

文章编号: 1001-9014(2006)03-0451-04

# 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

朱嘉琦<sup>1</sup>, 韩杰才<sup>1</sup>, 胡超权<sup>2</sup>, 郑伟涛<sup>2</sup>, 韩潇<sup>1</sup>, 孟松鹤<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 特种环境复合材料技术国防科技重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080;

2. 吉林大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 为了有效保护硫化锌等红外光学元件并提高其在工作波段的透过率, 根据薄膜光学原理进行增透设计, 从而获得膜系光学参数; 采用射频磁控溅射技术制备非晶碳化锗薄膜, 通过调整甲烷流速比调整薄膜的折射率, 根据流速比和沉积时间控制膜厚, 再用过滤阴极真空电弧技术制备非晶金刚石薄膜, 分别改变衬底偏压和沉积时间控制薄膜的折射率和膜厚. 利用光谱椭偏仪和台阶仪表征薄膜折射率和膜厚, 通过小角 X 射线反射和 X 射线光电子谱测试非晶金刚石薄膜的密度和非晶碳化锗薄膜中的锗含量, 使用纳米压痕仪和傅里叶红外透射谱仪确定薄膜的硬度和红外透过率. 试验表明, 非晶金刚石和非晶碳化锗薄膜的折射率分别与薄膜的密度和薄膜中的锗含量密切相关, 非晶金刚石与非晶碳化锗复合膜系是硫化锌等红外光学元件性能优异的增透保护膜.

**关键词:** 非晶金刚石; 非晶碳化锗; 增透保护膜; 光学性能

**中图分类号:** TB39 **文献标识码:** A

## DESIGN AND REALIZATION OF THE COMBINED AMORPHOUS DIAMOND AND AMORPHOUS GERMANIUM CARBIDE FILMS AS ANTIREFLECTIVE AND PROTECTIVE COATINGS

ZHU Jia-Qi<sup>1</sup>, HAN Jie-Cai<sup>1</sup>, HU Chao-Quan<sup>2</sup>,  
ZHENG Wei-Tao<sup>2</sup>, HAN Xiao<sup>1</sup>, MENG Song-He<sup>1</sup>

(1. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China;

2. Department of Materials Science, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:** The design of antireflection was taken by using the combined films of amorphous diamond ( $\alpha$ -D) and amorphous hydrogenated germanium carbide ( $\alpha$ -Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H) according to the fundamental theories of the optical interference coatings. The  $\alpha$ -Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films, of which refractive index was adjusted by changing the methane flow rate ratio and its thickness was determined by the flow rate ratio and deposition time, were deposited by radio-frequency sputtering technology. The  $\alpha$ -D films, of which refractive index was regulated by changing the substrate bias and its thickness was controlled by changing deposition time, were deposited by the filtered cathodic vacuum arc technology. The refractive index and film thickness were respectively measured by spectroscopic ellipsometry and surface profiler. The density of  $\alpha$ -D films was characterized by XRR and the Ge content was examined by XPS. The hardness and infrared transmittance of the films were respectively evaluated by nano-indenter and FTIR. It has been shown that the combined  $\alpha$ -D and  $\alpha$ -Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films, of which refractive index was respectively correlated with the density and the Ge content, can be used to fabricate excellent antireflective and protective coatings for ZnS optical elements.

**Key words:** amorphous diamond; amorphous germanium carbide; antireflective and protective coating; optical properties

### 引言

硫化锌(ZnS)因其优良红外光学性能而常被用作红外窗口和头罩材料,但是由于质地太软而难以

经受沙尘冲击和雨滴冲刷等恶劣环境<sup>[1]</sup>. 此外,硫化锌具有较高的折射率,其反射损失往往高达30%. 因此,必须在表面沉积增透保护膜. 非晶金刚石( $\alpha$ -D)具有极高的硬度、宽波段的红外透过性、以

收稿日期: 2005-12-27, 修回日期: 2006-03-20

Received date: 2005-12-27, revised date: 2006-03-20

基金项目: 国家“十五”预研(41312040401)和国家 863 计划新材料领域(2002AA305507)资助项目

作者简介: 朱嘉琦(1974-), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 副教授, 主要从事非晶金刚石等先进功能薄膜材料的研究与应用.

