

# 类金刚石薄膜的结构和光学特性研究

毛友德 刘声雷

(合肥工业大学应用物理系, 合肥 230009)

杨国伟

(航空航天部第014中心, 洛阳 471009)

**提要** 本文用 PCVD 方法在 Si、Ge、玻璃等基片上制备出品质较好的类金刚石薄膜, 用 Raman 光谱和红外吸收谱等研究了制备膜的结构, 并且研究了膜的光吸收和在 Si、Ge 等基片上的红外增透作用。

**关键词** PCVD, DLC, 光学特性

## Study of structure and optical properties of diamondlike carbon films

MAO Youde, LIU Shenglei

(Department of Applied Physics, Hefei University, Hefei 230009)

YANG Guowei

(Ministry of Aerospace, Luoyang, 471009)

**Abstract** DLC films have been fabricated by means of PCVD on various substrats. The structure of DLC films have been investigated by Raman spectra and IR spectra, and their optical absorbtance and IR transmittance have also been measured and discussed.

**Key words** PCVD, DLC, optical properties

## 1 引言

类金刚石薄膜即 DLC(Diamondlike Carbon)膜是近年来引起人们广泛重视的一种新的功能薄膜材料, 具有一系列类似于金刚石的特性如高硬度、高绝缘、耐酸碱腐蚀、红外光区透明等。这些独特而优异的性能使其可以成为一种优良的红外光学材料, 如作为红外器件的抗反射膜和保护膜<sup>[1]</sup>。

目前已经有许多制备 DLC 膜的方法, 大致可分为两类: 物理气相淀积(PVD), 如溅射和离子束淀积等; 化学气相淀积(CVD), 如高频等离子体 CVD, 激光 CVD 等<sup>[2~5]</sup>。

本文采用低频(50 Hz)辉光放电等离子体化学气相淀积(PCVD)法在 Si、Ge、玻璃等基片上制备出品质较好的 DLC 膜, 研究了它的结构和光学特性。

## 2 DLC 膜的制备及其结构分析

本文采用通常的平板电极式 PCVD 装置淀积 DLC 膜,极板直径为  $\phi 100$  mm,两极板之间距离为 30~60 mm 可调。碳氢源选用分子量大的甲苯,因其具有高的膜淀积速率,膜中的本征应力也较低。进入反应室的碳氢源压强由针形阀进行调节。基片材料为 Si、Ge 片和玻璃。本实验利用 50 Hz 低频电源作为辉光放电等离子体功率源,既不需要阻抗匹配,也没有高频电源引起的高频辐射。

实验表明输入功率(放电电压和放电电流密度)、反应气体(碳氢源)压强和基片温度是影响 DLC 膜特性的最主要的工艺参量,只有在一定的工艺参量范围内才能得到结构致密、与基片粘附性好、具有类金刚石结构和特性的非晶态硬碳膜。本实验的工艺参量:放电电压为 500~700 V,放电电流密度为 0.05~0.1 mA/cm<sup>2</sup>,反应气体压强为 25~65 Pa,基片温度为室温,在 Ge、Si 等基片上的淀积速率为 0.4~0.6 nm/s。在此工艺条件下制备的 DLC 膜致密光滑,与基片粘附良好,莫氏硬度达到 7 以上。

图 1 是淀积在抛光 Si 片上的 DLC 膜的 Raman 谱。由图 1 可以看到在 1542 cm<sup>-1</sup> 附近有一宽峰,且在 1274 cm<sup>-1</sup> 附近有一个“肩”。这一结果与其他作者的报道基本一致,是 DLC 膜的典型的 Raman 谱<sup>[6,7]</sup>。一般认为 1542 cm<sup>-1</sup> 附近的宽 Raman 峰来源于类石墨结构的 sp<sup>2</sup> 键,而 1274 cm<sup>-1</sup> 附近的宽 Raman 峰则来源于类金刚石结构的 sp<sup>3</sup> 键。由于 Raman 谱对 sp<sup>2</sup> 键的灵敏度比对 sp<sup>3</sup> 键高 55 倍以上,所以制备的 DLC 膜中实际上是以 sp<sup>3</sup> 键组态为主。

