

文章编号: 1007-4627(2015)S1-0079-05

## 基于原子发射光谱的TiC等离子体沉积诊断

周 晗, 周福增, 伏开虎, 黄 杰, 陈琳, 廖 斌, 张 旭

(北京师范大学核科学与技术学院; 教育部射线束技术与材料改性重点实验室;  
北京市辐射中心, 北京 100875)

**摘要:** 对通过磁过滤阴极真空弧(FCVA)获得的高密度、高离化率的等离子体进行诊断。为研究  $C_2H_2$  气流量对磁过滤阴极弧产生的等离子体的影响, 采用原子发射光谱(OES)法对 FCVA 沉积过程中产生的 TiC 等离子体进行诊断。利用 Saha-Boltzmann 方法对不同气流量下等离子体的参数进行计算, 并对等离子体产生过程中的谱线强度随气流量变化的机制进行研究。结果表明, 等离子体电离度较高, 约为 0.8 左右且随气流量的变化不大; 电子温度和电子密度分别在  $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$  K 和  $10^{23} \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$  范围内变化, 且随着气流量的增加呈现出先增大后减小的变化趋势; Ti 粒子谱线相对强度随气流量的变化不大, 表明 Ti 粒子大部分在阴极弧斑附近被离化。

**关键词:** 原子发射光谱; 磁过滤阴极弧; 气体流速 Saha-Boltzmann 方法; 等离子体诊断

**中图分类号:** O657.31      **文献标志码:** A      **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.32.S1.79

### 1 引言

作为一种常用的等离子体诊断手段, 发射光谱(OES)法能够对不同尺寸、均匀或者非均匀的等离子体进行关于等离子体成分、电子温度、电子密度、能量分布等参数的诊断<sup>[1-3]</sup>。相比于探针法<sup>[1-2]</sup>、激光法<sup>[4-5]</sup>等诊断方法, OES 所需的仪器相对简单, 环境要求低, 灵活且不干扰等离子体内部的状态。Mogensen 等<sup>[6]</sup>运用 OES 探究了不同气体流速对直流脉冲放电过程中产生的 TiN 等离子体发射光谱谱线强度的影响; Uzuriaga 等<sup>[7]</sup>对激光脉冲产生的 ZnMnO 等离子体采用发射光谱的方法对电子温度等参数进行了诊断, 并探究了压强、腔室温度等对电子温度及电子密度的影响。

磁过滤阴极弧(FCVA)沉积作为一种制备超硬纳米复合薄膜的技术, 可以通过偏转磁场有效地去除大颗粒的污染问题, 能够产生高离化率、高能量的等离子体, 制备出光滑、致密、性能优越的纳米复合薄膜, 如 nc-TiC/a-C:H<sup>[8-9]</sup>等。在制备纳米复合薄膜的过程中,  $C_2H_2$  气体流速是影响薄膜的性质、成分等的重要参数<sup>[8]</sup>。为探究磁过滤阴极弧沉积过程中  $C_2H_2$  气体对薄膜制备影响的微观机理, 运用 OES, 在负压、弧流等参数一定的情况下, 改变  $C_2H_2$  气体流速, 对 FCVA 沉

积制备薄膜的过程中产生的 TiC 等离子体进行相关的参数诊断, 并基于标定谱线研究  $C_2H_2$  气体流速对光谱谱线强度的影响。

### 2 实验方法

#### 2.1 等离子体的产生及光谱信号采集与分析

等离子体的产生是在 FCVA 沉积系统上完成的。试验装置如图 1 所示, 主要由真空系统、阴极真空弧和磁

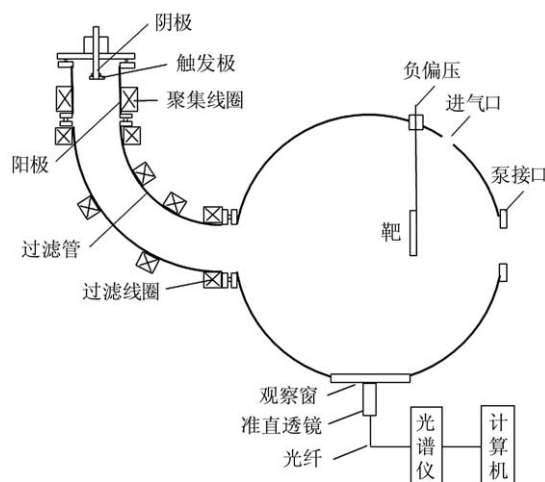


图 1 FCVA 沉积装置产生等离子体发射光谱采集示意图

收稿日期: 2014-10-25; 修改日期: 2015-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(10975020, 51171028, 11305009)

作者简介: 周晗(1991-), 女, 河南南阳人, 学生, 从事材料物理与化学研究; E-mail: zhouhan09@mail.bnu.edu.cn

通信作者: 张旭, E-mail: zhangxu@bnu.edu.cn.

