

文章编号: 0258-7025(2005)07-0977-05

# 纳米 Mo 膜的光学特性及最小连续膜厚研究

范 平<sup>1,2,3</sup>, 邵建达<sup>1</sup>, 易 葵<sup>1</sup>, 齐红基<sup>1,2</sup>, 范正修<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术研发中心, 上海 201800  
<sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100039  
<sup>3</sup>深圳大学理学院, 广东 深圳 518060

**摘要** 利用 Lambda-900 分光光度计, 在波长为 310~1250 nm 范围内测量了离子束溅射沉积不同厚度纳米 Mo 膜的反射率和透射率。选定波长为 310 nm, 350 nm, 400 nm, 500 nm, 550 nm, 632 nm, 800 nm, 1200 nm 时对薄膜的反射率、透射率和吸收率随膜厚变化的关系进行了讨论。实验结果显示, 纳米 Mo 膜的光学特性有明显的尺寸效应。提出将薄膜对光波长为 550 nm 时的反射率和透射率随 Mo 膜厚度变化关系的交点对应的厚度作为特征厚度, 该厚度可认为是纳米 Mo 膜生长从不连续膜进入连续膜的最小连续膜厚。利用原子力显微镜 (AFM) 观测膜厚在 15.76 nm 时的表面形貌, 此时表面形貌已呈现连续膜的特征。

**关键词** 薄膜; 光学特性; 尺寸效应; 纳米 Mo 膜; 最小连续膜厚

**中图分类号** O484 **文献标识码** A

## Optical Properties and the Minimal Continuous Thickness of Molybdenum Nano-Films

FAN Ping<sup>1,2,3</sup>, SHAO Jian-da<sup>1</sup>, YI Kui<sup>1</sup>, QI Hongji<sup>1,2</sup>, FAN Zheng-xiu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> R&D Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800, China  
<sup>2</sup> Graduate School, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China  
<sup>3</sup> School of Science, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China

**Abstract** Mo nano-films of different thicknesses have been prepared by ion beam sputtering. The reflectance and transmittance of Mo nano-films in the range of 310 nm to 1250 nm have been measured by Lambda-900 spectrophotometer. Relationships of the reflectance, transmittance, absorptance to the thickness of Mo nano-films in the wavelengths selected 310 nm, 350 nm, 400 nm, 500 nm, 550 nm, 632 nm, 800 nm and 1200 nm have been discussed. The results showed that the optical properties of Mo nano-films have obvious size effect. There is a point of intersection, which is located in the curves of relationships of the reflectance, transmittance to the thickness of Mo nano-films at the wavelength of 550 nm. The corresponding thickness of this point of intersection can be thought of as the minimal continuous thickness of the growth of metal films from discontinuous to continuous in the optical properties. The topography image of Mo nano-film with thickness of 15.76 nm was obtained by using atomic force microscopy (AFM). This topography image is already the topography image of the continuous film.

**Key words** thin films; optical properties; size effect; Mo nano-film; minimal continuous thickness

## 1 引 言

对于较厚的金属薄膜(厚度  $d$  比块状金属电子平均自由程  $\lambda$  大得多, 即  $d \gg \lambda$ ), 其光学性质已被广泛研究, 数值与膜厚无关<sup>[1]</sup>。而对于厚度较小( $d \approx \lambda$ )的超

薄金属膜, 有关其光学性质随特征尺寸变化规律的研究主要集中在 Ag 膜和 Au 膜等<sup>[2~6]</sup>。文献[7~9]对磁控溅射沉积的超薄 Al 膜, Ti 膜和 Fe 膜等的吸收率的尺寸效应作了研究。但是, 对纳米金属 Mo 薄膜光

收稿日期: 2004-08-12; 收到修改稿日期: 2004-10-12

基金项目: 深圳市科技计划(200319)资助项目。

作者简介: 范 平(1963—), 男, 福建人, 中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术研发中心博士研究生, 主要从事薄膜物理与技术的研究。E-mail: fanping@szu.edu.cn

