

文章编号: 0258-7025(2007)07-0992-06

利用脉冲准分子激光在 ZnS 上沉积 类金刚石薄膜

白 婷, 叶景峰, 刘晶儒, 王 晟, 叶锡生, 王立君

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

摘要 利用氟化氪(KrF)脉冲准分子激光烧蚀沉积(PLD)技术,通过对激光等离子体的粒子成分以及空间分布的诊断,实现了等离子体成分的选择性沉积。在不降低光谱范围和透过率指标的前提下,解决了类金刚石(DLC)薄膜和硫化锌(ZnS)基底的牢固结合问题;通过改进基底平台的扫描方式,在激光烧蚀沉积工艺中沉积了 $\phi 80$ mm的大面积均匀类金刚石薄膜。制备的类金刚石/ZnS 镀膜样品,光谱范围为 $0.53\sim 12\ \mu\text{m}$,其中 $1.3\sim 11\ \mu\text{m}$ 波段透过率在70%以上,膜层均匀性优于95%,可耐受环境湿度95%~100%,工作温度 $-45\sim 85\ ^\circ\text{C}$,附着力达到国军标要求。研究表明,利用类金刚石薄膜可以明显提高 ZnS 材料的耐冲击、耐高温、耐辐射和抗沙粒、盐、雾和尘埃的磨损侵蚀等能力。

关键词 薄膜; 类金刚石薄膜; 脉冲准分子激光沉积

中图分类号 TN 249; O 484.1 **文献标识码** A

Pulsed Excimer Laser Deposited Diamond Like Carbon Film on ZnS with Wide-Spectral Transmission

BAI Ting, YE Jing-feng, LIU Jing-ru, Wang Sheng, YE Xi-sheng, WANG Li-jun

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an, Shaanxi 710024, China)

Abstract By KrF pulsed excimer laser deposition (PLD), the high quality diamond like carbon (DLC) films have been deposited on ZnS substrate to improve its environment reliability. The plasma excited by the laser is also analyzed. And the helpful particles in plasma are filtered and deposited. The adhesion strength of DLC film with ZnS substrates was improved without narrowing the spectral range and decreasing the transmission. The uniformity of films is improved to 95% in $\phi 80$ mm area by off-axis rotating-substrate method. The spectral range of DLC/ZnS sample is $0.53\sim 12\ \mu\text{m}$, especially the transmission is higher than 70% in the spectral range of $1.3\sim 11\ \mu\text{m}$, moisture-resistance is 95%~100%, and working temperature is $-45\sim 85\ ^\circ\text{C}$. The adhesion strength has achieved requirement of "General specification for optical coatings" (GJB2485-95). The research shows that the environment reliability of ZnS has been improved obviously by depositing DLC film.

Key words thin films; diamond like carbon film; pulsed excimer laser deposition

1 引 言

硫化锌(ZnS)是少数透射光谱可以涵盖可见至远红外波段的宽光谱红外窗口材料之一,但其力学和热学性能相对较差,难以抵御外界恶劣自然条件下的各种损伤,特别是大气中的游离沙尘和冰雹等固体粒子以及雨滴的冲击损伤^[1]。为了满足实际使

用的要求,通常需要在其表面沉积保护薄膜以改善窗口的环境可靠性。

在所有的宽波段保护薄膜中,金刚石和类金刚石(DLC)薄膜是最好的材料。金刚石薄膜对基底材料选择性强,制备工艺复杂、难度大,目前还难以广泛开展应用。类金刚石薄膜具有与金刚石薄膜类似

收稿日期:2006-06-05;收到修改稿日期:2007-02-17

基金项目:国家 863 计划(863-804)资助项目。

作者简介:白 婷(1974—),女,陕西西安人,助理研究员,硕士,主要从事准分子激光应用方面的研究工作。

E-mail:93baiting@163.com

的物理、化学、机械性能,即较高的硬度、耐冲击、耐辐射、耐腐蚀、从可见至远红外几乎全波段光学透明,并且具有纳米级的光滑光学表面。因此在现阶段更适合作为红外保护膜而得以推广应用^[2~4]。

