

文章编号: 0253-2239(2005)04-572-5

## 非晶金刚石薄膜的 X 射线反射研究\*

韩杰才 檀满林\*\* 朱嘉琦 程 坤 孟松鹤

(哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 利用过滤阴极真空电弧系统制备了不同衬底偏压下非晶金刚石薄膜, 分别采用 X 射线反射法测定了相应的非晶金刚石膜密度, 分析了薄膜密度与沉积能量之间的变化规律, 建立了薄膜密度随衬底偏压的变化曲线。研究发现, 在  $-80\text{ V}$  时非晶金刚石膜密度存在最大值  $3.26\text{ g/cm}^3$ , 随着偏压的增大和减小, 薄膜的密度都相应的下降; 当衬底偏压加到  $-2000\text{ V}$  时, 密度减小到  $2.63\text{ g/cm}^3$ , 相对于密度的最大值变化较小。通过薄膜  $\text{sp}^3$  能态杂化含量与密度的简单比例关系, 近似推算出非晶金刚石膜中  $\text{sp}^3$  能态的含量最高可达 80% 以上。

**关键词:** 薄膜光学; 非晶金刚石薄膜; 密度; 衬底偏压; X 射线反射

中图分类号: O484 文献标识码: A

## Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films Characterized By X-Ray Reflectivity Technique

Han Jiecai Tan Manlin Zhu Jiaqi Cheng Kun Meng Songhe

(Center of Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract:** Density changing with substrate negative bias of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films deposited by filter cathode vacuum arc (FCVA) system was studied by X-ray reflectivity technique. According to the dependence of film density on substrate bias, it is found that the film density reaches a maximal value of  $3.26\text{ g/cm}^3$  at  $-80\text{ V}$  bias. As the substrate bias moves up or down, the density tends to decrease gradually. When the substrate bias was set to a high value as  $-2000\text{ V}$ , the density of ta-C film falls to be  $2.63\text{ g/cm}^3$ , which does not change much comparing with the maximum. Furthermore,  $\text{sp}^3$  content of ta-C films was obtained from their corresponding density and the maximal value of  $\text{sp}^3$  content can be extrapolated to more than 80%.

**Key words:** thin film optics; tetrahedral amorphous carbon film; density; substrate bias; X-ray reflectivity

### 1 引 言

非晶金刚石薄膜又称四面体非晶碳 (ta-C) 膜, 由于具有较高的  $\text{sp}^3$  含量, 因此有着比普通类金刚石 (DLC) 薄膜更优良的性能。如硬度高、弹性模量大、摩擦系数小<sup>[1]</sup> 以及较好的热稳定性<sup>[2]</sup> 和红外穿透性<sup>[3]</sup> 等等。随着脉冲激光熔敷 (PLD)、过滤阴极真空电弧 (FCVA) 和粒子束辅助沉积等工艺的日趋成熟, 研究者们对非晶金刚石膜的各种性能分别做了深入探讨, 许多新的表征方法和实验手段都被运用到该领域的研究, 这其中包括拉曼光谱<sup>[4]</sup>、核磁共振<sup>[5]</sup>、X 射线光电子谱<sup>[6]</sup>、电子能量损失谱<sup>[6]</sup> 以及红

外光谱<sup>[7]</sup> 等。掠入射 X 射线反射是一种广泛用于材料表面和薄膜分析的新技术。通过探测 X 射线在薄膜表面反射信号, 可以确定薄膜的密度、厚度以及表面粗糙度等重要参量。但是由于 X 射线在薄膜表面的散射, 该方法对于粗糙的薄膜表面不适用。非晶金刚石薄膜具有非常低的粗糙度, 一般小于  $1\text{ nm}$ 。在本文中, 分别采用了 X 射线反射法对不同衬底偏压下的非晶金刚石膜密度进行了测试, 通过分析薄膜密度的变化, 确定薄膜杂化比例与沉积能量之间的变化规律。