学特性尺寸效应的研究尚少见报道。

在多层膜结构中,膜层间界面层的情况被认为是影响软 X 射线多层膜反射率进一步提高的一个主要因素。不连续金属薄膜将导致薄膜表面质量的下降,从而对多层膜的光学特性产生破坏性影响<sup>[10]</sup>。已有实验结果表明<sup>[11]</sup>,在短波段软 X 射线多层膜所要求的最优化设计金属层薄膜厚度范围内,至今尚未能发现有沉积方法使某种材料呈现良好的连续薄膜特性。金属膜层的不连续问题是沉积短波段软 X 射线多层膜反射镜的一个十分关键的问题<sup>[11]</sup>。对于金属薄膜最小连续膜厚的研究,文献<sup>[12]</sup>中提出用在  $R_0 d^2$  ( $R_0$  是薄膜方块电阻,  $d$  是膜厚)随  $d$  变化关系曲线的极小值对应的膜厚  $d_{\min}$  来标识金属薄膜从不连续膜转入连续膜,文献<sup>[13,14]</sup>应用数字图像处理薄膜的透射电子显微镜(TEM)结果的方法研究金属的最小连续膜厚。但是,要得到  $R_0 d^2$  (或  $\rho d$ ,  $\rho$  是薄膜电阻率)随  $d$  变化关系曲线的极小值,对  $R_0$  在  $d$  较薄时的测量准确度要高而且厚度间隔要小;利用透射电子显微镜、原子力显微镜(AFM)可以观察薄膜的结构、形貌,但要得到具体的最小连续膜厚则有一定的困难<sup>[12~14]</sup>。虽然对一些超薄金属膜光学特性的尺寸效应进行了研究<sup>[1~9]</sup>,但没有见到利用光学特性来判断最小连续膜厚的报道。作者在文献<sup>[15]</sup>中曾对金属 Co 薄膜的连续性进行讨论,但无论是在理论还是在实验中给出各种材料的最小连续膜厚仍是一个有待进行的研究课题<sup>[11]</sup>。因此,对纳米金属薄膜光学特性及薄膜连续性进行研究,将为设计和制备有更好性能的软 X 射线多层膜、巨磁电阻多层金属薄膜及新一代的量子干涉微型薄膜器件提供比较全面的理论和实验基础。

离子束溅射沉积与热蒸发相比,具有溅射所得的粒子能量较高,成膜质量好等优点。而且由于其薄膜的沉积速率可以控制到较慢的状态,易于监控整个沉积过程,这使得它在薄膜的许多基础研究中,成为一种十分理想的成膜手段<sup>[16~18]</sup>。Mo 是软 X 射线多层膜中金属层薄膜的常用材料<sup>[19]</sup>,它的物性引起人们广泛的重视。因此,本文采用离子束溅射沉积了不同厚度的纳米 Mo 膜,利用 Lambda-900 分光光度计,对不同厚度的纳米 Mo 膜测量了它们的反射率和透射率。对薄膜的反射率、透射率和吸收率随厚度变化的关系进行了讨论。在可见光范围研究纳米 Mo 膜得到的最小连续膜厚结果将为其在软 X 射线范围应用提供依据。

## 2 实验过程

在离子束溅射镀膜真空室中安装了一个离子束枪。离子束以  $60^\circ$  的入射角轰击靶材表面,基片则位于靶材表面的正上方,以避免二次电子等可能带来的影响。离子枪采用鞍形场型,工作气体是氩气,枪体采用水冷。靶与基片之间设置一挡板,挡板由步进电机控制,沉积过程的开始与结束由挡板的启合为标志。沉积时的本底真空为  $3.1 \times 10^{-3}$  Pa,溅射过程中的 Ar 气压力为  $2.6 \times 10^{-2}$  Pa,Ar 气标定纯度为 99.99%。靶材 Mo 的纯度为 99.9%。基底采用厚度为 1 mm,直径为 30 mm 的 K9 玻璃,其清洗采用超声波化学清洗法,镀膜时基片温度为室温。实验中离子束沉积功率工艺参量分别为:灯丝 5 V,9 A,阳极 60 V,1.1 A,加速栅 40 V,23 mA,屏栅 500 V,50 mA,中和器 7 A。沉积速率为 0.0328 nm/s,由测得的厚度除以时间来确定,厚度的测量采用 Alpha-Step 500 台阶仪,该仪器标定的纵向分辨率为 0.5 nm。