及光学性能可调等一系列卓越的性能,是一种优异的红外增透保护薄膜材料.实验表明,非晶金刚石薄膜能够显著地改善硫化锌基底的抗颗粒冲击性能<sup>[2]</sup>,并提高雨滴破坏临界速率(DTV)<sup>[3]</sup>.与氢化非晶碳(a-C:H)相比,非晶金刚石具有更好的热稳定性和更高的力学、光学和电学性能;与金刚石薄膜相比,非晶金刚石薄膜的结构和性能可调,表面光滑,并且能够在室温下进行大面积沉积,因而具有更高的实际应用价值<sup>[4]</sup>.但是非晶金刚石薄膜与硫化锌衬底之间的结合性较差<sup>[5]</sup>,而且其折射率调整范围有限<sup>[6]</sup>.红外透明的氢化非晶碳化锗(a-Ge<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H)不仅折射率的变化范围宽,而且与非晶金刚石薄膜和硫化锌衬底都能形成良好的结合,可以作为中间层材料<sup>[7]</sup>.本文目的就是要为硫化锌等红外光学元件设计并制备非晶金刚石与非晶碳化锗复合增透保护膜系.

## 1 实验

非晶金刚石和非晶碳化锗薄膜分别采用过滤阴极真空电弧技术和射频磁控溅射技术进行制备<sup>[6,7]</sup>.薄膜光学参数和机械性能分别由可变角光谱偏振仪和纳米压入仪获得,膜厚由校准的KLA-Tencor P15 表面轮廓仪测试.非晶金刚石薄膜的密度用 Philip X-Pert 高分辨小角 X 射线反射仪表征,射线源由 Cu 靶激发并经单色器过滤,波长为 1.5418 nm.锗含量用英国 VG 公司的 ESCALAB MKII X 射线光电子谱仪确定,红外透过率用 BRUKE IFS66V 傅里叶红外透射谱仪测量.

## 2 膜系设计

根据薄膜光学原理<sup>[8]</sup>,则整个膜系的反射率为:

$$R = \left( \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right) \left( \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^*$$

如果忽略消光系数的影响,红外增透膜系设计的目的是要在各膜层所允许的折射率和厚度范围内,找出在某个波段范围内平均透过率为极大值的膜系结构.为了提高设计效率,有必要利用计算机进行自动设计,为此选用了面积型评价函数:

$$A = \sum \omega_\lambda |R(\lambda) - RD(\lambda)|$$

其几何意义是反射率曲线与目标反射率( $RD(\lambda)$ )曲线之间在指定波段上的面积.从物理意义上看,它从能量的角度反映了所要求薄膜的实际反射率和目标反射率之间的偏差.但是由于评价函数的多峰性,

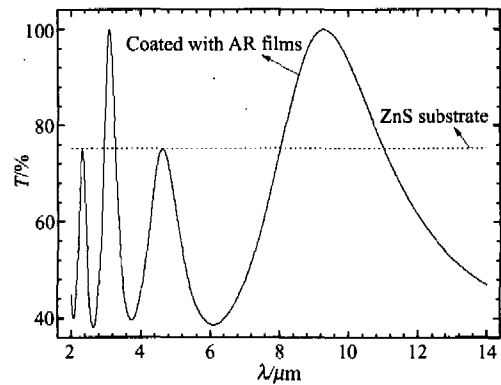


图1 ZnS 衬底的非晶金刚石/非晶碳化锗复合膜系的 8 ~ 11.5 μm 波段增透设计曲线

Fig.1 The scheme of antireflective design for ZnS substrate. The solid line means the transmittance of ZnS coated with AR films and the dotted line means the transmittance of uncoated ZnS

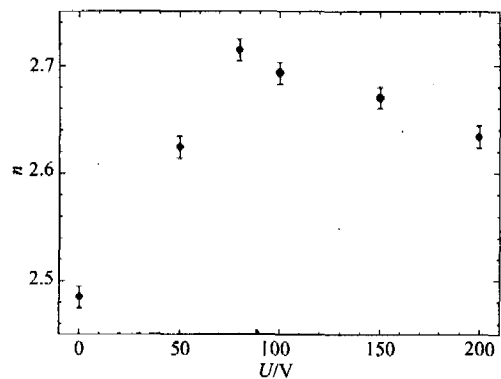


图2 非晶金刚石薄膜的折射率与衬底偏压之间的关系  
Fig.2 The refractive index of α-D films as a function of substrate bias. The data were derived from spectroscopic ellipsometry measurement at the wavelength of 514 nm

计算过程往往陷入局部极值.为此,采用遗传算法来克服这一难题,得到 8 ~ 11.5 μm 波段增透设计曲线(如图 1 所示).

