

引用格式: WU Man-yu, HUANG Shui-ping. Preparation of Zr-based Thin Film Metallic Glass and Determination of Its Optical Constant[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(10):1031001

吴曼玉, 黄水平. Zr基薄膜金属玻璃的制备及其光学常数测定[J]. 光子学报, 2020, 49(10):1031001

Zr基薄膜金属玻璃的制备及其光学常数测定

吴曼玉, 黄水平

(宁波大学物理科学与技术学院, 浙江 宁波 315211)

摘 要: 为获得薄膜金属玻璃在可见-近红外波段的光学常数, 采用真空磁控溅射技术在 Si 基底上制备 Zr 基(ZrCuNiAl(64.13:15.75:10.12:10%at))薄膜金属玻璃. 使用椭圆偏振光谱仪测量了样品在三个不同入射角的椭偏参数, 并用 Drude-Lorentz 双振子模型对测出的椭偏参数进行拟合, 得到薄膜在可见-近红外波段的光学常数与膜厚. 用掠入射 X 射线反射法进一步测量样品的膜厚以验证椭圆偏振光谱仪测量结果的可靠性. 结果表明, 两种方法测出的样品膜厚一致, Drude-Lorentz 双振子模型很好地描述了 Zr 基薄膜金属玻璃样品在可见-近红外波段的光学特性. 在可见-近红外波段, 样品在同一波长的椭偏参数 Ψ 和 Δ 随入射角增大而减小, 介电常数实部为负值且随波长增大而减小, 介电常数虚部为正值且随波长增大而增大; 样品折射率明显小于消光系数, 且折射率在 1 070 nm 处出现极大值, 消光系数则在 1 070 nm 附近出现拐点, 表明金属玻璃兼具一般金属和玻璃的光学性能. 本文研究结果对 Zr 基及其它薄膜金属玻璃光学特性的研究和测量具有一定指导作用.

关键词: Zr 基金属玻璃; 薄膜; 光学常数; 可见-近红外波段; 椭圆偏振法; Drude-Lorentz 双振子模型; 磁控溅射

中图分类号: O484.4+1; O741+.1

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20204910.1031001

Preparation of Zr-based Thin Film Metallic Glass and Determination of Its Optical Constant

WU Man-yu, HUANG Shui-ping

(School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: The aim of this paper is to obtain the optical constants of the thin film metallic glass in the visible and near-infrared region. Zr-based (ZrCuNiAl(64.13:15.75:10.12:10%at)) thin film metallic glass was prepared on Si substrate using vacuum magnetron sputtering technology at first, then the ellipsometric parameters of the sample at three different angles of incidence were measured by spectroscopic ellipsometry. The optical constants and thickness of the film in the visible and near-infrared region were obtained by fitting the measured ellipsometric parameters using the Drude-Lorentz two-oscillator model. Moreover, the thickness of the sample was also measured by grazing incidence X-ray reflection to verify the reliability of the measurement results of the ellipsometer. The results show that the thicknesses of the sample measured by the two methods are consistent. The Drude-Lorentz two-oscillator model can describe the optical properties of the Zr-based thin film metallic glass in the visible and near-infrared region well. In the visible and near-infrared region, both of Ψ and Δ decrease with increasing incident angle; the real parts of the dielectric constants are negative and decrease with increasing wavelength; the imaginary parts of the

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61675104)

第一作者: 吴曼玉(1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为薄膜光学. Email: wumanyu0103@163.com

导师(通讯作者): 黄水平(1965-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为薄膜光学和光电检测技术. Email: huangshuiping@nbu.edu.cn

收稿日期: 2020-04-17; 录用日期: 2020-07-22

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

dielectric constants are positive and increase with increasing wavelength. The refractive index of the sample is obviously smaller than the extinction coefficient. The refractive index has its maximum at 1 070 nm, and the extinction coefficient has an inflection point around 1 070 nm. It follows that thin film metallic glass has the optical properties of both general metal and glass. The investigated results of this paper will be helpful for the investigation and measurement of the optical properties of Zr-based and the other kinds of thin film metallic glass.