过滤装置、光栅光谱仪与计算机组成。试验采用高纯度的钛靶(纯度 $\geq 99.99\%$ )作为阴极弧源。钛阴极表面经脉冲触发生弧光放电,等离子体在磁场作用下发生偏转通过 $90^\circ$ 磁过滤弯管,而大颗粒和中性粒子被过滤掉,得到离化率高的Ti等离子体。高能Ti等离子体在真空腔内与通入的 $C_2H_2$ 气体发生剧烈碰撞,使其电离化,产生混合等离子体。

通过固定负压(300 V)、弧流(100 mA)和磁过滤线圈电流(1.85 A),在不同 $C_2H_2$ 气流量(20~80 sccm)下,用英国avants公司生产的AvaSpec-2048FT-8-RM型8通道光栅光谱仪对由磁过滤阴极弧系统产生的等离子体发射光谱进行采集。光谱仪在去背底(subtract saved dark)的模式下工作;单次扫描时间(integration time)为1000 ms,每次输出的结果为扫描2次的平均效果;工作时8个通道(Master, Slave 1~7)全开,对波长范围为200~1100 nm内的光谱信号进行采集。用“Plasus Specline”软件对采集到的光谱数据进行分析,得到每一条发射谱线的波长、强度,以及该谱线所对应的粒子电荷态、产生该谱线的跃迁能级及能级能量等信息。 $C_2H_2$ 气流量与真空室压强的关系如表1所列。

表 1  $C_2H_2$  气流量与真空室压强关系

气流量/ sccm	压强 /( $\times 10^{-2}$ /Pa)	气流量/ sccm	压强 /( $\times 10^{-2}$ /Pa)
20	0.86	60	2.4
30	1.2	70	2.8
40	1.6	80	3.1
50	2.0		

## 2.2 等离子体电子温度的计算

运用多谱线斜率法对等离子体的电子温度进行计算。多谱线斜率法是等离子体诊断中运用最广泛的计算方法<sup>[10-11]</sup>。由原子发射光谱原理可知,在热力学平衡(TE)或局部热力学平衡(LTE)状态下,同种原子或离子发射谱线的强度和电子温度 $T$ 之间存在如式(1)所示的关系<sup>[11]</sup>:

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -\frac{E_p}{kT} + C \quad (1)$$

式中: $I$ 是谱线的相对强度; $\lambda$ 是谱线波长; $g$ 是谱线上能级的统计权重; $A$ 为跃迁几率, $E_p$ 是较高能级能量; $C$ 是常数; $k$ 为玻尔兹曼常数。式(1)表示“ $\ln(I\lambda/gA)$ ”和“ $-E_p/k$ ”呈线性关系。选择发射光谱中某一原子或离子的若干条谱线,测得它们的相对强度,分别计算出“ $\ln(I/gA)$ ”和“ $-E_p/k$ ”的值,并绘成直线计算其斜率“ $1/T$ ”,即得出等离子体的电子温度。为使计算结

果更加准确,选取的谱线应尽可能接近,且有可靠的跃迁几率以及较大的上能级差<sup>[10]</sup>。

## 2.3 等离子体电子密度的计算

假设等离子体处于TE或LTE状态,根据Saha热电离方程以及Boltzmann分布律,同时考虑等离子体中原子和一价离子电离对电子密度的贡献,等离子体的电子密度 $n_e$ 可以通过一组离子-原子发射谱线对利用式(2)求得<sup>[12]</sup>:

$$n_e = \frac{2I\lambda A^+ g^+}{I^+ \lambda^+ A g} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{ion} + E^+ - E}{kT}\right) \quad (2)$$

式中: $n_e$ 为电子密度; $I^+$ ,  $\lambda^+$ ,  $g^+$ ,  $A^+$ ,  $E^+$ 和 $I$ ,  $\lambda$ ,  $g$ ,  $A$ ,  $E$ 分别为一价离子谱线和原子谱线的相对强度、波长、统计权重、跃迁几率和较高能级能量; $E_{ion}$ 为原子电离能; $h$ 为普朗克常量; $n_e$ 的单位为 $m^{-3}$ 。

## 2.4 等离子体电离度的计算

考虑等离子体中原子和一价离子的电离,则等离子体中粒子的电离存在如下的平衡:

$$\begin{cases} M \Leftrightarrow M^+ + e \\ M^+ \Leftrightarrow M^{2+} + e \end{cases} \quad (3)$$