类金刚石薄膜为非晶态结构,属于无定形碳,碳原子与另外一至四个碳原子以共价键结合,在空间形成的三维交叉碳原子环网络^[5],一般和具有金刚石结构的衬底材料结合力良好。而 ZnS 属多晶立方体结构,目前采用化学气相沉积(CVD)工艺在 ZnS 等基底上直接沉积结合力良好的类金刚石薄膜还存在困难。国内外同类研究中比较通用的方法是在二者之间添加其他材料的过渡层以改善其结合特性^[6,7],但是过渡层材料几乎都会对基底的光学透过性能产生不利的影响。本文利用等离子体的过滤选择技术,在不降低光谱范围和透过率的情况下,实现了类金刚石薄膜在多晶立方体材料上的直接牢固沉积。

2 实验装置

利用脉冲准分子激光烧蚀沉积(PLD)类金刚石薄膜的基本原理是,利用高功率的脉冲激光辐照石墨靶材使之蒸发并形成等离子体,等离子体沿靶面法线方向向前喷射在基片表面沉积成膜。该技术具有能在常温常压下淀积、蒸发粒子能量高(10~50 eV),沿衬底表面的扩散迁移剧烈,有利于形成过渡层、清洁无污染等优点^[8]。实验系统如图 1 所示,从激光器产生的激光束经焦距 400 mm 的透镜聚焦后进入真空镀膜靶室,以 45° 入射角辐照在旋转的靶材表面。真空室为 $\phi 40\text{ cm} \times 40\text{ cm}$ 的不锈钢容器,极限真空可达 $6 \times 10^{-5}\text{ Pa}$;衬底支架是程控 X-Y 二维平动旋转基片台,平动范围为 $\pm 40\text{ mm}$,并且可以绕其自身轴线旋转。激光器是德国 LAMBDA PHYSIK 公司生产的 COMPex102 型 KrF 准分子激光器,工作波长 248 nm,最大输出脉冲能量

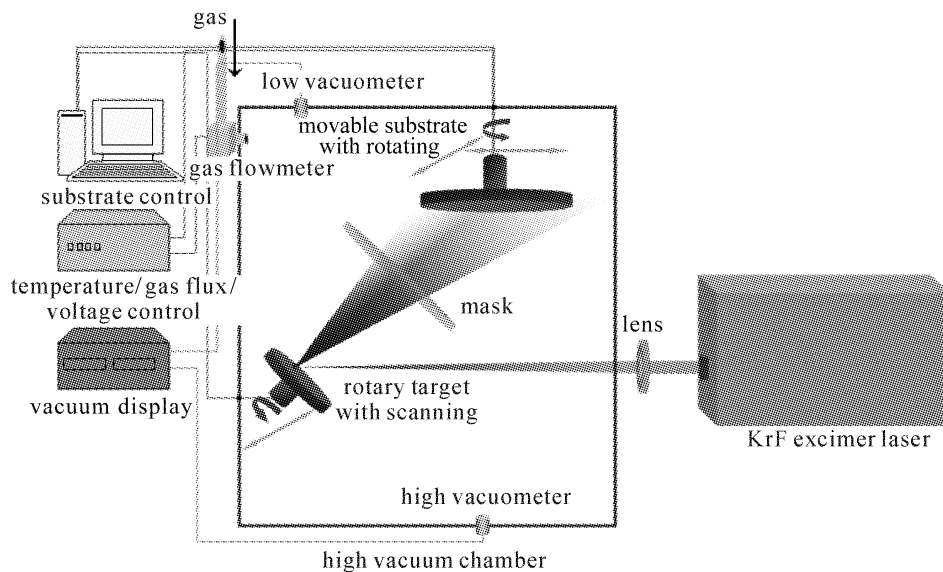


图 1 脉冲激光沉积薄膜实验系统

Fig. 1 Schematic diagram of PLD system

200 mJ,束散角 0.2 mrad,脉冲宽度 25 ns,重复频率最高 20 Hz。

3 实验

3.1 工艺条件

激光烧蚀沉积法沉积类金刚石薄膜的类金刚石性能与激光功率密度密切相关。一般地讲,在阈值以上激光功率密度越高,烧蚀石墨产生的等离子体平均能量就越高,沉积的薄膜类金刚石性能也越好。但激光功率密度的提高也同时会使石墨靶材蒸发时