Key words: Zr-based metallic glass; Thin films; Optical constants; Visible and near-infrared region; Ellipsometry; Drude-lorentz two-oscillator model; Magnetron sputtering

OCIS Codes: 310.6860; 160.3900; 260.2130

0 引言

金属玻璃(Metallic Glass, MG)又称非晶(态)合金.与晶体材料相比,金属玻璃具有各向同性且内部没有位错、晶界等传统缺陷,因而兼有一般金属和玻璃的优异性能.薄膜金属玻璃(Thin Film Metallic Glass, TFMG)因具有良好的生物相容性、抗疲劳特性、高硬度和耐腐蚀等性能^[1-6],可应用于生物医学、医学器械、精密机械等诸多领域^[1,3,7].此外,薄膜金属玻璃还可用作热电组件的扩散阻隔层^[8].由于薄膜金属玻璃具有许多潜在的应用价值,国内外科研人员对薄膜金属玻璃的力学性能、电学性能、热学性能等进行了大量研究^[1,3,7-9].

常见的薄膜金属玻璃有Zr基、Ti基、Cu基、Fe基等多种类型^[1-9].其中,Zr基薄膜金属玻璃除具有良好的耐腐蚀性、抗菌性和阻隔性能外^[1-3,6-8],还能显著提高合金抗疲劳性能及生物医学植入物的使用寿命,降低癌细胞的粘附性^[1-3,6],并且其疏水性能也优于其它体系的薄膜金属玻璃^[2],因而被广泛研究.为满足实际应用对高性能Zr基薄膜金属玻璃的需求,对其开展光学性能研究十分必要.

椭圆偏振光谱法是一种无损测量样品光学常数和膜厚的方法.它能在不破坏膜层表面的情况下,通过测量光在两种介质界面上反射时的偏振状态变化,并选择合适的模型及参数拟合,得到薄膜的光学常数和膜层厚度^[10-12].掠入射X射线反射法(Grazing Incident X-ray reflection, GIXRR)也是常用的无损测试技术,通过对测量数据点进行拟合,可得到薄膜厚度、密度及界面粗糙度等多种信息,已广泛应用于薄膜材料测量领域^[16-18].

本文利用椭圆偏振光谱法测量磁控溅射镀制的Zr基(ZrCuNiAl(64.13:15.75:10.12:10%at))薄膜金属玻璃在可见-近红外波段的光学常数和膜厚,并进一步用掠入射X射线反射法测量薄膜厚度,以验证椭圆偏振光谱法的测试结果.本文工作对于特定光学性能薄膜金属玻璃的研究具有一定指导意义.

1 测量原理

以Zr基薄膜金属玻璃为研究对象,其结构如图1所示.其中,环境折射率为 n_1 ,膜层复折射率为 n_2 ,膜厚为 d ,衬底复折射率为 n_3 .

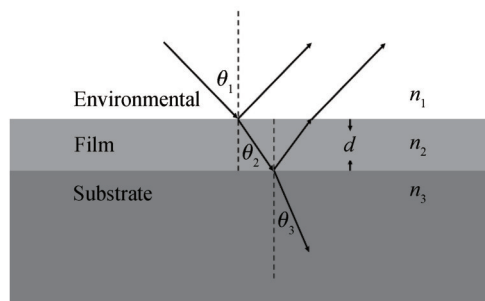


图1 单层膜系统对光的反射和透射

Fig.1 Reflection and transmission of single-layer film system

若光以角 θ_1 入射到薄膜表面,光在薄膜和基底中的折射角可由斯涅耳折射定律给出,即

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2 = n_3 \sin\theta_3 \quad (1)$$

根据菲涅尔公式,p光、s光在空气与薄膜界面的的振幅反射系数为

$$r_{1p} = \frac{n_2 \cos\theta_1 - n_1 \cos\theta_2}{n_2 \cos\theta_1 + n_1 \cos\theta_2} \quad (2)$$

$$r_{1s} = \frac{n_1 \cos\theta_1 - n_2 \cos\theta_2}{n_1 \cos\theta_1 + n_2 \cos\theta_2} \quad (3)$$

同理,在薄膜与基底界面的振幅反射系数为

$$r_{2p} = \frac{n_3 \cos\theta_2 - n_2 \cos\theta_3}{n_3 \cos\theta_2 + n_2 \cos\theta_3} \quad (4)$$

$$r_{2s} = \frac{n_2 \cos\theta_2 - n_3 \cos\theta_3}{n_2 \cos\theta_2 + n_3 \cos\theta_3} \quad (5)$$

合成反射波的复振幅反射系数为^[13]

$$R_p = \frac{r_{1p} + r_{2p} e^{-i2\delta}}{1 + r_{1p} r_{2p} e^{-i2\delta}} \quad (6)$$

$$R_s = \frac{r_{1s} + r_{2s} e^{-i2\delta}}{1 + r_{1s} r_{2s} e^{-i2\delta}} \quad (7)$$

式中, $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} dn_2 \cos\theta_2$ 为薄膜的位相厚度.