\* “十五”科技预研项目 (41312040401) 资助课题。

作者简介: 韩杰才 (1966~), 男, 哈尔滨工业大学教授, 博导。主要从事光电晶体与薄膜、飞行器结构与防护系统等研究。

\*\* 通信联系人。tanmanlin@hit.edu.cn

收稿日期: 2004-03-03; 收到修改稿日期: 2004-10-20

## 2 实 验

### 2.1 试样制备

试样采用过滤阴极真空电弧(FCVA)沉积系统制备<sup>[8]</sup>。其中碳等离子体来源于 99.999% 高纯石墨阴极,系统真空气压在  $2.5 \times 10^{-4}$  Pa 以下。沉积前,衬底的表面采用 Ar 离子刻蚀消除表面的氧化层。引弧后,产生的碳等离子体利用异面双弯管道过滤掉其中的宏观颗粒和中性粒子,剩余纯的  $C^+$  离子经过电磁场加速最后沉积在固定于旋转卡盘的 Si 基片上。

衬底采用 P(100) 型单晶硅片,选取  $0 \sim -200$  V 之间若干衬底偏压制备一组膜厚均匀的试样。同时为了研究在较高衬底偏压下非晶金刚石膜的变化行为,另选取  $-2000$  V 的高压进行沉积比较。沉积前系统抽空的真空度为  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa。设置的电弧电流为 60 A,衬底表面刻蚀的电压、电流和时间分别为 750 V, 100 mA 和 3 min,沉积时间为 140 s。

### 2.2 $\theta-2\theta$ 扫描

X 射线在薄膜表面的反射率采用高分辨率的飞利浦 X-Pert 反射仪进行测量。整个装置的一级光学系统包括一个索勒(Soller)光栅(40 mrad)和抗散射光栅(0.55 mrad),二级光学系统包括准直仪(0.15 mm)、反射光栅和探测器前的平板碳单色仪。系统阳极采用 Cu 靶 Ka ( $\lambda=1.5418$  nm)射线源,经过单色器过滤后获得单一的 X 射线束。入射束和反射束再通过宽为 0.05 mm,高为 2 mm 光栅进行校直,并利用闪烁计数器测量反射束的强度值。对于每一个试样利用  $\theta-2\theta$  扫描实验分别进行镜面反射和非镜面反射测量,其中测量面反射时试样角作位移量为  $0.1^\circ$  的偏移。 $\theta$  角扫描的范围是  $0 \sim 2.5^\circ$ ,步长选定为  $0.005^\circ$ 。为了消除前向漫反射的影响,测量的镜面反射需要减去非镜面反射量来获得纯一的镜面反射曲线。

数据处理采用 Bede REFS-MERCURY 软件包。首先建立材料的结构模型,计算模拟反射曲线,然后将其与实验曲线进行拟合从而获得材料厚度、密度和粗糙度等参量数据。模拟采用菲涅耳方程的 Parrat 循环公式来计算入射光在多层材料上的反射波波幅,从而得到反射光的强度。拟合时,计算机调整模型的结构参量,同时利用遗传算法减小实验强度和模拟强度的对数偏差,直到模拟曲线和实验曲线处于一个最佳的拟合状态。

## 3 结果与讨论

### 3.1 基本理论

材料在 X 射线波长范围内的折射率可以表示为<sup>[9,10]</sup>

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (1)$$

其中

$$\delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2} \sum_j \frac{\rho_j}{M_j} (Z_j + f'_j), \quad (2)$$

$$\beta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_j \frac{\rho_j f''_j}{M_j}, \quad (3)$$

式中  $Z_j$  为原子序数,  $N_A$  为阿伏加德罗常量,  $f'_j$  为扩散修正系数,  $f''_j$  为吸收修正系数,  $M_j$  为摩尔质量,  $\rho_j$  为成分  $j$  的密度,  $r_0$  为经典电子半径,  $m$  为电子质量。

当一束 X 射线掠入射到两种介质(折射率分别为  $n_{l-1}, n_l$ ) 的界面时,菲涅耳反射率可以近似表示为<sup>[11~13]</sup>

$$r_{l-1,j} = (k_{l-1} - k_l) / (k_{l-1} + k_l), \quad (4)$$

$$\text{其中 } k_l = 2\pi \sqrt{\frac{\sin^2 \theta - 2(\delta_l + i\beta_l)}{\lambda}}, \quad (5)$$

