

文章编号: 1672-8785(2011)08-0008-04

用低压反应离子镀技术制备的类金刚石薄膜及其表征

单兆会^{1,2} 高劲松¹ 王彤彤¹ 申振峰¹ 陈 红¹

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所中国科学院光学系统

先进制造技术重点实验室, 吉林长春 130033;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 以 Ar 气作为工作气体, CH₄ 作为反应气体, 利用低压反应离子镀 (RLVIP) 技术在 Ge 基底上成功制备出类金刚石 (DLC) 薄膜。通过拉曼光谱、Perking Elmer GX 型红外光谱仪和 Nano Indenter XP 型纳米压痕硬度测试计分别表征了类金刚石薄膜的微观结构、光学性能和机械性能。结果表明, 类金刚石薄膜 ($I_D/I_G=0.918$) 具有较高的 sp³ 键含量, 其硬度值达到 28.6 GPa, 弹性模量为 199.5 GPa; 单层膜系在 8 ~ 11.5 μm 波段的峰值透过率为 63.6%, 平均透过率为 62%。

关键词: 低压反应离子镀; 类金刚石薄膜; 拉曼光谱; 显微硬度

中图分类号: O484; TB43 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2011.08.002

Diamond-like Carbon Films Prepared by RLVIP Technique and Their Characteristics

SHAN Zhao-hui^{1,2}, GAO Jin-song¹, WANG Tong-tong¹, SHEN Zhen-feng¹, CHEN Hong¹

(1. Key Laboratory of Optical System Advanced Manufacturing Technology, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: When taking Ar gas as the working mixture and taking CH₄ as the reactive gas, diamond-like carbon (DLC) films are successfully prepared on Ge substrates by using the low voltage reactive ion plating (RLVIP) technology. The microstructures, optical properties and hardness of the prepared DLC films are characterized by means of Raman spectroscopy, infrared spectroscopy and nano-indentation test technology. The result shows that the prepared DLC films ($I_D/I_G=0.918$) have a higher sp³ content, a hardness up to 28.6 GPa and a elastic modulus of 199.5 GPa. The single layer film has a peak transparency of 63.6% and a mean transparency of 62% in the waveband from 8 μm to 11.5 μm.

Key words: RLVIP; DLC film; Raman spectroscopy; nano-hardness

收稿日期: 2011-06-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60478035)

作者简介: 单兆会 (1978-), 男, 山东滕州人, 博士研究生, 主要从事红外窗口材料增透与保护薄膜的研究。

E-mail: ssshui@sina.com

0 引言

随着航空航天技术的发展,在恶劣环境中使用的航天器红外窗口材料,既要有高的红外透过率,又要有较高的机械强度。传统的红外材料(如 ZnS、Si 和 Ge 等窗口材料)在机械性能方面已经不能满足要求,因此需要在窗口表面镀制增透膜和保护膜^[1]。

类金刚石(Diamond-like Carbon, DLC)薄膜是一种非晶态碳膜(碳原子主要由 sp^1 、 sp^2 和 sp^3 3 种组态组成),它具有很多与金刚石薄膜相似的特性,如红外区透明、硬度高、摩擦系数低、化学性能稳定、热膨胀系数小和耐热冲击等。用类金刚石薄膜作为红外光学系统窗口材料的增透膜和保护膜有着十分广泛的应用前景^[2]。

目前已有多种方法可以用来制备类金刚石薄膜,如物理汽相沉积法、等离子体化学汽相沉积法、液相电沉积法以及热解前驱体法等。但采用不同制备方法和工艺条件制备的类金刚石薄膜在结构和性能上存在很大差异^[3]。

通过低压反应离子镀(Reactive Low Voltage Ion Plating, RLVIP)技术可以使膜层变得致密牢固,并具有准确的化学计量比、较高的折射率和良好的厚度均匀性。此项技术已经广泛应用于超硬膜制备。利用低压反应离子镀技术可以在较低的温度下制备出膜厚均匀、致密的类金刚石薄膜。我们已利用该技术成功制备出性能优良的 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜^[4]。