由椭圆参数 Ψ 和 Δ 的定义

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\Psi e^{i\Delta} = \rho(n_1, n_2, n_3, d, \theta_1, \lambda) \quad (8)$$

可知,椭圆参数 Ψ 和 Δ 均为薄膜复折射率 n_2 和膜厚 d 的函数,即椭圆参数 Ψ 和 Δ 中含有薄膜光学常数和膜厚的全部信息.反射式椭圆偏振光谱仪可测出样品在不同入射角时椭圆参数 Ψ 和 Δ 的色散曲线,若选择合适的色散模型对椭圆参数谱进行拟合,得到相关拟合参数后,可最终获得样品的光学常数和膜厚.

色散模型的选择,需考虑光与物质中的何种微观粒子发生相互作用.光与自由电子的相互作用通常用Drude模型来描述,光与束缚电子的相互作用通常用Lorentz振子模型或Cauchy色散公式来描述^[13].考虑到金属玻璃在性能上兼具金属和玻璃两方面的特征,测量中采用Drude-Lorentz双振子模型来描述薄膜金属玻璃的色散规律.

Lorentz振子模型认为,材料的介电常数 ϵ 可用一定数量的Lorentz振子之和近似表示^[14]

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{A_{mj}}{E_{nj}^2 - (\hbar\nu)^2 - iB_{vj}\hbar\nu} \quad (9)$$

式中, ϵ 为介电常数, ϵ_∞ 为高频介电常数, $\hbar\nu$ 为光子能量(单位eV), A_{mj} 为第 j 个振子的振幅, E_{nj} 为第 j 个振子的特征能量, B_{vj} 为第 j 个振子的能量展宽.当 E_{nj} 为0时,Lorentz模型即为Drude模型.

薄膜金属玻璃的色散用Drude-Lorentz双振子模型表示为

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_\infty - \frac{A_{m1}}{(\hbar\nu)^2 + iB_{r1}\hbar\nu} + \frac{A_{m2}}{E_{n2}^2 - (\hbar\nu)^2 - iB_{r2}\hbar\nu} \quad (10)$$

材料折射率 n (复折射率实部)和消光系数 k (复折射率虚部)与介电常数的关系为^[12]

$$n = \left[\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$k = \left[\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

由式(10)~(12)可得到金属玻璃折射率 n 和消光系数 k 含有拟合参数的色散公式.

2 样品制备

使用沈阳腾鳌真空技术有限公司生产的TA13-XD型高真空多功能磁控溅射镀膜设备在超光滑单晶(100)Si上镀制Zr基薄膜金属玻璃.靶材为ZrCuNiAl(64.13:15.75:10.12:10%at).溅射室本底真空度为 2.0×10^{-4} Pa,靶基距为80 mm,工作气体为高纯氩气(99.999%),溅射气压为0.25 Pa,气流量为16.5 sccm,溅射模式为恒功率直流溅射(60 W).镀膜前对靶材预溅射15 min以除去靶面杂质,镀膜时间为50 s.

图2为样品的X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)测试结果.从图2可以看出,样品无尖锐衍射峰,表明样品为非晶态^[2,6,8-9].

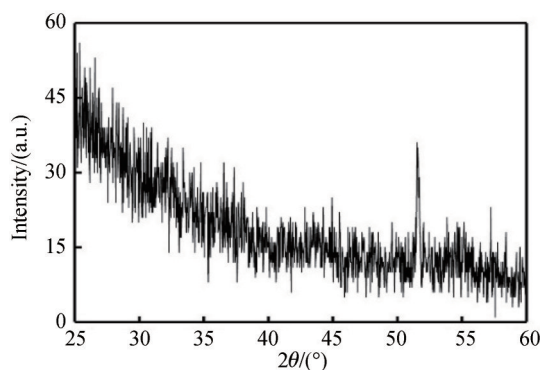


图2 Zr基薄膜金属玻璃的X射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of Zr-based thin film metallic glass

3 结果与讨论

3.1 椭圆偏振光谱仪测试

使用上海三科生产的SC630型全自动椭圆偏振光谱仪对Zr基薄膜金属玻璃样品进行椭偏参数测量.为确保实验数据和拟合数据的可靠性,采用多角度测试^[11,15],测试入射角分别为 45° 、 60° 、 75° .测试波长为380~1700 nm.使用配套分析软件对测出的椭偏参数 Ψ 和 Δ 进行拟合.