大质量碳粒子团和石墨颗粒的增多,影响薄膜性能。因此,薄膜沉积要选择适当的激光功率密度,一方面提高等离子体的平均能量,另一方面又不会产生过多的大质量碳粒子团和石墨颗粒。针对 ZnS 衬底分别在 $4.8 \times 10^8 \sim 2 \times 10^9\text{ W/cm}^2$ 范围内的不同激光功率密度条件下进行了类金刚石薄膜沉积实验,并对所沉积的薄膜结构进行了分析对比。

材料的微观结构可用拉曼频移来表征,类金刚石薄膜的拉曼散射光谱一般由位于 1560 cm^{-1} 或 1580 cm^{-1} 的 G 峰和 $1350 \sim 1370\text{ cm}^{-1}$ 的伴峰 D 峰组成,以 G 峰为主,谱峰较宽。其中 G 峰对应于与

结晶石墨 E_{2g} 振动模式相联系的 G 线, D 峰大致对应于与石墨无序振动相联系的 D 线。图 2 是不同激光功率密度条件下样品拉曼散射谱的测试结果。在功率密度较低时虽然主峰已经出现, 但伴峰并不明显, 而在功率密度为 $9 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 左右时的拉曼峰最为理想。

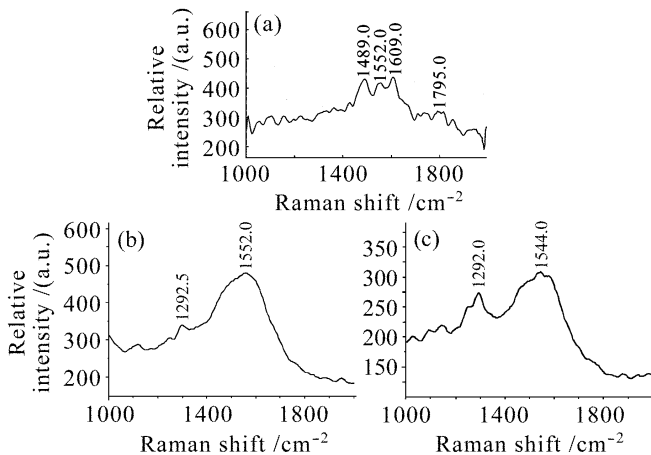


图 2 不同功率密度时的拉曼谱

(a) 功率密度 $6.5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$; (b) 功率密度 $9 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$;
(c) 功率密度 $2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$

Fig. 2 Raman spectra of DLC films deposited at different power intensities

(a) power density $6.5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$; (b) power density $9 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$; (c) power density $2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$

实验得到在 ZnS 基底材料上沉积类金刚石薄膜的激光功率密度阈值约 $6.5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$, 但最佳值 $9 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 左右。

同一激光功率密度下在距靶面不同距离处沉积的薄膜性质亦有所不同。激光等离子体平均离子能量随沉积距离增加基本不变, 而离子流的通量随距离增加近似按平方反比关系下降。但激光作用在靶材上时, 由于离化不彻底、冲击波反冲等作用使等离子体中含有大尺寸的微粒。这些大质量的粒子团和大颗粒不但影响后续薄膜的生长, 而且对薄膜质量造成较大威胁, 距离越近影响越明显。实验研究了 3.5~7 cm 不同沉积距离对膜层性能的影响, 通过不同沉积距离时的薄膜表面形貌的对比, 沉积距离选在 5 cm 左右。