1 实验

1.1 低压反应离子镀技术

低压反应离子镀技术是 20 世纪 80 年代发明的一种新型光学镀膜工艺。该技术的主要原理是,先将等离子源中的阴极灯丝加热,然后把惰性气体(Ar、Kr、Xe 等)通入离子源的等离子室中作为工作气体。被加热的阴极灯丝发射出电子。电子在等离子源阳极电压的作用下获得能量。等离子室内的惰性气体分子与具有一定能量的电子发生碰撞后产生电离,并和电子一起形成等离子体。然后等离子体在磁场的作用

下形成等离子束并从源出口喷射至真空室内。此时向真空室中通入反应气体(O_2 、 N_2 、 CH_4 等),同时给真空室中的蒸发坩埚施加阳极电压(作为低压反应离子镀的阳极),使其电位高于等离子源的阳极电位。当蒸发坩埚的阳极电压达到一定值时,通入真空室中的反应气体被击穿,等离子源的阴极和作为阳极的蒸发坩埚之间产生弧光放电,从而形成高离子流密度、低能量的等离子体流。被电离的反应气体在等离子体的作用下飞行、加速并最终沉积到基底上^[5]。

1.2 类金刚石薄膜的制备

实验采用北京仪器厂生产的 ZZSX-800 型箱式镀膜机,其内部配有 DDY-120/60 型低压反应离子镀等离子源;使用 INFICON 公司的 IC/5 石英晶体控制仪控制沉积速率和沉积厚度。采用 Ar 作为工作气体, CH_4 作为反应气体,双面抛光良好的单晶 Ge 片作为基底材料。先将基底放在乙醇和丙酮中用超声波清洗 30 min,再用 N_2 将其吹干,然后将其置入真空室,由拱形夹具盘悬浮固定。当真空室的真空度达到 $1.2 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-3}$ Pa 时,向等离子源中通入 Ar 气,并将 Ar 气流量控制在 20 mL/min。首先通过调节等离子源的聚焦电流、灯丝电流和弧源电压等使 Ar 气产生电离,然后引入反应气体 CH_4 ,调节离子源的工作参数以使反应气体发生弧光放电,并且将电流值稳定在 30 A。此时,真空室的真空度为 $7 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2}$ Pa 左右。实验控制参数如下:基底外所加偏压为 -100 V; CH_4 气体流量为 20 mL/min;沉积速率为 0.1 nm/s;沉积膜厚为 500 nm。图 1 为采用低压反应离子镀技术制备的 DLC 薄膜的示意图。

1.3 薄膜测试

采用 Renishaw 公司生产的 RM-1000 型激光拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试。其中,激光波长为 457.6 nm。利用 Perking Elmer GX 红外光谱仪测量 8 ~ 11.5 μm 波段的透过率光谱。此外,利用 Nano Indenter XP 型纳米压痕硬度测试计测量薄膜的硬度和弹性模量。