Zr基薄膜金属玻璃结构和性能上类似金属又有别于金属,理论上其色散规律可用Drude-Lorentz模型来描述^[12].拟合曲线和测量点的对比也表明,Drude-Lorentz模型适用于Zr基薄膜金属玻璃.对参数 ϵ_∞ 、 A_{m1} 、 A_{m2} 、 B_{r1} 、 B_{r2} 、 E_{n1} 、 E_{n2} 的初始值进行优化后,可得到椭偏参数的最佳拟合曲线.

图3和图4分别为样品椭偏参数 Ψ 和 Δ 的测量点和拟合曲线.由图3和图4可知,三个不同角度的拟合曲线与测量点均接近,拟合效果较好.从图3和图4中还可发现,在可见-近红外波段同一波长的 Ψ 和 Δ 均随着入射角的增大而明显减小.这表明入射角增大时,样品的p反射光对s反射光的相对振幅会明显衰减.同

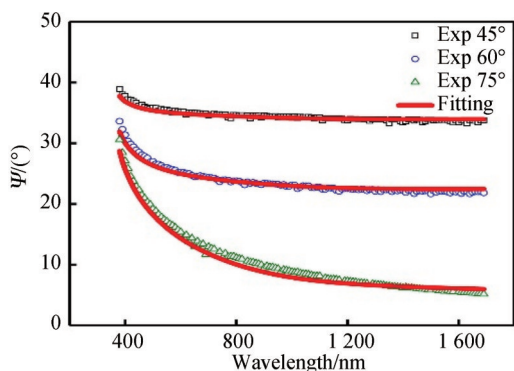


图3 Zr基薄膜金属玻璃椭偏参数 Ψ 的拟合结果

Fig. 3 Fitting results of the ellipsometric parameter Ψ of Zr-based thin film metallic glass

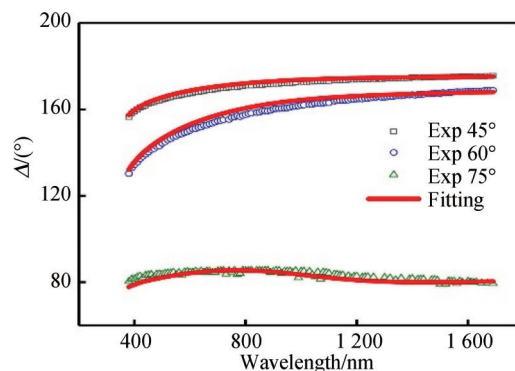


图4 Zr基薄膜金属玻璃椭偏参数 Δ 的拟合结果

Fig. 4 Fitting results of the ellipsometric parameter Δ of Zr-based thin film metallic glass

时,p反射光与s反射光的相移之差也会明显减小.这一特点与金属类吸收介质在入射角小于准布儒斯特角(主入射角)时的规律相同.这些结果表明,样品具有金属类材料的光学性能,且样品的准布儒斯特角大于75°.

表1为Zr基薄膜金属玻璃相关拟合参数和膜厚.根据表1中的拟合参数,由式(10)~(12)可得到样品的介电常数实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 、折射率 n 和消光系数 k 的色散曲线,如图5~6所示.

表1 Drude-Lorentz双振子色散模型拟合参数和膜厚

| ϵ_∞ | j | A_{mj}/eV | B_{mj}/eV | E_{mj}/eV | d/nm |
|-------------------|-----|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|
| 0.310 | 1 | 5.864 | 0.217 | 0 | 8.598 |
| | 2 | 9.065 | 1.809 | 1.506 | |

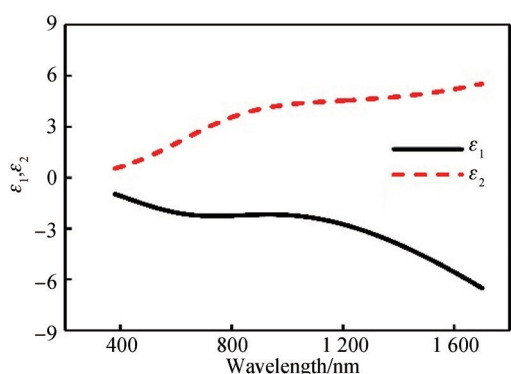


图5 Zr基薄膜金属玻璃介电常数实部(ϵ_1)和虚部(ϵ_2)色散曲线
Fig.5 Real part (ϵ_1) and imaginary part (ϵ_2) of the dielectric constant of Zr-based thin film metallic glass

