, 在连续放电 6 h 后, 打开真空室更换基片, 以后每 2 h 打开一次更换基片. 在每次放电开始的一段时间内 (约 0.5 h),  $c_1/b_1$ ,  $c_1/y$  的值都有较大变化,  $c_1/b_1$  的值偏高,  $c_1/y$  的值偏

低. 这反映了靶表面成分的变化. 由于任何金属 (除金外) 表面经离子轰击净化后都是非常活泼的, 而且对杂质原子具有很高的粘附系数, 因此每次在氧气中退火及取放基片时的暴露大气都会改变靶表面的成分, 破坏靶表面经溅射已达到的平衡. 从而在最初的 0.5 h 内, 溅射出来的各元素的比例偏离于靶的成分较多, 影响薄膜质量. 可见, 为了作出高质量的薄膜, 预溅射是很重要的. 在上述实验条件下, 预溅射的时间约需 0.5 h. 可见, 将光谱分析与薄膜质量联系起来进行对比性研究是很有意义的.

### 3 薄膜厚度的在线监测

当在一折射率为  $n_1$  的透明无吸收基片上制备有一厚度为  $d$  的弱吸收透明介质薄膜时, 设其复折射率为  $\eta = n - ik$ , 如图 4 所示. 根据多光束干涉原

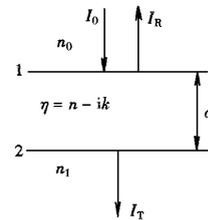


图 4 透明基片上的薄膜示意图

理, 透射光光波的振幅为

$$A = \frac{\tau_1 \tau_2 \exp\left(-i \frac{2\pi \eta d}{\lambda}\right)}{1 + r_1 r_2 \exp\left(-i \frac{4\pi \eta d}{\lambda}\right)}, \quad (1)$$

其中,  $\tau_1$  和  $r_1$  为界面 1 的透射系数和反射系数,  $\tau_2$  和  $r_2$  为界面 2 的透射系数和反射系数, 则透射光的透射率为

$$T = \frac{n_1}{n_0} |A|^2. \quad (2)$$

在弱吸收的情况下, 若  $k^2 \ll (n - n_0)^2$  和  $k^2 \ll (n - n_1)^2$ , 则有

$$T = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{B^2 + C^2 \alpha^2 + 2BC\alpha \cos\left(\frac{4\pi n d}{\lambda}\right)}, \quad (3)$$

其中,  $B = (n + n_0)(n_1 + n)$ ,  $C = (n - n_0)(n_1 - n)$  为已知, 在空气中,  $n_0 = 1$

$$\alpha = \exp\left(-\frac{4\pi k d}{\lambda}\right) = \exp(-Kd), \quad (4)$$

其中  $K = \frac{4\pi kd}{\lambda}$  为薄膜的吸收系数. 对于透明无吸收介质薄膜,  $K = 0, \alpha = 1$ . 在波长达到一定长度范围时, 薄膜对光的色散较小, 由(3)式可知, 当  $C < 0$ ,

$$\frac{4\pi nd}{\lambda} = (2m + 1)\pi \quad (m = 1, 2, \dots) \text{ 时} \quad (5)$$

$\cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda}\right) = -1$ . 这时, 透射光的透射率为最大, 用  $T_m$  表示.

$$T_m = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{(B - C\alpha)^2} \quad (6)$$

当

$$\frac{4\pi nd}{\lambda} = 2m\pi \quad (m = 1, 2, \dots) \text{ 时}, \quad (7)$$

$\cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda}\right) = 1$ . 这时, 透射光的透射率为最大, 用  $T_M$  表示,

$$T_M = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{(B + C\alpha)^2} \quad (8)$$

用光谱仪可以检测出透射光的最大透射率  $T_M$  和最小透射率  $T_m$ , 如图 5 所示. 由(6)(8)两式联

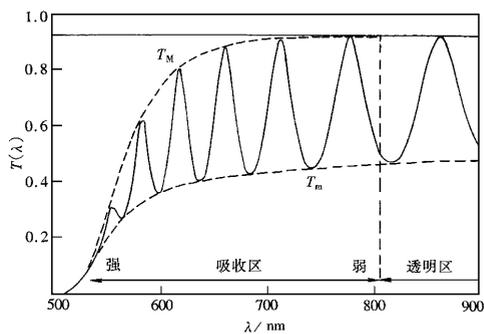


图 5 透射率随波长的分布示意图

立可求得

$$\alpha = B(1 - \sqrt{T_M/T_m}) \vee C(1 + \sqrt{T_M/T_m}), \quad (9)$$

若  $n < n_1, C > 0$  则

$$\alpha = B(\sqrt{T_M/T_m} - 1) \vee C(1 + \sqrt{T_M/T_m}), \quad (9')$$

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (10)$$

其中  $N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_M - T_m}{T_M T_m}$ .