研究了对整个等离子体区域附加 $0 \sim -700 \text{ V}$ 不同偏压以及对基底施加 $25 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 不同温度对薄膜沉积的影响。结果显示, 不同于其他镀膜工艺, 在激光烧蚀沉积制备类金刚石薄膜过程中, 偏压和加温对薄膜性能没有产生足够有利的影响。

3.2 等离子体成分的影响

激光烧蚀沉积法制备类金刚石薄膜的机制研究

表明, 激光等离子体粒子平均能量是决定薄膜结构性能的首要因素, 在一定的范围内, 粒子能量越高, 薄膜类金刚石性能越好。但是典型纳秒激光等离子体中不仅有含有 C, C^+ 等小质量粒子而且含有大量的大质量离子 C^+ , C^{2+} , C^{4+} , C^{16+} 以及原子团等, 真正对类金刚石结构有利的粒子成分是 C^+ , C 等小质量的高能碳粒子^[9]。

对应于激光焦平面上的能量分布(图 3), 在激光入射平均功率密度为 10^9 W/cm^2 左右时, 光斑中心峰值功率密度要高出平均值一个数量级, 达到 10^{10} W/cm^2 以上。这种中心区域瞬间极高的激光能量大大提高了小质量碳离子的离化率和平均能量。具有较高能量的这部分碳粒子进入生长表面层时, 使生长表面层和表面几层的许多原子同时激发, 产生集体效应形成以 sp^3 键为主的微结构。薄膜内部缺陷密度减少, 内应力降低, 形成牢固的过渡区。而大量低能量的碳粒子主要分布在等离子体周边的一定区域。这部分粒子以大质量、低离化度的离子团和原子团以及熔融石墨液滴为主, 其能量不足以激发基底表面形成有效的过渡区, 并且由于熔融液滴的影响而产生大量的结构缺陷。如果这种弱结合在膜层结构中超过一定比例, 那么在环境温度变化过程中结构断裂积累的效应就产生膜层起皮和脱落。

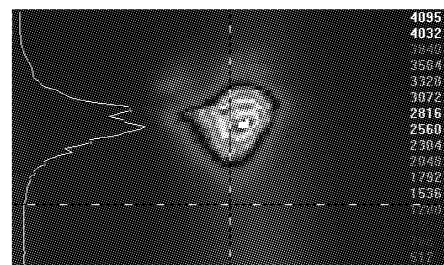


图 3 焦平面光强分布

Fig. 3 Laser intensity distribution on focal plane

根据焦平面激光能量分布规律, 并结合等离子体沉积的图像(图 4), 在距离烧蚀点 2 cm 处平行靶面方向添加一个与高能粒子区形状相符的过滤器, 阻挡大质量碳粒子团以及熔融液滴, 而中心高能离子化的小质量碳粒子可正常飞行。采用这种选择技术在 ZnS 基底上沉积了类金刚石薄膜, 并通过拉曼谱进一步对其结构成分进行了分析, 测试结果如图 5 所示。等离子体不加选择全部沉积的薄膜拉曼谱中 D 峰和 G 峰的位置分别在 1304 cm^{-1} 和 1588 cm^{-1} , 膜层表面出现起皮和脱落; 而选择小质量高能粒子沉积的薄膜的拉曼谱中主特征 G 峰更加突出且宽度变窄, 峰位也向小波数方向移动了 $20 \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ 。