## 3 结果与讨论

### 3.1 非晶金刚石的薄膜光学参数

薄膜的光学参数利用光谱偏振仪测试偏振参数,再通过数据拟合获得,测试和拟合原理参见文献<sup>[9,10]</sup>.如图 2 所示,非晶金刚石薄膜的折射率随着衬底偏压的增加先升高再下降,并且当衬底负偏压为 80 V 时取最大值.这个规律恰好与薄膜密度与衬底偏压之间的关系一致(如图 3 所示).以前的工作已经证实富 sp<sup>3</sup> 杂化形成的最优衬底负偏压是 80 V<sup>[11]</sup>,这时薄膜的密度也最高,如果偏离这个条件,sp<sup>3</sup> 杂化含量将下降.从定量的角度,折射率可以看

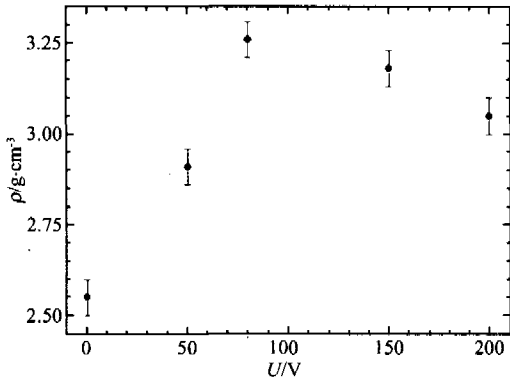


图3 非晶金刚石薄膜的密度与衬底偏压之间的关系  
Fig.3 The density of  $\alpha$ -D films as a function of substrate bias. The data were acquired using XRR technology

作是物质的“光学密度”，而且可以看成光在物质中传播时物质对光阻碍程度的度量。所以，如果非晶金刚石薄膜的平均原子密度越大，其折射率就越高。

我们知道，IIa型金刚石的密度为  $3.515 g/cm^3$ ，其折射率为  $2.42^{[12]}$ 。但是如图2所示，不同条件制备的非晶金刚石薄膜的折射率都高于金刚石晶体的折射率。这是因为折射率还与物质的极化状态有关。金刚石的每个原子与邻近的4个原子构成规则的正四面体并紧密堆垛成面心立方晶态排列，而非晶金刚石的平均结构类似于非晶硅或非晶锆，其局域结构却是以尺度为  $0.5 \sim 1.0 nm$  的中程有序排列为特征，其结构是在四配位的非晶网络中分布着断续的三配位  $\pi$  键链，键的取向和强度都将导致杂化轨道中电荷分布的差异，当光在非晶金刚石薄膜中传播时，将产生不同于金刚石的极化作用。显然，金刚石晶体的极化性弱于非晶金刚石。另一方面，薄膜中  $sp^3$  杂化遵照浅注入生长机制形成，试验证实薄膜中保留了极高的压应力，甚至可达  $10 GPa^{[13]}$ 。折射率还与应力有关，高的压应力可能增加折射率<sup>[14]</sup>。但是有关这方面的工作还有待进一步研究。

另外，在确定扫描波形条件下，非晶金刚石的沉积速率恒定，因此膜厚主要通过沉积时间进行控制。本文试验条件下，沉积速率为  $0.7 nm/s$ 。但是如果沉积速率过快，可能对薄膜结构和性能造成不利的影响。

### 3.2 非晶碳化锆的薄膜光学参数

采用射频磁控溅射技术制备非晶碳化锆，薄膜反应时充入纯氩和甲烷混合气体，工作气压为  $1.0 Pa$ ，固定射频功率和基底温度分别为  $150 W$  和  $200^\circ C$ 。因此，薄膜折射率主要由甲烷和氩气的流速