利用美国 PERKIN ELMER 公司的 Lambda-900 分光光度计,对不同厚度的纳米 Mo 膜从波长为 310~1250 nm 范围的垂直入射光测量了反射率和透射率。Lambda-900 分光光度计噪声:500 nm 处  $<0.00005$ ,稳定性:  $<0.0007$  A/h,波长精度:  $<0.08$  nm,衰减:  $<0.001$  A,杂散光:  $<0.00008\%$  T,光度计精度:  $<0.002$  ABS。

## 3 结果与分析

图 1(a)和(b)是 K9 玻璃基底和厚度分别为 3.94 nm, 7.88 nm, 11.82 nm, 15.76 nm, 19.7 nm, 23.64 nm, 29.55 nm, 39.4 nm, 59.1 nm, 78.8 nm 的纳米 Mo 膜及厚度为 108.35 nm 的较厚 Mo 膜对波长在 310~1250 nm 的近紫外光到近红外光范围内的反射率曲线和透射率曲线。由图 1 可见,在 Mo 膜很薄时,对同一厚度膜随波长变化的反射率、透射率曲线形状与 K9 玻璃基底随波长变化的反射率、透射率曲线形状逐渐不同;随着膜厚的增加,Mo 膜与 K9 玻璃基底随波长变化的反射率、透射率曲线形状完全不同;一定厚度时,Mo 膜的反射率出现在短波长范围与在长波长范围变化各异的现象;一定厚度后,反射率、透射率不随膜厚的增加而变化。这说明在纳米 Mo 膜生长过程中物理性能经历了介质状态、过渡状态和金属状态三个阶段<sup>[1]</sup>。

Mo 膜的生长经历了薄膜结构由不连续膜到连续膜的三个阶段:岛状膜、网状膜、连续膜阶段<sup>[12~14]</sup>。

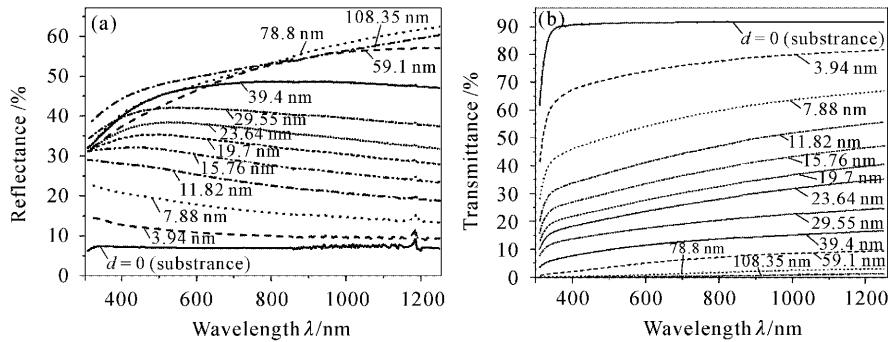


图 1 基底和不同厚度 Mo 膜在波长 310~1250 nm 范围内的(a)反射率和(b)透射率曲线

Fig. 1 Curves of reflectance (a) and transmittance (b) of the substrate and Mo films of different thickness in the range of wavelength from 310 nm to 1250 nm