可见, 对于某一波长的光  $\lambda_0$ , 只要知道相应波长下的  $T_M(\lambda_0)$  和  $T_m(\lambda_0)$  它们是可以光谱仪检

测出来的) 则可以计算出薄膜对该波长光的折射率  $n(\lambda_0)$  和吸收率  $\alpha$ , 膜层的厚度  $d$  也可以从满足两个最小  $T_m(\lambda_1)$  和  $T_m(\lambda_2)$  或两个最大  $T_M(\lambda_1)$  和  $T_M(\lambda_2)$  的条件求算出来,

$$\frac{4\pi n(\lambda_1)d}{\lambda_1} = 2m_1\pi, \quad \frac{4\pi n(\lambda_2)d}{\lambda_2} = 2m_2\pi$$

或

$$\frac{4\pi n(\lambda_1)d}{\lambda_1} = (2m_1 + 1)\pi,$$

$$\frac{4\pi n(\lambda_2)d}{\lambda_2} = (2m_2 + 1)\pi,$$

则

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]}, \quad (11)$$

其中  $M = m_1 - m_2$ , 当选择两相邻最大或最小透射率所对应的点来进行计算时,  $M = 1$ , 则

$$d = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]}. \quad (11')$$

在长波范围, 色散较小,  $n(\lambda_1) \approx n(\lambda_2)$ . 求得  $d$  后, 可由(4)式计算出  $K$  和相应的  $k$ ,

$$K = -\frac{\ln\alpha}{d}, \quad k = \frac{K\lambda}{4\pi} = -\frac{\lambda \ln\alpha}{4\pi d}. \quad (12)$$

若用经 CCD 改造的光谱仪(或其他光电转换元件)与计算机联机分析计算, 对上述过程进行检测分析将是十分准确而方便的, 可实现对薄膜的许多光学参数进行自动检测.

实际上, 我们在检测透射光的透射率时, 其实检测的是透射光相对于入射光的相对强度. 当光直接照射光谱仪时, 可检测到入射光强度随波长分布  $I_0(\lambda)$ , 如图 6 的曲线 a 所示, 当光经过透明基片上厚度为  $d$  的透明介质薄膜时, 可检测到透射光强度随波长的分布  $I_1(\lambda)$ , 如图 6 的曲线 b 所示. 则透射

率为  $T(\lambda) = \frac{I_1(\lambda)}{I_0(\lambda)}$ ,

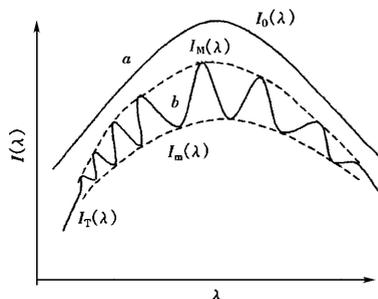


图 6 光谱仪检测到的光强度分布示意图

经计算机处理,可得到透射率随波长的分布  $T(\lambda)$ , 如图 5 所示. 同时可检测出  $(\lambda, T_M)$  和  $(\lambda', T_m)$ , 然后由 (9)~(12) 式可计算出相应的值来. 若只有薄膜, 而无基片, 则可取  $n_1 = n_0 = 1$  进行计算.

但在实际应用中, 实际情况同上述过程还有些差异. 透射光并不是一直在折射率为  $n_1$  的媒质中传播, 它总是要经过折射率为  $n_0 = 1$  的媒质的, 如图 7 所示. 这时, 透射光要多经过一层界面 ( $n_1$  与  $n_0$  的界面). 相应地, 透射率的表达式也会不同.