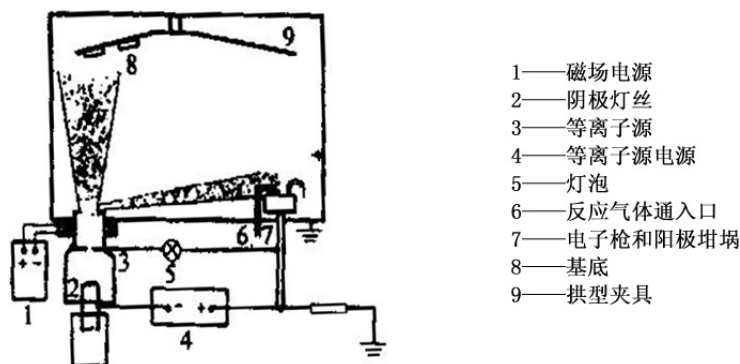


图1 采用 RLVIP 技术制备的 DLC 薄膜的示意图

2 结果与讨论

2.1 拉曼光谱分析

激光拉曼光谱是用于分析类金刚石薄膜的最直接有效的表征方法之一。典型类金刚石薄膜的拉曼光谱在 $1100 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 范围内存在一个很强的宽峰，同时在 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内存在一个弱肩峰。峰值在 $1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 的主峰和在 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 的肩峰分别对应于类金刚石薄膜的 G 峰和 D 峰。G 峰与晶体石墨光学上的 E_{2g} 区域相关联，D 峰与各种无序结构的 A_{1g} 区域相关联。研究表明，这两个峰的位置和相对强度可反映类金刚石膜中的不同成键结构。G 峰向低频方向移动，对应于变形的 sp^2 键和 sp^3 键的含量的增加。若 D 峰向低频方向移动，则对应于 sp^3 键含量的增加^[6]。另外有实验表明，类金刚石薄膜中的 sp^2 碳和 sp^3 碳的比例可以通过 D 峰和 G 峰的相对强度比 (I_D/I_G) 和 G 峰的位移来作定性估测。 I_D/I_G 值越小，表明薄膜中 sp^3 碳的含量越多，薄膜的硬度越大^[7]。图 2 所示为 DLC 薄膜的拉曼图谱及其高斯拟合曲线。表 1 列出了拉曼图谱的高斯拟合数据。

图 2 中的曲线 1 为 DLC 薄膜的拉曼光谱，它是由高波数段 1580 cm^{-1} 附近的一个宽峰和低波数段 1350 cm^{-1} 附近的一个肩峰组合而成的。曲线 2 为拉曼光谱的高斯拟合曲线。它拟合出 2 个峰，即中心为 1333.4 cm^{-1} 的 D 峰和中心为 1563.1 cm^{-1} 的 G 峰。相对于特征峰值来说，D

峰和 G 峰都向低频方向移动。具有这种拉曼特征峰的碳膜 sp^3 杂化碳原子的含量较高。通过对拉曼谱的 D 峰和 G 峰进行面积积分计算，可以得到对应的特征峰强度比值 I_D/I_G ，从而可定性地表示 sp^3 杂化碳原子的含量。 $I_D/I_G=0.918$ ，表明薄膜中金刚石成分的含量比较高^[8]。

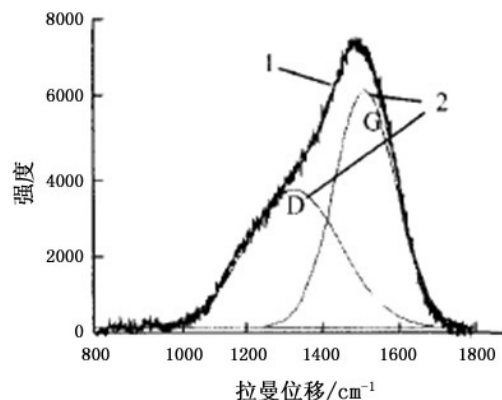


图2 DLC 薄膜的拉曼图谱及其高斯拟合曲线

表 1 拉曼谱拟合数据

拉曼谱拟合峰	面积	中心	宽度	高度	I_D/I_G
D 峰	1.12×10^6	1333.4	248.51	3668.2	0.918
G 峰	1.22×10^6	1563.1	155.35	6321.6	

2.2 光谱特性测试

红外光谱特性测试采用 Perking Elmer GX 红外光谱仪，其测量范围为 $8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 。图 3 所

示为制备的类金刚石薄膜的实测透射率光谱曲线。

图 3 中的曲线 a 为锗基底不镀膜时的透过率曲线。在 $\lambda=8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段, 其平均透过率约为 $T=46\%$ 。曲线 b 为单面沉积 DLC 薄膜的透过率曲线。在 $\lambda=8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段, 其峰值透过率 $T_0 \geq 63.6\%$ (接近理论极限值 64%), 平均透过率 $T \geq 62\%$ 。曲线 c 为双面沉积 DLC 薄膜的透过率曲线。在 $\lambda=8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段, 其峰值透过率 $T_0 \geq 88\%$, 平均透过率 $T \geq 85\%$ 。曲线 d 为外表面沉积 DLC 薄膜、内表面沉积多层宽带增透膜的透过率曲线。在 $\lambda=8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段, 其峰值透过率 $T_0 \geq 95\%$, 平均透过率 $T \geq 91\%$ 。由此可见, 采用 DLC 薄膜作为 Ge 基底的红外增透膜是可行的。