代表 X 射线在第  $l$  层的垂直波矢。当 X 射线在薄膜表面发生全反射时,临界角为

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{N_A r_0}{\pi} \sum_j \frac{\rho_j}{M_j} (Z_j + f'_j)}, \quad (6)$$

对于无氢非晶金刚石膜,我们只考虑碳元素且有  $f'_c \approx 10^{-2}$ , 则

$$\theta_c = \lambda \sqrt{\frac{N_A r_0 \rho (Z_c + f'_c)}{\pi M_c}}, \quad (7)$$

$$\rho = \frac{2\pi^2 c^2 \epsilon_0}{3\lambda^2 N_A e^2} M_c m \theta_c^2, \quad (8)$$

当入射角超过临界角  $\theta_c$  时,反射曲线呈现周期干涉峰。膜厚  $d$  可以采用公式  $d = \lambda / (2\Delta\theta_r)$  计算得到,式中  $\Delta\theta_r$  为相邻波峰与波谷之间的角度差。

### 3.2 拟合分析

利用 X 射线反射仪测量薄膜密度可以分为三个步骤:获取数据、建立结构模型和曲线拟合。获取数据即在  $\theta-2\theta$  扫描模式下测定不同入射角时的 X 射线反射率;建立结构模型时先观察测量的反射曲线周期变化情况,确定初始模型的层数(一般开始选取少的层数),并将模拟曲线与实验曲线相比较,若两者相差较大,则增加层数重建模型,直到达到最佳拟合状态为止。图 1 给出了未加偏压条件下非晶金刚石膜的测量和拟合曲线(为了直观起见,两曲线沿纵向作了相对偏移,纵坐标为反射率的对数值)。在  $0 \sim 4000''$  范围内,反射强度随着入射角增加以五次

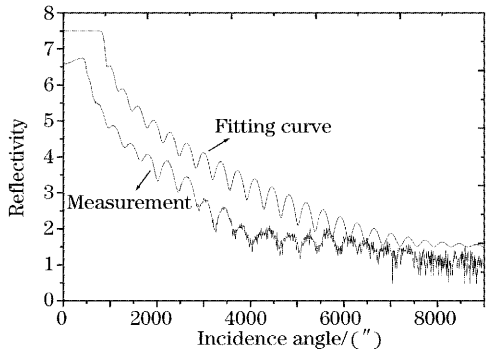


图 1 不加偏压时非晶金刚石膜的测量与拟合曲线  
Fig. 1 The measurement and fitting curves for ta-C film without substrate bias

幕的幅度比例持续下降。当入射角超过 4000''时, 由于背底强度的影响, 测量曲线和拟合曲线出现了明显偏差。反射强度的峰值除了决定于界面的粗糙度之外, 衬底与沉积膜的密度差也是一个重要的影

响因素, 而曲线的波动周期与非晶金刚石膜各膜层厚度直接相关。

图 2 分别给出了不同偏压条件下非晶金刚石膜的 X 射线反射曲线(纵坐标为反射率的对数值), 相应不同衬底偏压下非晶金刚石膜的拟合参量见表 1。模拟采用 Si~Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>~ta-C~a-C 四层结构模型, 衬底和非晶金刚石膜之间添加一个碳硅界面层是为了模拟碳离子轰击 Si 基板表面时所形成的过渡结构, 而在非晶金刚石膜表面加有一层密度稍小的 a-C 薄层主要是考虑到沉积后期薄膜表面没有后续碳离子的轰击而产生的致密化作用。当衬底加上一 2000 V 的高压时, 反射率曲线中波峰与波谷的距离变化均匀, 表明沉积的薄膜具有较好的均匀性。这可能主要是在高的偏压下, 高能粒子入射到衬底表面时, 对初期形成的 Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 层表面起到了轰击刻蚀的作用。