当等离子体处于TE或者LTE状态时,根据Saha热电离方程和Boltzmann分布律,原子电离平衡常数 $k_i$ 、一价离子电离平衡常数 $k_i^+$ 同电子密度之间的关系为<sup>[11]</sup>

$$\begin{cases} k_i = \frac{n_M^+ n_e}{n_M} = \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{2z^+}{z} \exp\left(-\frac{E_{ion}^+}{kT}\right) \\ k_i^+ = \frac{n_M^{2+} n_e}{n_M^+} = \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{2z^{2+}}{z^+} \exp\left(-\frac{E_{ion}^+}{kT}\right) \end{cases} \quad (4)$$

式中: $n_M$ 、 $n_M^+$ 、 $n_M^{2+}$ 分别为处于基态的原子密度、一价离子密度和二价离子密度; $E_{ion}$ 和 $E_{ion}^+$ 分别为原子和一价离子的电离能,单位为J; $z$ 和 $z^+$ 分别为原子和一价离子的配分函数。其中,配分函数 $z$ 的值可以通过式(5)求得:

$$z = \sum_{j=0}^{\infty} g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (5)$$

式中: $E_j$ 为 $g_j$ 对应能级的能量,其余符号意义同上。

根据电离度的定义,

$$\begin{cases} \alpha_1 \approx \frac{n_M^+ + n_M^{2+}}{n_M^+ + n_M + n_M^{2+}} \\ \alpha_2 \approx \frac{n_M^{2+}}{n_M^+ + n_M^{2+}} \end{cases} \quad (6)$$

以及式(4)~(6)即可求得等离子中原子与一价离子的电离度。

### 3 结果与讨论

TiC等离子体产生过程中的典型发射光谱如图2所示, 原子发射光谱中相关谱线的识别通过参考文献[13-15]获得。由图2可以看出FCVA沉积过程中产生的等离子体发射光谱中较明显的谱线为钛原子(Ti I)、钛的一价离子(Ti II)、二价离子(Ti III)谱线以及SWAN系统中的C<sub>2</sub>分子谱线、A<sup>2</sup>.Δ-X<sup>2</sup>.Π系统的CH分子谱线

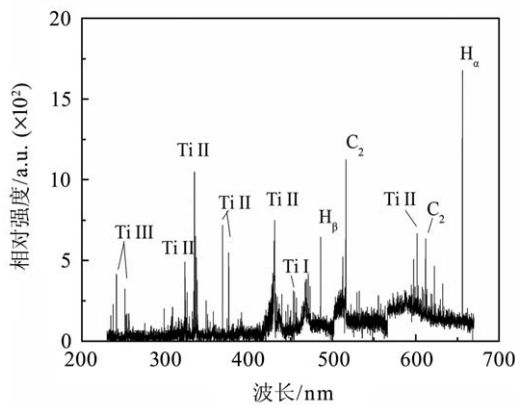


图2 等离子体产生过程中的典型发射光谱

以及氢原子巴耳末线系中的H<sub>α</sub>和H<sub>β</sub>谱线, 同时还存在较弱的C<sub>2</sub><sup>+</sup>分子、C<sup>+</sup>离子(C II)、CH<sup>+</sup>分子、钛的三价离子(Ti IV)谱线(图中未标出)。

#### 3.1 等离子体参数诊断

选取Ti II的308.80, 326.16, 328.77, 334.19, 334.94, 338.38 nm以及Ti I的453.32 nm谱线, 利用公式(1~6)对不同C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体流速下等离子体的电子温度、电子密度、电离度进行计算。各谱线信息如表2所列, 计算过程中的相关参数由文献[16]获得, 其计算结果如表3所列。

通过计算结果可以看出, 电子温度基本上保持在 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$  K左右, 电子密度在 $10^{23} \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$ 的范围内变化。电子温度随着C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气流量的增加, 表现出先增后减的趋势, 当气流量大于30 sccm时, 电子温度逐渐下降, 但整体变化并不大。原子的电离度 $\alpha_1$ 较高, 基本维持在0.8左右, 而一价离子的电离度 $\alpha_2$ 很低, 约为0.001~0.003, 说明Ti原子大部分被电离化为Ti<sup>+</sup>以及极为少量的Ti<sup>2+</sup>, 这与测得的发射光谱中的信息基本符合。随着C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气流量的增加, 原子和一价离子的电离度基本保持不变, 说明气流量的变化对粒子电离的影响不大, 这与文献[13]的结果相一致。