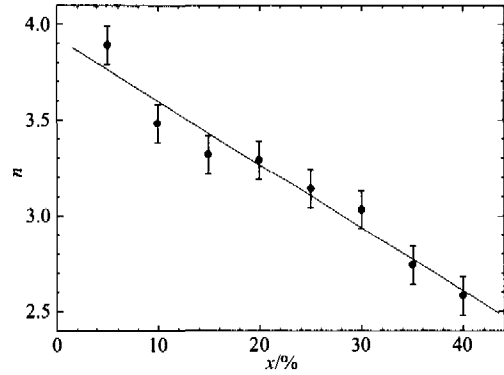


图4 非晶碳化锆薄膜折射率与甲烷流速比之间的关系  
Fig.4 The refractive index of  $\alpha$ - $Ge_{1-x}C_x:H$  films as a function of the CH4 flow rate ratio. The dotted line in the diagram is only used to guide the eyes

比确定。由图4可见，随着甲烷流速比的增加折射率单调下降。我们知道，折射率与光子在物质中的散射密切相关，那么原子量越大对光子的散射作用就越强，折射率就越大。实验表明，随着甲烷流速比的增加，薄膜中的锆含量明显下降<sup>[7]</sup>。这样，薄膜的折射率也随着非晶碳化锆薄膜中锆含量的降低而减小。

由于工作气压保持不变，所以氩气分压将随着甲烷流速比的升高而降低。锆主要由氩离子溅射，因而薄膜中锆含量将随着氩离子的减少而降低。同样，氩气分压较高时，氩离子将促进甲烷分解并传递给沉积薄膜的锆粒子更多的能量，从而表现为更高的沉积速率(如图5所示)。但是甲烷流速过低，沉积速率会因为反应气氛中缺乏前驱体而受到抑制。另外，甲烷流速比也不能过高，这样将会导致靶材表面覆盖碳膜而使锆难以溅射。

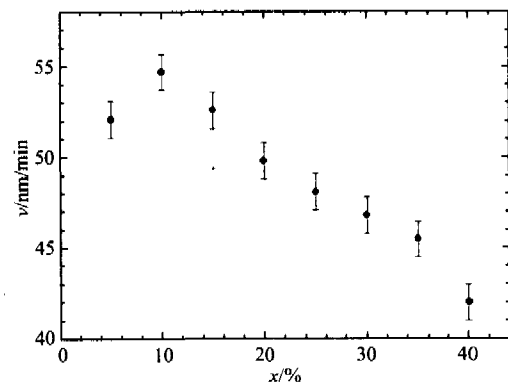


图5 非晶碳化锆薄膜的沉积速率与甲烷流速比之间的关系  
Fig.5 Deposition rate of  $\alpha$ - $Ge_{1-x}C_x:H$  films as a function of the CH4 flow rate ratio

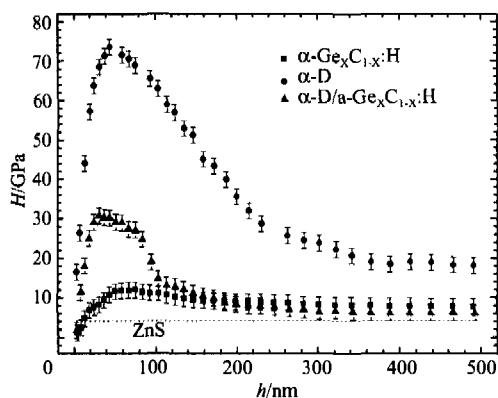
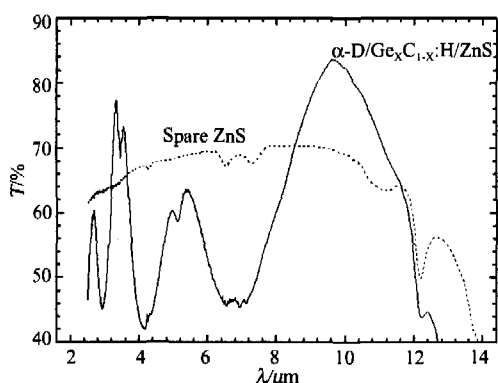