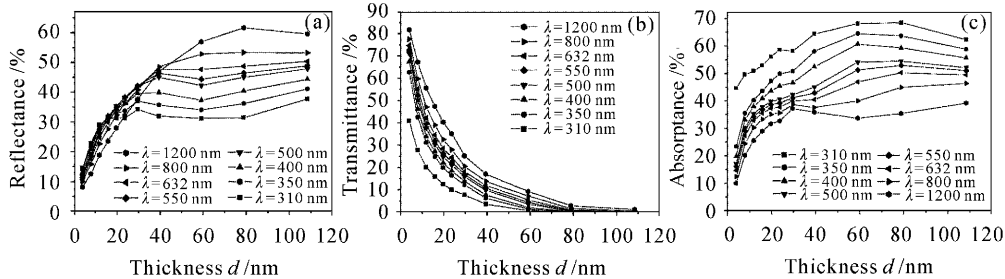


图 2 不同波长光对 Mo 膜的(a)反射率,(b)透射率和(c)吸收率随薄膜厚度变化的关系

Fig. 2 Relationship of the reflectance (a), transmittance (b), absorbance (c) to the thickness of Mo films in different wavelength

图 2(a), (b) 和 (c) 是选取波长为 310 nm, 350 nm, 400 nm, 500 nm, 550 nm, 632 nm, 800 nm, 1200 nm 时对 Mo 膜的反射率、透射率和吸收率随薄膜厚度  $d$  变化的关系。吸收率由  $A=1-R-T$  得出 ( $R$  为反射率,  $T$  为透射率)。从实验曲线可以看到: 1)  $d$  在 3~15 nm 左右时, 随 Mo 膜厚度增加反射率增长速度较快, 透射率快速降低, 吸收率较高; 同一厚度的反射率随波长增加而减少, Mo 膜处在网状膜阶段。2)  $d$  在 15~40 nm 左右时, 随 Mo 膜厚度增加, 短波长光反射率缓慢增加, 而较大波长及红外光的反射率增加仍较快并在数值上大于短波长光反射率; 透射率变化趋于平缓; 短波长光的吸收率较大, 长波长光吸收率较小且出现极大值, 之后则随金属薄膜厚度的增加吸收率逐渐减少; 同一厚度的反射率随波长变化情况与 1) 中不同, 薄膜进入连续膜初始阶段。3)  $d > 40$  nm 时, 在红光和近红外范围反射较大, Mo 膜的反射率从长波长到短波长光波先后趋于一定值, 同一厚度的反射率随波长增加而增加(正好与  $d$  在 3~15 nm 左右时相反); 透射率都趋于零, 即不随金属薄膜厚度的增加而变化, Mo 膜进入均匀连续膜阶段。4) 随金属薄膜厚度的增加, 吸收率曲线在 15 nm 附近出现拐点, 在

60 nm 附近出现另一拐点。以上实验结果显示, 纳米 Mo 膜的光学特性都有明显的尺寸效应。

如果将在可见光范围内同一波长的反射率和透射率随薄膜厚度变化关系的实验结果曲线作于同一图上, 发现反射率曲线与透射率曲线都有一个交点, 交点都处在网状膜与连续膜的过渡阶段。不同波长时的交点对应的厚度基本接近(16 nm 附近), 图 3 是利用四电极法测量 Mo 膜的电阻率而得到的  $\rho d$  随  $d$  变化关系曲线, 可以看到  $\rho d$  的极小值对应的厚度  $d_{\min}$  在 15 nm 左右, 根据文献[13]中的结果,  $d_{\min}$  是运用电阻率测试得到的金属薄膜生长从不连续膜进入连续膜的最小连续膜厚。由于  $d_0$  与  $d_{\min}$  大小基本一致, 因此, 可以取 550 nm 时的交点对应的厚度作为特征厚度  $d_0$  (约 15.5 nm, 如图 4), 该特征厚度  $d_0$  可认为是金属薄膜生长从不连续膜进入连续膜的最小连续膜厚, 当  $d > d_0$  时, 认为金属薄膜已是连续膜。从图 2(a) 可以看到, 当  $d > d_0$  时,  $\lambda = 310$  nm 时的反射率已趋于一定值。这里提出了一个利用金属薄膜的光学特性来判断最小连续膜厚的特征判据。