表2 用于等离子体参数计算的各谱线参数

元素种类	波长/nm	跃迁能级	$g_k A_{ki}$	激发能/eV
Ti I	453.32	$3d^3(^4F)4s \rightarrow 3d^3(^4F)4p$	$9.71 \times 10^8$	3.582
Ti II	334.19	$3d^2(^3F)4s \rightarrow 3d^2(^3F)4p$	$1.34 \times 10^9$	4.282
Ti II	334.94	$3d^2(^3F)4s \rightarrow 3d^2(^3F)4p$	$2.02 \times 10^9$	3.759
Ti II	336.12	$3d^2(^3F)4s \rightarrow 3d^2(^3F)4p$	$1.58 \times 10^9$	3.715
Ti II	338.38	$3d^2(^3F)4s \rightarrow 3d^2(^3F)4p$	$8.34 \times 10^8$	3.660

表3 不同C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流速下等离子体各参数诊断结果

气流量/sccm	电子温度/K	电子密度/ $(10^{23} \text{ m}^{-3})$	原子电离度	一价离子电离度
20	11 756	9.65	0.860	0.002 7
30	12 389	18.48	0.820	0.002 8
40	12 272	19.35	0.803	0.002 5
50	11 313	9.12	0.832	0.001 6
60	11 198	8.54	0.831	0.001 5
70	11 015	7.79	0.827	0.001 2
80	10 882	6.76	0.834	0.001 2

#### 3.2 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体流速对发射光谱的影响

选取Ti I(453.32 nm), Ti II(334.94 nm), Ti III(241.40 nm), C<sub>2</sub>(516.52 nm), CH(432.40 nm), H<sub>α</sub>(656.28 nm), H<sub>β</sub>(486.13 nm), H<sub>γ</sub>(434.05 nm)谱

线分析气流量对谱线强度的影响。各组分谱线强度随气流量改变的变化趋势如图3所示。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气流量对C<sub>2</sub>, H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>谱线强度影响较大, 而对Ti I, Ti II, Ti III谱线强度影响要小得多, 表明钛与乙炔气体碰撞过程中

的电荷交换并非 Ti I, Ti II, Ti III 谱线强度变化的主要机制。表 1 给出了真空室压强随  $C_2H_2$  气流量的变化情况, 随着  $C_2H_2$  气流量的增加, 真空室中的压强增大, 使得粒子的平均自由程减小, 分子间碰撞更为剧烈,  $C_2$ , CH,  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  谱线表现出明显的增强趋势, 其中  $C_2$ ,  $H_\alpha$  谱线的变化最为明显且二者的谱线变化趋势基本一致。

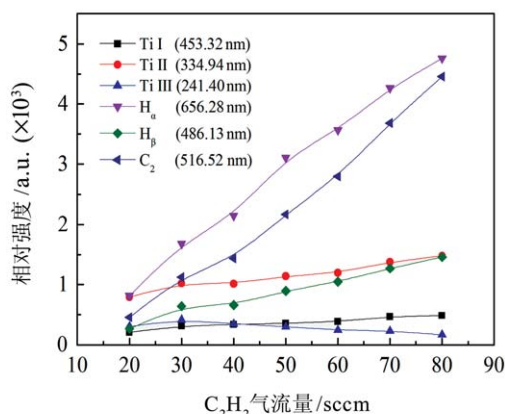


图 3 (在线彩图)  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ , Ti I, Ti II, Ti III 以及  $C_2$  谱线相对强度与  $C_2H_2$  气流量关系图

与  $C_2$ , CH,  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  谱线强度随  $C_2H_2$  气流量的变化不同, Ti I, Ti II, Ti III 谱线强度随气流量的变化不大, Ti I, Ti II 谱线强度表现出轻微的增长趋势, 这说明 Ti 原子大部分是在阴极弧斑附近被离化, 通入气体之后乙炔跟电子的碰撞是主要的, Ti 粒子跟  $C_2H_2$  碰撞几率较小。

#### 4 结论

OES 法能够对  $C_2H_2$  氛围下利用 FCVA 沉积装置产生的 TiC 等离子体的电子温度、电子密度、电离度等参数以及该过程中产生的发射光谱谱线的变化机制进行较为精确的诊断。诊断结果表明, 等离子体电子温度在  $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$  K 左右, 且随着气流量的增加呈现出先增大后减小的趋势, 电子密度在  $10^{23} \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$  范围内变化; 等离子体的一级电离较为充分且受  $C_2H_2$  气体流量的影响较小; 随着  $C_2H_2$  气体流量的增加, Ti 粒子谱线的相对强度变化不大。