图6 薄膜的硬度曲线

Fig. 6 The hardness of  $\alpha$ -D films and  $\alpha$ - $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ :H films图7  $\alpha$ -D/ $\alpha$ - $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ :H 复合膜系的红外透过率曲线Fig. 7 The infrared transmittance for ZnS deposited with antireflective and protective coatings of the combination of  $\alpha$ -D and  $\alpha$ - $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ :H. The dotted line denotes the transmittance of spare ZnS substrate

**3.3 复合膜系的性能** 如图6所示,非晶金刚石薄膜的硬度远远高于非晶碳化锗,碳化锗薄膜难以单独胜任硫化锌光学元件抵抗恶劣环境的需要.符合光学设计的非晶金刚石与非晶碳化锗复合膜系在8~11.5  $\mu\text{m}$  波段获得了良好的增透效果(如图7所示),并展现了较高的硬度.按照 MIL-STD-810F 标准测试,该膜系具有良好的抗砂蚀雨蚀性能,并与硫化锌结合良好.

## 4 结论

非晶金刚石和非晶碳化锗复合膜系可以作为硫化锌等红外光学元件的增透保护膜.从薄膜光学原理出发,进行增透设计,并获得膜系光学参数.利用过滤阴极真空电弧技术制备非晶金刚石薄膜,分别改变衬底偏压和沉积时间控制薄膜的折射率和膜厚.采用射频磁控溅射技术制备非晶碳化锗,通过改

变甲烷流速比调整薄膜的折射率,根据流速比和沉积时间控制膜厚.

## REFERENCES

- [1] Harris D C. *Infrared Window and Dome Materials* [M]. Bellingham, Washington USA: SPIE Optical Engineering Press, 1992. 94—98.
- [2] Davanloo F, Lee T J, Jander D R, et al. Adhesion and mechanical properties of amorphous diamond films prepared by a laser plasma discharge source [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(3):1446—1453.
- [3] Seward C R, Coad E J, Pickles C S J, et al. The rain erosion resistance of diamond and other window materials [J]. *SPIE* 1994, **2286**:285—300.
- [4] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, 2002, **37**:129—281.
- [5] Davanloo F, Park H, You J H, et al. Adhesion properties of amorphous diamond films deposited on ZnS substrate [J]. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 1995, **9**(6):681—694.
- [6] Zhu J Q, Han J C, Han X, et al. Optical properties of amorphous diamond films evaluated with nondestructive spectroscopic ellipsometry [J]. *Opt. Mater.*, 2006, **28**(5):473—479.
- [7] Hu C Q, Zheng W T, Zheng B, et al. Chemical bonding of  $\alpha$ - $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ :H films grown by RF reactive sputtering [J]. *Vacuum*, 2004, **77**:63—68.
- [8] TANG Jin-Fa, ZHENG Quan. *Applied Film Optics* [M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press (唐晋发, 郑权. 应用薄膜光学. 上海:上海科学技术出版社), 1984: 39—81; 365—388.
- [9] Li Fang, WANG Jie, WANG Dan-Yang, et al. Measurement of the electric-optic index of thin films by using modulated ellipsometry [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李芳, 王杰, 王丹阳, 等. 利用调制式椭圆偏振仪测量薄膜电光参数. 红外与毫米波学报), 2005, **24**(1):31—33.
- [10] HU Zhi-Gao, LAI Zhen-Quan, HUANG ZHI-MING, et al. Optical properties of PZT amorphous thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (胡志高, 赖珍荃, 黄志明. 磁控溅射法制备的PZT非晶薄膜光学性质研究. 红外与毫米波学报), 2004, **23**(3):181—184.
- [11] ZHU Jia-Qi, WANG JING-HE, MENG Song-He, et al. The microstructure and properties of tetrahedral amorphous carbon films deposited by filtered arc with accelerating at different energetic grades [J]. *Acta. Phys. Sin.*, (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. 物理学报), 2004, **53**(4):1150—1156.
- [12] Tropf W J, Harris T J, Thomas M E. *Optical Materials: Visible and Infrared* [M]. In Waynant RW and Ediger MN. Editor. *Electro-Optics Handbook* (2nd Edition). Columbus: McGraw-Hill Press, 2000: 11. 29.
- [13] McKenzie D R, Muller D, Pailthorpe B A. Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**(6):773—776.
- [14] Veerasamy V S, Amaratunga G A J, Milne W I, et al. Optical electronic properties of amorphous diamond [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 1993, **2**:782—787.