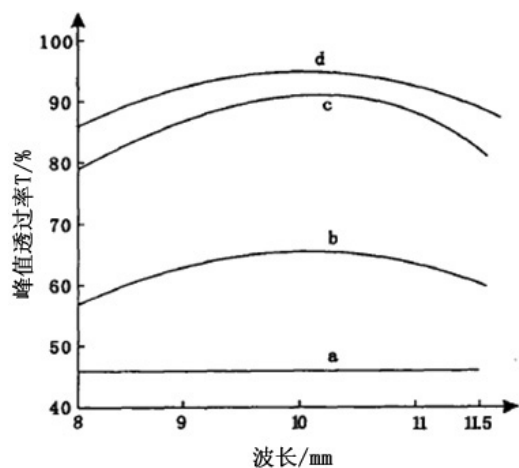


图 3 镀膜锗片的透过率曲线

2.3 DLC 薄膜的硬度测量

利用 Nano Indenter XP 型纳米压痕硬度测试计对 DLC 薄膜的硬度进行测量。测试结果如下: 硬度为 28.6 GPa , 弹性模量为 199.5 GPa ; 较高的薄膜硬度表面 DLC 薄膜含有较高的 sp^3 杂化碳原子^[9]。利用 RLVIP 技术制备的 DLC 薄膜具有远高于单晶锗的硬度, 因此能够起到保

护作用。将制备在 Ge 基底上的 DLC 增透保护膜放在浓度为 4% 的盐水中煮沸 1 h 并浸泡 8 h , 该薄膜没有发生龟裂和脱落现象。然后用胶带将薄膜连续粘贴 20 次, 该薄膜也没有脱落。

3 结论

利用低压反应离子镀膜技术在 Ge 基底上成功地沉积出了具有较高 sp^3 含量的 DLC 薄膜。所制备的 DLC 薄膜对红外窗口材料 Ge 具有增透和保护作用。在 $8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段, 多层膜系的峰值透过率达到 95% , 平均透过率达到 91% 。多层膜系的硬度达到 28.6 GPa , 弹性模量为 199.5 GPa , 而且膜层的牢固度很好。

参考文献

- [1] 朱嘉琦, 韩杰才, 胡超权, 等. 非晶金刚石与非晶碳化锗复合增透保护膜系的设计与实现 [J]. 红外与毫米波学报, 2006, 25(6): 451-454.
- [2] Robertson J. Diamond-like Amorphous Carbon [J]. Materials Science and Engineering R, 2002, 37(4-6): 129-281.
- [3] 常海波, 徐洮, 张治军, 等. 直流负偏压对类金刚石薄膜结构的影响 [J]. 化学研究, 2005, 16(1): 35-38.
- [4] 司磊, 曾明, 龙兴武. 低压反应离子镀的物理过程 [J]. 真空, 2003 (4): 23-25.
- [5] 王彤彤, 高劲松, 宋琦, 等. RLVIP 技术制备 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜的 X 射线光电子能谱 [J]. 光学精密工程, 2008, 16(4): 565-569.
- [6] 彭鸿雁, 赵立新. 类金刚石膜的制备、性能与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [7] 谢鹏, 汪建华, 王传新. 射频等离子体制备类金刚石薄膜及其表征 [J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(3): 60-63.
- [8] Shroder R E, Nemanich R J, Matsuki M, et al. Raman Scattering from sp^2 Carbon Clusters [J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 7169-7174.
- [9] 齐海成, 冯克成, 杨思译. 射频输入功率对类金刚石薄膜性能的影响 [J]. 表面技术, 2009, 38(3): 41-43.