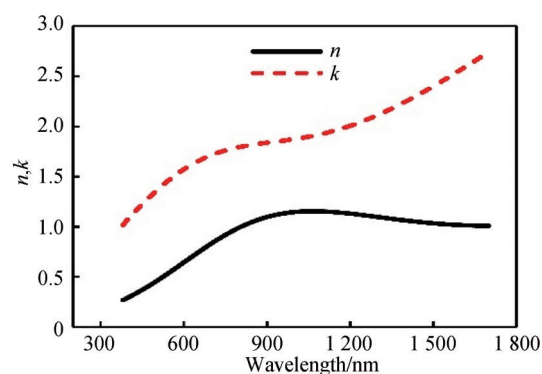


图6 Zr基薄膜金属玻璃折射率 n 与消光系数 k 曲线
Fig.6 Refractive index n and extinction coefficient k of Zr-based thin film metallic glass

由图5可知,在380~1700 nm波长范围, ϵ_1 的取值均为负数,且随波长增大整体呈递减趋势,而 ϵ_2 的取值则随波长增大整体呈增长趋势.介电常数的这种变化特点与金属反射区的色散规律基本相符^[13],说明该样品的等离子体共振波长小于380 nm,在紫外波段.

由图6可知,在380~1700 nm这一波长范围,样品折射率 n 较小,且消光系数 k 明显大于折射率 n ,这是金属反射区的典型特征^[13].一般情况下,在金属反射区,折射率、消光系数及其变化率(色散率)均随波长增大而增大.但从图6可以看出,样品折射率 n 随波长增大先增后减,在波长1070 nm处有极大值1.15.同时,消光系数 k 的变化率在波长1070 nm附近也出现拐点.这是因为,薄膜金属玻璃样品的色散不仅有金属反射区色散的贡献,还有玻璃类介质正常色散(折射率及其色散率随波长增加而减小)的贡献,样品色散所表现出的上述特点,正是金属反射区色散和介质正常色散共同作用的结果,这一结果与金属玻璃兼具一般金属和玻璃两种材料性能的特点是一致的.

3.2 掠入射X射线反射法测试

采用PANalytical公司生产的的X射线衍射仪对Zr基薄膜金属玻璃样品进行掠入射X射线反射测试.衍射仪使用的X射线为经单色器准直的Cu靶 $K\alpha$ 线,波长 $\lambda=0.154$ nm.图7为Zr基薄膜金属玻璃样品的掠入射X射线反射测试点和拟合曲线图,拟合得到膜层厚度为8.430 nm.通过掠入射X射线反射法拟合得到的膜层厚度与椭

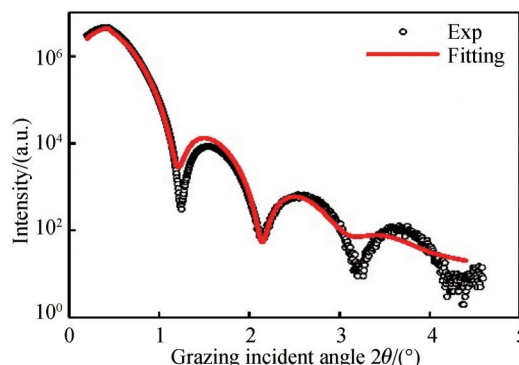


图7 Zr基薄膜金属玻璃GIXRR测试及拟合曲线
Fig.7 GIXRR measurement and fitting curves of Zr-based thin film metallic glass

偏仪的拟合结果非常接近,表明椭偏仪的测量结果是可信的.

4 结论

本文利用磁控溅射技术制备了Zr基薄膜金属玻璃样品(ZrCuNiAl(64.13:15.75:10.12:10%at)),对制备的Zr基薄膜金属玻璃样品的光学特性进行了研究.在对Zr基薄膜金属玻璃样品的椭偏参数进行测量的基础上,根据薄膜金属玻璃的性能特征,采用Drude-Lorentz双振子模型对样品三个不同角度的椭偏参数同时拟合,获得了样品的光学常数和膜厚.同时,用掠入射X射线反射法对样品的膜层厚度进行了测量,以验证椭圆偏振光谱仪测量结果的准确性.结果表明:Drude-Lorentz双振子模型能很好表征Zr基薄膜金属玻璃的色散规律;Zr基薄膜金属玻璃在光学性能上兼具金属和玻璃两种特征;在可见-近红外波段,Zr基薄膜金属玻璃的色散特性是金属的反射区色散和透明介质的正常色散共同作用的结果.本文对Zr基薄膜金属玻璃光学常数的测量结果,可为进一步研究Zr基及其它薄膜金属玻璃的光学特性提供一定的指导.