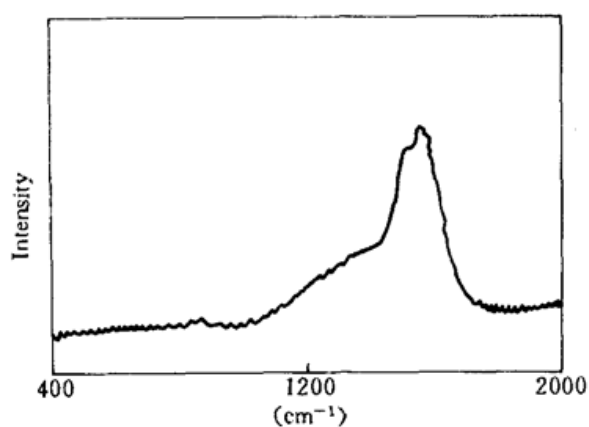


Fig. 1 Raman spectrum of DLC films



Fig. 2 IR absorption spectrum of DLC films

图 2 是淀积在双面抛光的 Si 片上的 DLC 膜的红外吸收谱。可以看到在 2920 cm<sup>-1</sup> 附近有 4 个明显的碳—氢键伸展振动吸收峰,其中三个在 2850~2975 cm<sup>-1</sup> 范围内,它们都对应于 sp<sup>3</sup> 碳—氢键,分别为 2850 cm<sup>-1</sup> (sp<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>, 对称), 2920 cm<sup>-1</sup> (sp<sup>3</sup> CH), 2975 cm<sup>-1</sup> (sp<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>, 反对称), 另一个为 3025 cm<sup>-1</sup> (sp<sup>2</sup> CH<sub>2</sub>, 烯烃)。由于位于 3025 cm<sup>-1</sup> 处的 sp<sup>2</sup> 键伸展振动吸收峰比 2920 cm<sup>-1</sup> 附近的 sp<sup>3</sup> 键吸收带弱得多,而且未观察到位于 3300 cm<sup>-1</sup> 附近的 sp<sup>1</sup> 键振动吸收峰,这些都表明所淀积的 DLC 膜中 sp<sup>3</sup> 键是主要的成键组态。

此外 X 射线分析表明在所述工艺条件下制备的 DLC 膜,没有发现 X 射线的衍射峰,即膜具有非晶态结构。但是在更高的放电电压和更低的压强下长时间淀积的膜,在  $2\theta = 26.5^\circ$  处将出现一个石墨的衍射峰,同时其 Raman 谱上也在 1350 cm<sup>-1</sup> 附近出现一个宽峰,表明膜中已出现结晶不良的石墨<sup>[8]</sup>。

## 3 DLC 膜的光学特性

利用紫外—可见分光光度计,在波长为 200~900 nm 范围内测量了淀积在玻璃上的厚度约 300 nm 的 DLC 膜的光吸收谱,如图 3 所示。可以看到在可见和长波紫外光区有较大的吸收,当波长为 300 nm 左右时,吸收达最大值,其吸收系数  $\alpha$  达  $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,而在短波紫外和红外区吸收却很小,是透明的。对于象 DLC 膜这样的非晶态材料,在光子能量  $h\nu$  较大时吸收系数  $\alpha$  和材料的光学带隙  $E_0$  满足如下的关系

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_0) \quad (1)$$

式中  $B$  为常数。由(1)式可求出所淀积的 DLC 膜的光学带隙约为 1.25 eV。此外测得的 DLC 膜的折射率  $n$  为 1.9~2.1。

由于 DLC 膜除了在  $3.4 \mu\text{m}$  附近有碳—氢键吸收外,在红外区是透明的,同时其折射率可调节至 2 左右,容易和 Ge、Si 的折射率相匹配,构成四分之一波长抗反射膜式增透膜,从而显示出明显的红外增透作用。图 4 和图 5 分别为双面淀积有 DLC 膜的 Si 片和 Ge 片的红外透过曲线。由图可见在 Si 片上生长 DLC 膜后透过率有较大的增加,是 DLC 膜增透作用的结果。