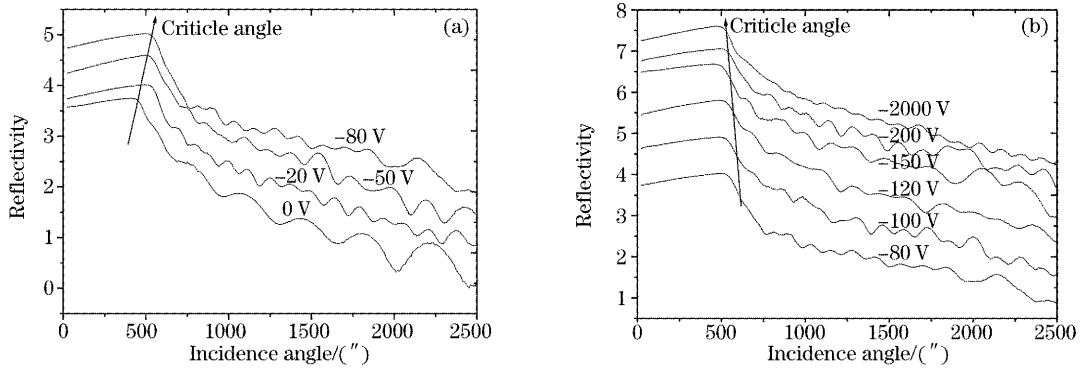


图 2 不同衬底偏压下非晶金刚石膜的 X 射线反射曲线。(a) 0~-80 V, (b) -80~-2000 V

Fig. 2 X-ray reflectivity curves for ta-C films deposited at different substrate bias. (a) 0~-80 V, (b) -80~-2000 V

由表 1 拟合得到的数据, 绘制密度随衬底偏压变化的曲线(如图 3)。从图中可以看出随着衬底负偏压的加大, 非晶金刚石膜的密度从一个较小值逐渐增大, 在 -80 V 时密度达到最大值 3.26 g/cm<sup>3</sup>, 随后又逐渐减小。对于整个密度变化曲线, 从图中

还可看出在负偏压低于 -80 V 时曲线斜率较大, 密度迅速增加, 而当负偏压高 -80 V 时曲线斜率较小, 密度变化比较缓慢。当衬底偏压加到 -2000 V 时, 密度减小到 2.63 g/cm<sup>3</sup>。根据 Lifshitz<sup>[14]</sup> 的次注入理论, 当碳离子入射到非晶碳膜表面时, 低能离子不能够渗入到薄膜内部而附着在表面。这些附着的碳离子将以最低能态即 sp<sup>2</sup> 杂化形式存在。当离子的能量超过门槛值 E<sub>p</sub> 时, 有一部分碳离子将会进入到表面以下的间隙位置使局部密度增加。注入原子周围的价键将随着新的密度而产生变形。注入原子的剩余能量通过“热钉”(Thermal spike)以声子的形式向周围扩散, 使密度松弛<sup>[15]</sup>。在本实验中, 由于试样的制备采用过滤阴极真空电弧沉积系统, 引弧产生的等离子体具有较高的初始能量, 当衬底不加偏压时就有相当碳离子注入到薄膜表面以内使周围原子产生变形, 随着衬底偏压的升高注入碳原子能量