参考文献

- [1] YIU P, DIYATMIKA W, BONNINGHOFF N, *et al.* Thin film metallic glasses: Properties, applications and future[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, **127**(3): 030901.
- [2] DIYATMIKA W, YU Chia-chi, TANATSUGU Y, *et al.* Fibrinogen and albumin adsorption profiles on Ni-free Zr-based thin film metallic glass[J]. *Thin Solid Films*, 2019, **688**: 137382-137387.
- [3] CAI Chu-ning, ZHANG Cheng, SUN Ying-sui, *et al.* ZrCuFeAlAg thin film metallic glass for potential dental applications[J]. *Intermetallics*, 2017, **86**: 80-87.
- [4] CHI Chih-wen, DENG Yu-lun, LEE Jyh-wei, *et al.* Fracture resistance of dental nickel - titanium rotary instruments with novel surface treatment: Thin film metallic glass coating[J]. *Journal of the Formosan Medical Association*, 2017, **116**(5): 373-379.
- [5] OBEYDAVI A, REZAEIAN A, SHAFYEI A, *et al.* Prediction of amorphous phase formation by thermodynamic and kinetic analysis, a Fe-based thin film metallic glass deposited by direct current magnetron sputtering[J]. *Materials Research Express*, 2019, **6**(9): 096407.
- [6] CHANG Chia-hao, LI Chia-lin, YU Chia-chi, *et al.* Beneficial effects of thin film metallic glass coating in reducing adhesion of platelet and cancer cells: Clinical testing[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, **344**: 312-321.
- [7] ETIEMBLE A, DER L C, APREUTESEI M, *et al.* Innovative Zr-Cu-Ag thin film metallic glass deposited by magnetron PVD sputtering for antibacterial applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **707**: 155-161.
- [8] YU Chia-chi, WU Hsin-jay, AGNE M T, *et al.* Titanium-based thin film metallic glass as diffusion barrier layer for PbTe-based thermoelectric modules[J]. *APL Materials*, 2019, **7**(1): 013001.
- [9] WATANABE S, SAKURAI J, HATA S. Fabrication of Cu-Zr-Ti thick film metallic glass structure by double metal mask lift-off process[J]. *Microelectronic Engineering*, 2015, **135**: 45-51.
- [10] KANNEBOINA V, MADAKA R, AGARWAL P, *et al.* Spectroscopic ellipsometry studies on microstructure evolution of a-Si:H to nc-Si:H films by H₂ plasma exposure[J]. *Materials Today Communications*, 2018, **15**: 18-29.
- [11] AGHGONBAD M M, SEDGHI H. Influence of annealing temperature on optical properties of zinc oxide thin films analyzed by spectroscopic ellipsometry method[J]. *Chinese Journal of Physics*, 2018, **56**(5): 2129-2138.
- [12] JI Bei, HUANG Shui-ping, ZHOU Jun. Determination of optical constants and thickness of online low-E glass in visible-near infrared region by ellipsometry[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **44**(5): 189-193.
纪贝,黄水平,周骏.椭圆偏振法测定在线Low-E玻璃的可见-近红外光学常数与膜厚[J].光子学报,2014,**44**(5): 189-193.
- [13] 莫党.固体光学[M].北京:高等教育出版社,1996.
- [14] 沈学础.半导体光谱和光学性质[M].北京:科学出版社,2002.
- [15] BAILEY C G, PIANA G M, LAGOUDAKIS P G. High-energy optical transitions and optical constants of CH₃NH₃PbI₃ measured by spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**(47): 28795-28801.
- [16] ZAMESHIN A, MAKHOTKIN I A, YAKUNIN S N, *et al.* Reconstruction of interfaces of periodic multilayers from X-ray reflectivity using a free-form approach[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2016, **49**(4):1300-1307.
- [17] JIA Ya-bin, GAO Hui-fang, LI Xu, *et al.* The thickness measurement of ultrathin films from new high-*k* material HfO₂ by grazing incidence x-ray reflectivity[J]. *Materials Research Express*, 2016, **3**(6): 065015.
- [18] ABHARANA N, BISWAS A, SARKAR P, *et al.* Interface studies of Mo/Si multilayers with carbon diffusion barrier by grazing incidence extended X-ray absorption fine structure[J]. *Thin Solid Films*, 2019, **673**: 126-135.