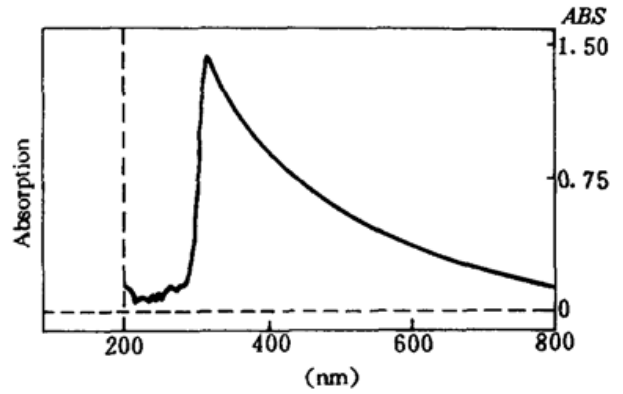


Fig. 3 Optical absorption spectrum of DLC films

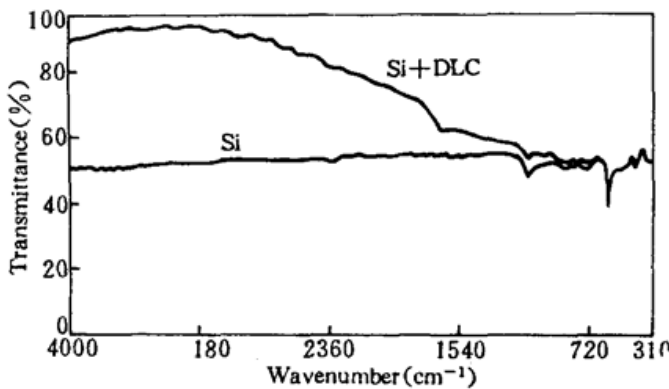


Fig. 4 IR transmission spectrum of Si wafer coated on both sides with DLC films

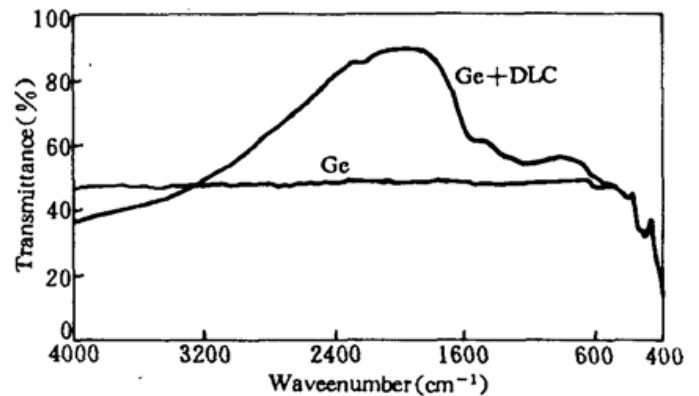


Fig. 5 IR transmission spectrum of Ge wafer coated on both sides with DLC films

## 参 考 文 献

- 1 Knut Enke, *Appl. Opt.*, **24**, 508(1985)
- 2 S. Aisenberg, R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, **42**, 2953(1971)
- 3 C. Weissmantel, *Thin Solid Films*, **92**, 55(1982)
- 4 B. A. Banks, S. K. Rutledge, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 807(1982)
- 5 A. Bubenzer *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **54**, 4590(1983)
- 6 C. Weissmantel *et al.*, *Thin Solid Films*, **63**, 315(1979)
- 7 K. Sinha *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(5), 3(Feb. 1992)
- 8 皆川秀纪 *et al.*, 表面科学(日), **9**(8), 11(1988)