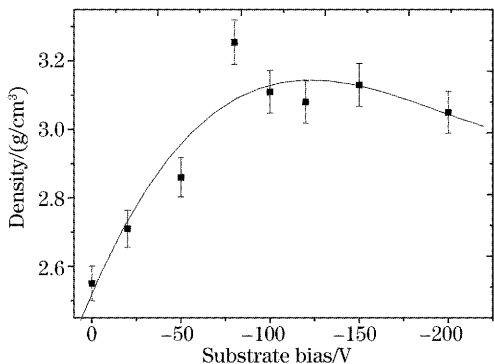


图 3 非晶金刚石膜密度随衬底偏压的变化

Fig. 3 Density versus substrate bias for ta-C films

的迅速增大而使周围区域产生屈服变形。随后的松弛过程使得非晶金刚石膜的密度逐渐降低。

表 1 不同偏压下非晶金刚石膜的粗糙度、密度以及厚度的拟合结果

Table 1 Roughness, density and thickness fitting results of ta-C films

Negative bias /V	0	20	50	80	100	120	150	200	2000
Surface roughness /nm	0.60	0.71	0.68	0.40	0.58	0.67	0.60	0.82	1.00
Density of a-C /( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.45	1.90	2.50	2.86	2.75	2.46	2.58	2.63	2.61
Thickness of a-C layer /nm	2.00	2.55	6.50	1.90	1.50	1.50	1.50	2.40	1.10
Roughness of ta-C layer /nm	6.5	2.45	6.00	1.20	1.00	2.50	2.30	2.50	1.50
Density of ta-C layer /( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.55	2.86	2.91	3.26	3.11	3.08	3.18	3.05	2.63
Thickness of ta-C layer /nm	41.8	68.7	80.2	66.9	65.3	62.3	86.3	64.2	119.2
Roughness of $\text{Si}_x\text{C}_y$ layer /nm	2.50	0.85	1.20	3.50	2.70	3.50	2.55	2.80	2.50
Density of $\text{Si}_x\text{C}_y$ layer /( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.90	2.52	2.54	2.56	2.58	2.62	2.61	2.54	2.47
Thickness of $\text{Si}_x\text{C}_y$ layer /nm	1.60	3.80	3.50	2.50	2.10	2.48	2.54	3.12	1.20
Density of Si substrate /( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33
Roughness of Si substrate /nm	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30

无氢非晶金刚石膜密度的大小还可以定性的反映薄膜中  $\text{sp}^3$  杂化能态的相对含量<sup>[16]</sup>。通常假定密度为  $3.5 \text{ g}/\text{cm}^3$  金刚石中含有 100% 的  $\text{sp}^3$  杂化能态,而密度为  $2.3 \text{ g}/\text{cm}^3$  的石墨中含有 100% 的  $\text{sp}^2$  杂化能态,设某一非晶金刚石膜中  $\text{sp}^3$  杂化能态的含量为  $x$ ,则

$$\rho = x \cdot \rho_{\text{diamond}} + (1-x)\rho_{\text{graphite}}, \quad (9)$$

$$\rho = (\rho - \rho_{\text{graphite}})/(\rho_{\text{diamond}} - \rho_{\text{graphite}}), \quad (10)$$

其中  $\rho$ ,  $\rho_{\text{diamond}}$  和  $\rho_{\text{graphite}}$  分别为非晶金刚石膜、金刚石以及石墨的密度。由此可得到非晶金刚石膜中  $\text{sp}^3$  杂化能态的含量随衬底偏压变化的曲线如图 4 所示。尽管图 4 中各点值与实际值相对偏小,但仍能反映薄膜中  $\text{sp}^3$  杂化能态的含量随沉积能量的变化关系。根据公式推算结果得出在  $-80 \text{ V}$  时,非晶金刚石膜中  $\text{sp}^3$  能态的含量最高可达 80% 以上。

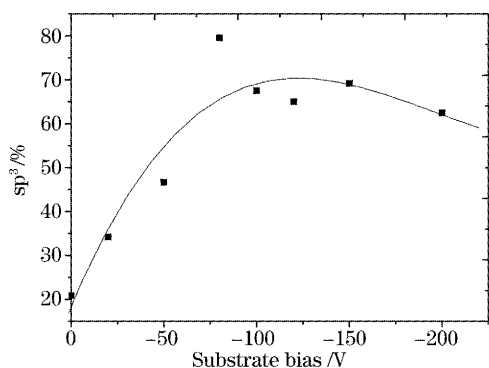


图 4 ta-C 膜中  $\text{sp}^3$  含量随衬底偏压的变化

Fig. 4  $\text{sp}^3$  content versus substrate bias for ta-C films

## 4 结 论

1) X 射线反射技术是用来探测浅层表面信息非常有效的方法,它可以确定非晶金刚石膜的密度、厚度以及粗糙度等重要参量。

2) 非晶金刚石膜密度在衬底偏压为  $-80 \text{ V}$  时存在最大值  $3.26 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,随着偏压的增大和减小,薄膜的密度都相应的下降。当衬底偏压加到  $-2000 \text{ V}$  时,密度减小到  $2.63 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,相对于密度的最大值变化较小。