#### 参考文献:

- [1] YE Chao, NING Zhaoyuan, JIANG Meifu. The Diagnostic Principle and Technology for Low Temperature and Pressure Plasma[M]. Beijing: Science Press, 2009: 165. (in Chinese) (叶超, 宁兆元, 江美福. 低温低气压等离子体诊断原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 165.)
- [2] LIU Xiaodong, DENG Xiaoquan, ZHANG Yaoqiang. Insulating Material, 2006, **39**(2): 43. (in Chinese) (刘晓东, 郑晓泉, 张要强. 绝缘材料, 2006, **39**(2): 43.)
- [3] SUN Dianping. Study on the Spectral Diagnostics of Plasma jet Generated by Gaseous Discharge[D]. Shanghai: East China Normal University, 2008(06): 17. (in Chinese) (孙殿平. 等离子体喷束及其光谱诊断的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2008(06): 17.)
- [4] LIN Zhaoxiang, CHANG Qihai, CHENG Xuewu, et al. Nuclear Physics Review, 2002, **19**: 88. (in Chinese) (林兆祥, 常启海, 程学武, 等. 原子核物理评论, 2002, **19**: 88.)
- [5] LING Hao, WU Jiada, YING Zhifeng, et al. Nuclear Physics Review, 2002, **19**(2): 192. (in Chinese) (凌浩, 吴嘉达, 应质峰, 等. 原子核物理评论, 2002, **19**(2): 192.)
- [6] MOGENSEN K S, ESKILDSEN S S, MATHIASSEN C, et al. Surface and Coatings Technology, 1998, **102**: 41.
- [7] UZURIAGA J, CHAMORRO J C, MARIN R A, et al. Journal of Physics, 2012, **370**: 1.
- [8] WANG Yaohui, ZHANG Xu, WU Xianying, et al. Applied Surface Science, 2008, **254**: 5085.
- [9] WANG Yaohui, ZHANG Xu, WU Xianying, et al. Applied Surface Science, 2007, **14**: 1143.
- [10] WU Rong, LI Yan, ZHU Shunguan, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, **28**(4): 731. (in Chinese) (吴蓉, 李燕, 朱顺官, 等. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(4): 731.)
- [11] GRIEM H R. Plasma Spectroscopy[M], New York: McGraw-Hill, 1976: 305.
- [12] FENG Hongyan. The Diagnostics of the SCB Plasma Electron Density[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007(07): 11. (in Chinese) (冯红艳. SCB 点火技术中等离子体电子密度的测量[D]. 南京: 南京理工大学, 2007(07): 11.)
- [13] PAWLAK B K, ZYRNICKI W, WALKOWICZ J. Surface and Coatings Technology, 2004, **180-181**: 401.
- [14] GWENAELE L D, NATACHA C, FAIZA B, et al. Surface and Coatings Technology, 2007, **201**: 5815.
- [15] PEARSE R W B, GAYDON A G. The Identification of Molecular Spectra[M], London: Chapman and Hall, 1976: 82.
- [16] DAVID R L. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. Boca Raton: CRC Press, 2010: 867.

## Optical Emission Diagonositcs of Plasma Used for TiC Deposition

ZHOU Han, ZHOU Fuzeng, FU Kaihu, HUANG Jie, CHEN Lin, LIAO Bin, ZHANG Xu

(*Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Education,  
Institute of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University;  
Beijing Radiation Center; Beijing 100875, China*)

**Abstract:** Optical diagnostics of high density and ionization plasma generated by Filter cathodic arc vacuum arc(FCVA) technique were investigated in this paper. The effects of acetylene flow rate on the plasma parameter of TiC were also been studied by optical emission spectroscopy. The plasma parameters were calculated using Saha-Boltzmann method. Results show that the plasma has high degree of ionization, and there is little effect of the acetylene flow rate on ionization degree. The electron temperature ranges from  $1 \times 10^4$  to  $2 \times 10^4$  K, the electron density ranges from  $10^{23}$  to  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ , and they all increase firstly and then decrease, with the increase of the acetylene flow rate. The relative intensity of the Ti varies little as the flow rate increases, which indicate that most of Ti plasma was ionized around the cathodic arc spot.

**Key words:** optical emission spectroscopy; filter cathodic arc; flow rate; Saha-Boltzmann method; plasma diagnostic

<http://www.npr.ac.cn>

**Received date:** 25 Oct. 2014; **Revised date:** 10 Apr. 2015

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (10975020,51171028, 11305009)

**Corresponding author:** ZHANG Xu, E-mail: zhangxu@bnu.edu.cn.