利用得到的金属薄膜生长从不连续膜进入连续膜的特征厚度作为参考, 通过型号为 SPA300HV

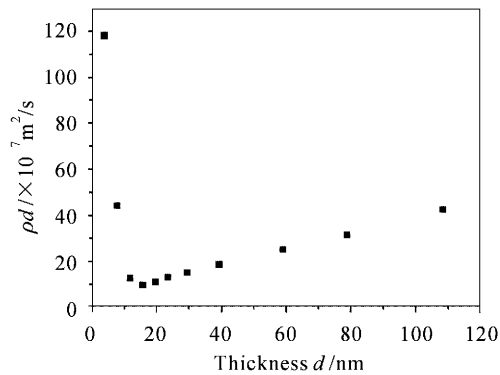
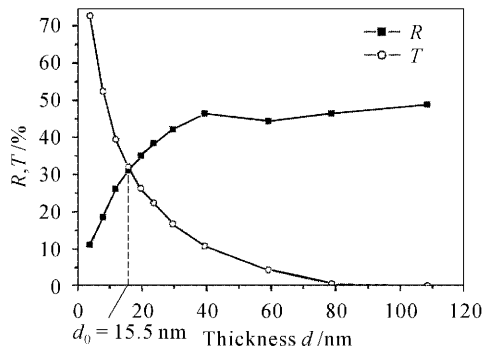
图 3 Mo 膜  $\rho d$  随  $d$  变化的关系曲线Fig. 3 The  $\rho d$  versus  $d$  of Mo films

图 4 波长为 550 nm 时的反射率和透射率随 Mo 薄膜厚度变化关系的交点

Fig. 4 Point of intersection in the curves of relationships of reflectance, transmittance to thickness of Mo films at 550 nm

的原子力显微镜观察厚度在转变厚度附近的 Mo 膜的表面形貌来验证薄膜是否连续膜。图 5 是利用原子力显微镜观测膜厚为 15.76 nm 的 Mo 膜的表面形貌。可以看到,大部分的基底已被覆盖,仅有很窄的沟道形成的空洞,已经呈现为连续薄膜的表面形貌像。可以认为,在本文所给的制备条件下离子束溅射沉积纳米 Mo 膜的最小连续膜厚为 15.5 nm。

薄膜沉积过程初期,岛不断长大,岛对基底的覆盖面逐渐增大,这时薄膜反射率增加、透射率减少,吸收率逐渐增大,膜对各波长的反射、透射性质与 K9 玻璃基底的反射、透射性质相似,金属薄膜处在介质状态。薄膜沉积过程进一步发生岛的接合<sup>[20]</sup>,很多岛接合起来形成随机走向的通道,在各通道之间是裸露基底的空间,薄膜形成进入网状膜阶段;初期,这些通道较窄,空间较大,通道形成很迅速,这时吸收率则逐渐呈现 Mo 的吸收特性,薄膜反射率迅速增加,透射率迅速减少。形成网络后通道形成速度减慢,通道加宽,基底裸露空间变小,这种网络中