3) 采用本文所用的过滤阴极真空电弧系统制备的非晶金刚石膜,  $\text{sp}^3$  杂化能态含量最高可达 80% 以上。

## 参 考 文 献

- Stephan Neuville. The enhancement of interconnected  $\text{sp}^3$  sites by chemical effects during ta-C film growth[J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2002, **11**(10): 1721~1730
- B. K. Tay, X. Shi, E. J. Liu *et al.*. Heat treatment of tetrahedral amorphous carbon films grown by filtered cathode vacuum-arc technique[J]. *Diamond Relat. Mater.*, 1999, **8**(7): 1328~1332
- Zhang G F, Zheng X. Optical transmittance of antireflective diamond-like coatings on ZnS substrates [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **82**(1~2): 110~113
- A. A. Ogwu, R. W. Lamerton, S. Morley *et al.*. Characterization of thermally annealed diamond like carbon (DLC) and silicon modified DLC films by Raman spectroscopy [J]. *Physica B*, 1999, **269**(3~4): 335~344
- Kingsuk Mukhopadhyay, Kalaga Murali Krishna, Maheshwar Sharon. A simple method and new source for getting diamond-like carbon film and polycrystalline diamond film[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1997, **49**(3): 252~257

- 6 E. C. Samano, G. Soto, A. Olivas *et al.*. DLC thin films characterized AES, XPS and EELS[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **202**(1~2): 1~7
- 7 W. I. Urruchi, M. Massi, H. S. Maciel *et al.*. Etching of DLC films using a low intensity oxygen plasma jet[J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2000, **9**(3~6): 685~688
- 8 Zhu Jiaqi, Wang Jinghe, Meng Songhe *et al.*. The micro structure and properties of tetrahedral amorphous carbon films deposited by filtered arc with accelerating at different energetic grades[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(4): 1150~1156 (in Chinese)  
朱嘉琦,王景贺,孟松鹤等. 不同能级加速过滤电弧沉积四面体非晶碳膜的结构和性能[J]. *物理学报*, 2004, **53**(4): 1150~1156
- 9 Feng Shimeng, Zhao Haiying, Huang Meizhen *et al.*. A method of calculating interfacial roughness of multilayers for soft X-ray[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(8): 980~983 (in Chinese)  
冯仕猛,赵海鹰,黄梅珍等. 一种软X射线多层膜界面粗糙度的计算方法[J]. *光学学报*, 2003, **23**(8): 980~983
- 10 Attwood D. T.. *Soft X-Ray and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications* [M]. Beijing: Science Press, 2003. 49~51 (in Chinese)  
Attwood D. T.. 软X射线与极紫外辐射的原理和应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 49~51
- 11 Shen Weidong, Liu Xu, Ye Hui *et al.*. A new method for determination of the optical constants and thickness of thin film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(7): 885~889 (in Chinese)  
沈伟东,刘旭,叶辉等. 确定薄膜厚度和光学常数的一种新方法[J]. *光学学报*, 2004, **24**(7): 885~889
- 12 Sun Kexu, Yi Rongqing, Huang Tianxuan *et al.*. Reflectivity calibration of soft X-ray planar mirror in the BSRF[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(3): 379~382 (in Chinese)  
孙可煦,易荣清,黄天喧等. 软X光平面镜反射率标定试验[J]. *光学学报*, 2002, **22**(3): 379~382
- 13 A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner *et al.*. Density, sp<sup>3</sup> fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by X-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy[J]. *Phys. Rev. (B)*, 2000, **62**(16): 11089~11103
- 14 Y. Lifthitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais. Sub-plantation model for film growth from hypothermal species: application to diamond[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**(11): 1290~1293
- 15 J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon[J]. *Mater. Sci. Engng.*, 2002, **R37**:129~281
- 16 Y. Huai, M. Chaker, J. N. Broughton *et al.*. Study of density in pulsed-laser deposited amorphous carbon films using X-ray reflectivity[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(7): 830~832