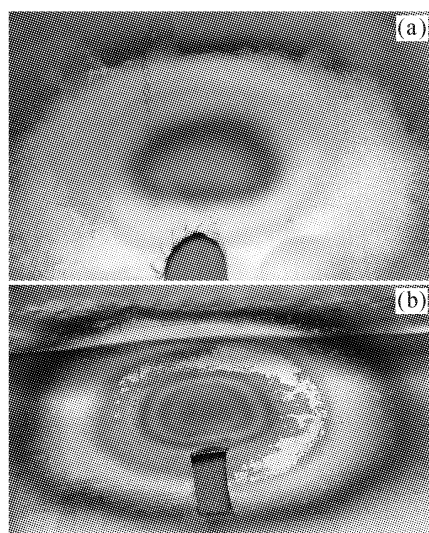


图 4 等离子体选择沉积图像
(a) 高能粒子沉积区; (b) 低能粒子沉积区
Fig. 4 Images of chosen plasma plume
(a) component of high energy particles;
(b) component of low energy particles

根据前期对纳秒激光和飞秒激光沉积类金刚石薄膜不同结构的研究结果^[10], 这些表明了类金刚石结构中 sp^3 键含量的增加。薄膜表面光滑无起皮现象, 根据 GJB2485-95《光学膜层通用规范》和 Q/

AF20087-2003《宽波段军用光学镀膜窗口规范》, 对其膜层附着力进行了检验(表 1)。

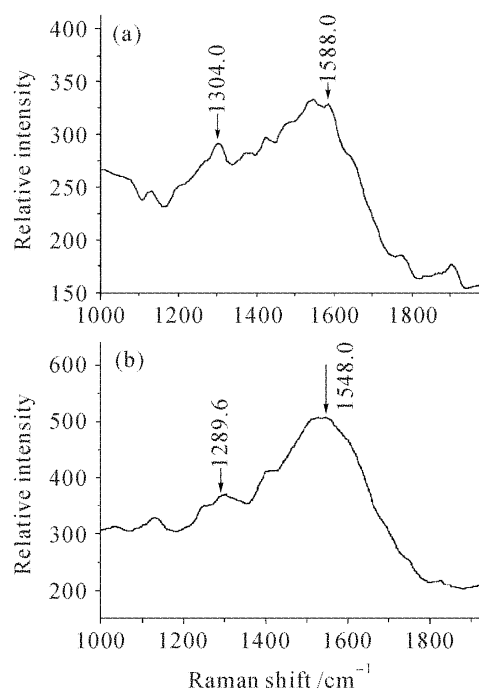


图 5 不同结构成分的拉曼谱
(a) 全部粒子沉积; (b) 选择粒子沉积

Fig. 5 Raman spectra of DLC film with different components

(a) deposition of all particles; (b) deposition of selective particles

表 1 类金刚石薄膜附着力检测

Table 1 Adhesive attraction testing of DLC film

Items	Test condition	Result
Damp resistance at high temperature	Temperature: 50 ± 2 °C, humidity: 95%~100%, keeping 24 h	Remain normal
Temperature shock resistance	Low temperature: -45 °C, keeping 2 h High temperature: 80 °C, keeping 2 h	Remain normal
Bonding power	Bonding power: peel off intensity not less than 2.74 N/cm within 2 cm width. Tear on same area for 10 times by adhesive tape	Remain normal
	Rub quality: rub back and forth for 100 times in 4.9 N press by degrease cloth	Remain normal
	Solubility resistance: room-temperature, dip in chloroethylene, acetone and absolute alcohol for 10 minutes separately	Remain normal
	Salt solubility: room-temperature, dip in 4.5% NaCl solution for 24 h	Remain normal
	Water solubility: room-temperature, dip in disstilled water for 24 h	Remain normal

3.3 激光镀膜的大面积均匀性

脉冲激光沉积法沉积薄膜时, 激光熔化物的绝热膨胀导致等离子体羽分布角度窄, 不利于大面积均匀成膜。通常采用基片平动扫描的方法实现具有一定均匀性的大尺寸薄膜的制备^[8]。图 6 为利用 M-2000 型椭圆偏振仪对基片平动方式得到的薄膜均匀性的测试结果。在 $\phi 51$ mm 范围内, 其均匀性为