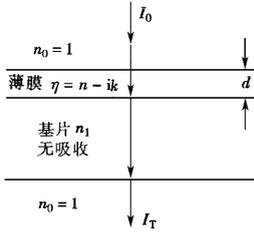


图 7 有限厚度基片上的介质薄膜系统

这时

$$T = (16n_1 n^2 \alpha) / \left[ (n+1)(n+n_1^2) + (n-1)(n-n_1^2)\alpha^2 + 2(n^2-1) \cdot (n_1^2 - n^2)\alpha \cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda}\right) \right]$$

显然上式与 (3) 式有明显的差别. 相应地,  $T_M$  与  $T_m$  的计算公式也一定不同. 但在实际应用中,  $T_M$  与  $T_m$  的大小不是计算出来的, 而是在实验中通过直读光谱仪检测出来的已知量. 在弱吸收时, 计算薄膜折射率  $n$  和膜厚  $d$  等量的公式仍然成立, 即 (10)~(12) 式仍然适用. 但计算  $\alpha$  的 (9) 式已完全不同, 这时

$$\alpha = \frac{8n^2 n_1}{T_i} - \left[ \left( \frac{8n^2 n_1}{T_i} \right)^2 - (n^2 - 1)(n^2 - n_1^4) \right]^{1/2}, \quad (13)$$

其中  $T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m}$ , 或令  $T_\alpha = \sqrt{T_M T_m}$ , 则有

$$\alpha = \frac{\{P - [P^2 - (n^2 - 1)(n^2 - n_1^4)]^{1/2}\}^{1/2}}{(n-1)(n-n_1^2)}, \quad (14)$$

其中  $P = \frac{128n^4 n_1^2}{T_\alpha} + n^2(n^2 - 1)(n_1^2 - 1)^2 + (n^2 - 1)(n^2 - n_1^2)^2$ .

#### 4 薄膜厚度及组分的在线监测

在制备弱吸收的介质光学薄膜的过程中, 让反应气体放电的同时, 用一连续光谱光源 (可用一小白炽灯) 发射出的光透过膜片照射到光谱仪上, 就可实现对薄膜组分和光学参数的在线监测. 放电光谱同连续光谱光源对所分析或测量结果是不会发生影响的. 为了保险起见, 可加一适当的挡板. 当挡板挡住放电光谱时, 可在线监测薄膜的光学参数. 当挡住连续光谱光源时, 可检测分析薄膜的组分. 从而将光谱分析与薄膜的制备有机地结合起来, 有效地实现对薄膜组分和弱吸收光学介质薄膜的光学参数进行在线监测.

- [1] X. X. Xi, X. D. Wu et al., *Appl. Phys. Lett.* **57**(1990) 96.
- [2] M. L. Lucia et al., *Appl. Phys. Lett.* **61**(1992) 231.
- [3] J. D. Klein, A. Yen, *Appl. Phys. Lett.* **53**(1989) 2671.
- [4] X. D. Wu et al., *Appl. Phys. Lett.* **54**(1988) 179.
- [5] H. S. Kwok et al., *Appl. Phys. Lett.* **52**(1988) 1825.
- [6] W. A. Weimer, *Appl. Phys. Lett.* **52**(1988) 2171.
- [7] O. Auciell et al., *Appl. Phys. Lett.* **53**(1988) 72.
- [8] 刘隆鉴、沈杰、章壮健, *低温物理学报*, **17**(3)(1995) 242 [L. J. Liu, J. Shen, Z. J. Zhang, *Chinese Journal of Low Temperature Physics* **17**(3)(1995) 242 in China].
- [9] J. C. Manificier, J. Gasiot, J. P. Fillard, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **9**(1976) 1002.
- [10] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**(1983) 1214.
- [11] H. Demiryont, James R. Sites, Kent Geib, *Appl. Optics* **24**(4)(1985) 490.

# THE ON LINE SPECTRUM MEASUREMENT IN THE PREPARATION OF THIN FILM

LIU LONG-JIAN

(*Laboratory Center of Physics ,Sichuan University of Science and Technology ,Chengdu 610039*)

SHEN JIE ZHANG ZHUANG-JIAN

(*Department of Materials Science ,Fudan University ,Shanghai 200433*)

( Received 14 March 1999 ; revised manuscript received 14 June 1999 )

## ABSTRACT

The variation of the film composition can be monitored by using the method of spectrum analysis during the film deposition ( for the intensity of the persistent line is proportional to the particle density of the element in the vacuum chamber ). The measurement of the transmission spectrum of the film on a transparent substrate can be used to calculate the film parameters ,such as refractive index ,extinction coefficient and the thickness of the film. Therefore ,the combination of the two methods would be helpful to on line monitoring the film constituents and the optical paramenters in the preparation of thin films.

**PACC** : 6855 ; 7840 ; 3270