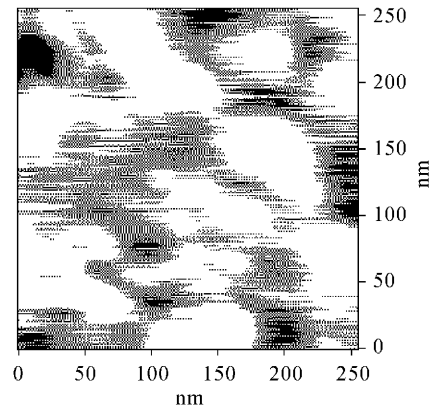


图 5 Mo 膜厚度为 15.76 nm 时的原子力显微镜表面形貌像

Fig. 5 AFM topography image of Mo film with thickness at 15.76 nm

含有大量的空洞<sup>[20]</sup>。光波经小岛和空洞发生多次反射和散射,能充分发挥各种吸收作用,薄膜的反射率由小变大、透射率由大变小,膜对各波长光的反射、透射性质与 K9 玻璃基底的反射、透射性质逐渐不同,薄膜处在过渡状态。本文实验结果表明,在可见光范围某一波长光的反射率与透射率在某一厚度时相等,说明通道已经比较宽,基底裸露空间也较小,空洞逐渐被填充,达到连续膜初期。通常认为 90% 或者更多的基底被覆盖,仅有很窄的沟道形成的空洞,这时薄膜形成过程进入了连续膜阶段<sup>[20]</sup>。这就是为什么本文将 Mo 膜对 550 nm 光反射率与透射率相等时对应的特征厚度作为金属薄膜生长从不连续膜进入连续膜的一个特征判据。继续蒸积,薄膜增加厚度,并将达到均匀连续膜。形成连续膜后,随着薄膜内的晶粒度变得越来越大<sup>[1]</sup>,造成单位体积内的晶界的减少,导致晶界对光波的散射作用减弱,结果使薄膜对光波的吸收率逐渐趋于一定值,金属薄膜的反射率趋于一定值、透射率趋于零,即将不随金属薄膜厚度的增加而变化。这时金属膜对各波长的反射、透射和吸收性质将与块状材料的反射、透射和吸收性质相近,金属薄膜已处在金属状态。

## 4 结 论

1) 纳米 Mo 膜的光学特性有明显的尺寸效应,它的生长过程物理性能经历了介质状态、过渡状态和金属状态三个阶段;

2) 可认为波长为 550 nm 时的反射率和透射率

随 Mo 薄膜厚度变化关系的交点对应的厚度是纳米 Mo 薄膜生长从不连续膜进入连续膜的最小连续膜厚;

3) 在本文所给的制备条件下离子束溅射沉积纳米 Mo 膜的最小连续膜厚为 15.5 nm 左右。利用原子力显微镜观测到膜厚在 15.76 nm 时的表面形貌已呈现连续膜的特征;