88%, 效果不是非常理想。经过理论模拟以及实验探索, 开发了离轴基片旋转法, 并且通过该项技术得到了均匀性优于 95% 的大尺寸薄膜。

离轴基片旋转法是利用等离子体羽粒子含量自其轴线向外逐渐减少的规律, 通过偏置旋转的基片使其旋转轴偏离等离子体羽轴线, 从而得到大尺寸均匀薄膜的方式, 如图 7 所示。离轴基片旋转法实

验中需事先对靶和基片间距、基片离轴距离等实验参数进行设计计算。

在脉冲激光烧蚀靶材的过程中,蒸发粒子束空

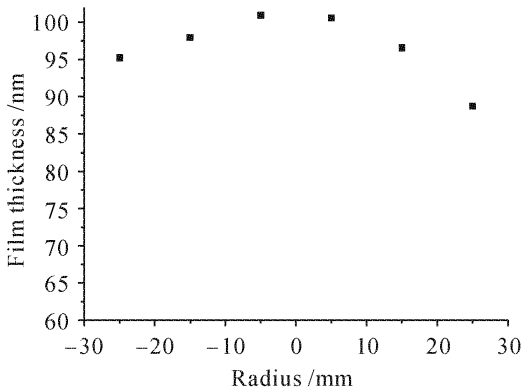


图 6 X-Y 二维平动法薄膜的均匀性

Fig. 6 Uniformity of film thickness by scanning on the X-Y plane

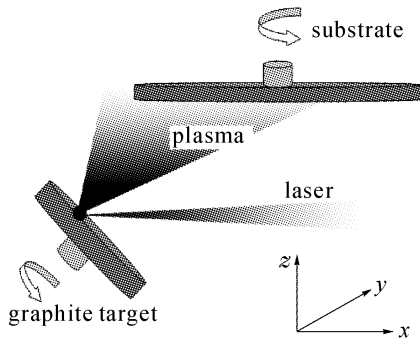


图 7 离轴基片旋转法示意图

Fig. 7 Demonstration of the off-axis rotating-substrate method

间分布服从余弦规律,即正比于 $\cos^n(\theta)$, 其中 θ 为相对于靶面外法线的夹角,经验的 n 取值为 $4 \sim 13^{[3]}$ 。若将旋转的基片台置于粒子束区域内,且使其中心位置偏离粒子束中心轴线距离,并适当调节基片与靶材之间的距离,使基片以一定的角速度旋转,则能够实现沉积薄膜在一定范围内的厚度均匀分布。

根据计算结果进行了离轴基片台旋转的镀膜实验,结果显示在 $\phi 80$ mm 范围内薄膜厚度相对均匀性达到 95% 以上(图 8)。

通过称重的方法,利用 AT201 型电子天平对基片平动旋转和离轴基片旋转法的薄膜沉积速率进行了比较,天平精确度 0.01 mg。测试结果如表 2 所示,离轴基片旋转法的沉积效率要比基片平动旋转法高出约 20%。

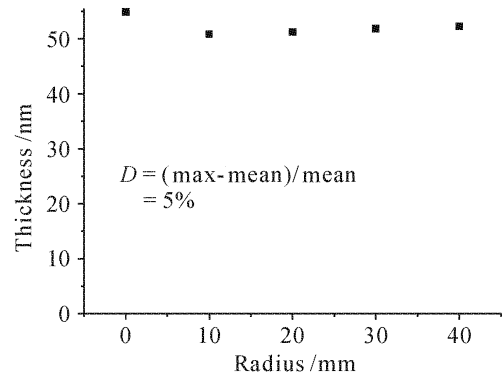


图 8 离轴基片台旋转法薄膜厚度的均匀性

Fig. 8 Uniformity of film thickness by off-axis rotating-substrate

表 2 不同实验方式沉积速率测量结果比较

Table 2 Contrast of deposition rates with different experiment methods

Mode	Experimental conditions	Thin film weight in same conditions /mg		
		ZnS substrate /g	DLC/ZnS /g	Film /mg
Move on plane	Laser energy: 114 mJ Laser facular area: 1.409 mm×0.332 mm	1.691196	1.691732	0.536
Off-axis rotate	Experiment time: 120 min Film area: $\phi 51$ mm	1.699392	1.700048	0.656

4 实验结果

类金刚石薄膜折射率关系着窗口光学透过率的高低,通过 M-2000 型椭圆偏振仪对薄膜样品的折射率进行了测量(图 9),红外波段约为 2.5。此外,ZnS 在所应用的范围内的色散并不是特别严重,折射值约为 2.3^[11],低于类金刚石薄膜的折射率。因此理论上,目前工艺下制备的类金刚石薄膜主要是

在不影响 ZnS 基底宽光谱高透过率的前提下,作为一种保护膜层来改善基底材料的热力学性能。

类金刚石/ZnS 的光谱透过率曲线(图 10)采用 UV-3101PC 型可见至近红外分光光度计和 MAGAN750 傅里叶红外光谱仪测量。光谱范围为 $0.53 \sim 12 \mu\text{m}$,其中 $3 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 主要波段透过率为 72% 以上。

使用 HVS-1000 显微硬度计测量硬度 H 。但是

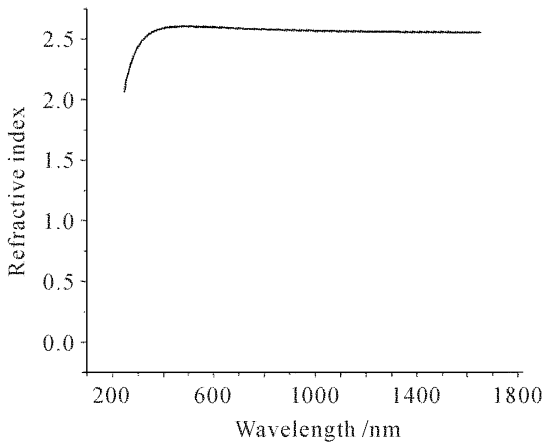


图 9 类金刚石薄膜折射率曲线

Fig. 9 Refractive index of DLC film

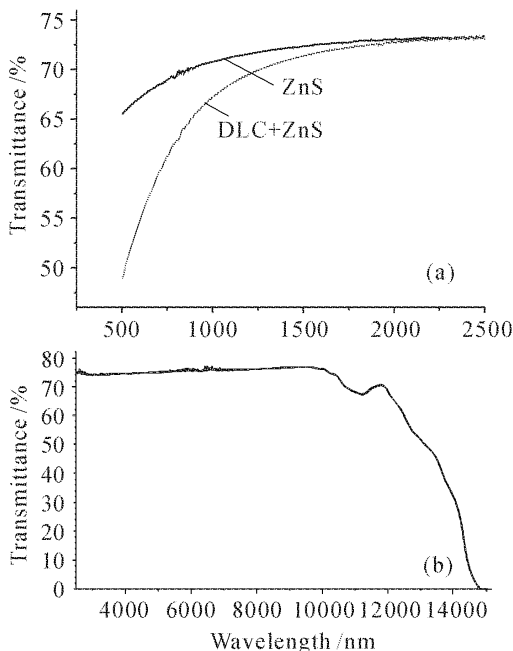


图 10 类金刚石/ZnS 样品透射率测试曲线

Fig. 10 Transmissivity of DLC/ZnS window

当薄膜厚度较薄时,直接测量得到的是薄膜与基底的复合硬度,通常采用有限元模型对复合硬度进行拟合计算,经验公式^[8]为

$$H_c - H_s = (H_f - H_s) \exp\left(-\frac{H_f/H_s}{\sigma_f/\sigma_s \sqrt{E_f/E_s}} \cdot \frac{h}{t}\right), \quad (1)$$