4) 纳米 Mo 膜的反射率在不连续膜时随波长增大而减少, 连续膜初期开始发生变化, 均匀连续膜后则随波长增大而增加。

### 参 考 文 献

- Bai Xuedong, Huang Rongfang, Wen Lishi. The size effect of the visible absorptance of the ultrathin aluminum film [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1998, **34**(9): 1005~1008  
白雪冬, 黄荣芳, 闻立时. 超薄 Al 膜可见光吸收率的尺寸效应 [J]. *金属学报*, 1998, **34**(9): 1005~1008
- D. N. Jarrett, L. Ward. Optical properties of discontinuous gold films [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1976, **9**: 1515~1527
- R. H. Doremus. Optical properties of thin metallic films in island form [J]. *J. Appl. Phys.*, 1966, **37**(7): 2775~2781
- Zhang Xu, Xue Zengquan, Wu Quande. Optical properties of very thin films of metal Ag [J]. *Acta Optica Sinica*, 1987, **7**(7): 629~635  
张旭, 薛增泉, 吴全德. 金属银极薄薄膜的光学特性 [J]. *光学学报*, 1987, **7**(7): 629~635
- Shouhua Shi, Zhuoliang Cao, Zhaoqi Sun. Microstructure and Raman spectra of Ag-MgF<sub>2</sub> cermet films [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(5): 305~307
- Zhaoqi Sun, Daming Sun. Optical constants and their dispersion of Ag-MgF<sub>2</sub> nanoparticle composite films [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(4): 243~245
- Bai Xuedong, Huang Rongfang, Wen Lishi. The size effect of the visible optical characteristics for ultrathin Al films [J]. *Vacuum Science and Technology*, 1999, **19**(2): 108~110  
白雪冬, 黄荣芳, 闻立时. 超薄 Al 膜可见光光学特性与其特征尺寸的关系 [J]. *真空科学与技术*, 1999, **19**(2): 108~110
- Du Hao, Bai Xuedong, Xiao Jinquan *et al.*. Size effect of the absorptance of the ultra-thin titanium films [J]. *Chinese J. Materials Research*, 2001, **15**(2): 215~218  
杜昊, 白雪冬, 肖金泉等. 超薄 Ti 膜吸收率的尺寸效应 [J]. *材料研究学报*, 2001, **15**(2): 215~218
- Tan Minghui, Du Hao, Lu Chunyan *et al.*. Size effect of the absorptance of the ultra-thin iron films [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, **37**(10): 1097~1099  
谭明晖, 杜昊, 卢春燕等. 超薄 Fe 膜吸收率的尺寸效应 [J]. *金属学报*, 2001, **37**(10): 1097~1099
- Shao Jianda, Yi Kui, Fan Zhengxiu *et al.*. The reflection performances of soft X-ray multilayers for the shorter wavelengths with discontinuous metal layers [J]. *Chinese J. Lasers*, 1998, **A25**(4): 309~312  
邵建达, 易葵, 范正修等. 不连续金属薄膜对短波长软 X 射线多层膜反射特性的影响 [J]. *中国激光*, 1998, **A25**(4): 309~312
- Shao Jianda, Yi Kui, Fan Zhengxiu *et al.*. Design of soft X-ray multilayers for shorter wavelengths [J]. *Acta Physica Sinica*, 1997, **46**(11): 2258~2266  
邵建达, 易葵, 范正修等. 短波长软 X 射线多层膜高级次峰设计与制备 [J]. *物理学报*, 1997, **46**(11): 2258~2266
- Shi Xu, B. L. Evans, D. I. Flynn *et al.*. The study of island growth of ion beam sputtered metal films by digital image processing [J]. *Thin Solid Films*, 1994, **238**: 54~61
- B. L. Evans, Shi Xu. The nucleation and growth of thin films [C]. *SPIE*, 1990, **1324**: 90~102
- Shi Xu, B. L. Evans. Nucleation and growth of ion beam sputtered metal films [J]. *J. Mat. Sci.*, 1992, **27**: 3108~3117
- Fan Ping, Qi Hongji, Yi Kui *et al.*. Size effect of the optical properties of ion-beam sputtering deposited Co films [J]. *J. Vacuum Science and Technology*, 2004, **24**(2): 100~104  
范平, 齐红基, 易葵等. 离子束溅射沉积 Co 膜光学特性的尺寸效应研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2004, **24**(2): 100~104
- Shao Jianda, Fan Zhengxiu, Wang Runwen. Deposition rate of IBS deposited Pt films at different substrate temperatures [J]. *Chinese J. Lasers*, 1996, **A23**(10): 893~896  
邵建达, 范正修, 王润文. 离子束溅射铂膜沉积速率的温度效应 [J]. *中国激光*, 1996, **A23**(10): 893~896
- Qi Hongji, Cheng Chuanfu, Yuan Jingmei *et al.*. Morphology analysis of titanic thin film prepared by ion beam sputtering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 480~484  
齐红基, 程传福, 袁景梅等. 用离子束溅射方法制备的钛薄膜表面形貌分析 [J]. *光学学报*, 2003, **23**(4): 480~484
- Shao Shuying, Fan Zhengxiu, Fan Ruiying *et al.*. Influence of deposition temperature on the properties of ZrO<sub>2</sub> films prepared by electron beam evaporation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6): 701~704  
邵淑英, 范正修, 范瑞瑛等. 沉积温度对电子束蒸发沉积 ZrO<sub>2</sub> 薄膜性质的影响 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(6): 701~704
- Shao Jianda, Yi Kui, Fan Zhengxiu *et al.*. Theoretic design of multilayers for soft X-rays (1~30 nm) [J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **A26**(12): 1127~1132  
邵建达, 易葵, 范正修等. 常用材料软 X 射线多层膜的全波段设计 [J]. *中国激光*, 1999, **A26**(12): 1127~1132
- Xue Zengquan, Wu Quande, Li Hao. *Physics of Thin Film* [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 1991. 20~28  
薛增泉, 吴全德, 李浩. *薄膜物理* [M]. 北京: 电子工业出版社, 1991. 20~28