式中 E 为弹性模量; σ 为屈服应力; f, s, c 分别标识薄膜、基底和复合。从(1)式可以看出, $\ln(H_c - H_s)$ 与 h/t 呈线性关系,截距为 $\ln(H_f - H_s)$ 。所以,已知 H_s 的情况下,可以通过数据拟合得出薄膜本征硬度 H_f ,结果显示类金刚石薄膜硬度达到 28 GPa 以上。

5 结 论

基于激光烧蚀沉积技术,研究了在多晶立方结构的 ZnS 上沉积类金刚石薄膜的关键工艺;通过对激光等离子体的诊断和过滤选择,给出了等离子体不同成分对薄膜结构和性能的影响,同时解决了 ZnS 上沉积类金刚石薄膜的结合力问题;通过离轴旋转技术的研究,进一步提高了薄膜的均匀区面积。制备的类金刚石/ZnS 镀膜样品经过检测,光谱范围达到了 0.53~12 μm ,主波段透过率在 70% 以上,膜层均匀性优于 95%,具有耐潮热、耐高低温、耐腐蚀等优良特性。

参 考 文 献

- Dong Lianhe, Wang Ye. DLC film for infrared windows[J]. *J. Changchun Inst. Opt. & Fine Mech.*, 1998, **21**(2):41~44
董连和,王也. 用于红外窗口的 DLC 薄膜[J]. 长春光学精密机械学院学报, 1998, **21**(2):41~44
- F. L. Xiong, Y. Y. Wang. Pulsed laser deposition of amorphous diamond-like carbon films [J]. *J. Mater. Res.*, 1993, **18**:2265~2272
- Sun Yining, Guo Wantu, Li Jingqi *et al.*. New progress of diamond films in aerospace application [J]. *Chinese Space Science and Technology*, 1997, (3):27~38
孙亦宁,郭晚土,李敬起等. 金刚石膜在宇航应用中的新进展[J]. 中国空间科学技术, 1997, (3):27~38
- S. Dianem, M. Michaelj. Diamond like carbon protective coatings for optical windows [R]. NASA-TM-102111, 1989
- Liang Feng, Yan Xuejian. Property, application and preparation of diamond-like film [J]. *Chin. Phys. Soc.*, 1999, **48**(6):1095~1102
梁风,严学俭. 类金刚石薄膜的性质、应用及制备[J]. 物理学报, 1999, **48**(6):1095~1102
- R. Korenstein, L. Goleman, R. Hallock. Diamond coated ZnS for improved erosion resistance [C]. *SPIE*, 2003, **3060**:181~195
- H. Blackwell, E. M. Waddell, D. R. Gibson. Broadband IR transparent rain and sand erosion protective coating for the AV8-B and GR-7 Harrier forward looking infra-red germanium window [C]. *SPIE*, 1996, **2776**:144~158
- Li Tiejun, Liu Jingru, Wang Lige *et al.*. Pulsed laser deposition of DLC films over large area and it's uniformity [J]. *Acta Photonica Sinica*, 1999, **28**(12):1080~1085
李铁军,刘晶儒,王丽戈等. 利用脉冲激光基分子激光制备大尺寸类金刚石薄膜及其均匀性分析[J]. 光子学报, 1999, **28**(12):1080~1085
- Yao Dongsheng, Liu Jingru, Yu Changxuan *et al.*. Effect of characteristics of plasma plume on the diamond-like film deposition [J]. *Science in China*, 2000, **30**(5):451~455
姚东升,刘晶儒,俞昌旋等. 等离子体粒子流特性对类金刚石薄膜性能的影响[J]. 中国科学, 2000, **30**(5):451~455
- Yao Dongsheng, Liu Jingru, Wang Lige *et al.*. Deposition of DLC film by ultrashort pulsed excimer laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(2):270~276
姚东升,刘晶儒,王丽戈等. 超短脉冲准分子激光沉积类金刚石薄膜的实验研究[J]. 光学学报, 1999, **19**(2):270~276
- Crystran Ltd. Crystran Ltd materials [DB/OL]. Crystran Ltd, 2001. <http://www.crystran.co.uk/products.asp>