

脉冲激光沉积低内应力多层类金刚石膜

陆益敏, 郭延龙, 黄国俊, 黎伟, 万强, 唐璜

(武汉军械士官学校 光电技术研究所, 湖北 武汉 430075)

摘要: 为解决类金刚石膜内应力极大的问题, 利用很薄的岛状结构锗层与较厚的类金刚石层循环, 设计并制备了具有低内应力的多层类金刚石膜。其中, 类金刚石层为主要功能膜层, 起到硬质保护和光学增透的作用; 而锗层作为缓冲层, 起到缓解纯类金刚石膜内应力过大的问题, 同时由于锗层很薄, 对整个膜层的机械性能和红外特性的影响很小。测试表明, 制备的多层类金刚石膜内应力为 2.14 GPa, 比纯类金刚石膜降低了 39%, 通过了 GJB2485-95《光学膜层通用规范》中的重摩擦测试; 同时, 其纳米硬度仍保持在 47 GPa 的高水平。该多层类金刚石膜可以作为实际应用的红外窗口保护膜。

关键词: 脉冲激光沉积; 多层类金刚石膜; 锗缓冲层; 低内应力

中图分类号: TN304 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0921001

Multilayer-DLC film with low inner-stress prepared by pulsed laser deposition

Lu Yimin, Guo Yanlong, Huang Guojun, Li Wei, Wan Qiang, Tang Huang

(Opto-Electronics Institute, Wuhan Mechanical College, Wuhan 430075, China)

Abstract: Multilayers diamond-like carbon film, which was composed of several thick diamond-like carbon layers and thin germanium island layers, was prepared on the germanium substrate in order to resolve the high inner-stress in the diamond-like carbon film. The diamond-like carbon layers had the main function of protection, and the germanium island layers had the buffer function to reduce the inner-stress in the diamond-like carbon film. Meanwhile, the thicknesses of the germanium layers were very thin, so they had no influence on the mechanical and infrared performances of the whole film nearly. Inner-stress in the multilayers diamond-like carbon film was 2.14 GPa, 39% lower than that of the pure diamond-like carbon film, and the multilayers diamond-like carbon film could pass the friction test stipulated in the GJB2485-95' general specification for optical coatings. The hardness of the multilayers diamond-like carbon kept high hardness of 47 GPa, and had the same surface roughness to the pure diamond-like carbon film. Therefore, the multilayers diamond-like carbon film could be used as practical protective film for infrared window.

Key words: pulsed laser deposition; multilayers diamond-like carbon film; germanium buffer layers; low inner-stress

收稿日期: 2017-01-10; 修订日期: 2017-02-13

基金项目: 国家部委预先研究项目(51318060212)

作者简介: 陆益敏(1981-), 男, 讲师, 博士, 主要从事激光沉积功能薄膜等方面的研究。Email: luyimin_zy@163.com

0 引言

类金刚石(Diamond-Like Carbon, DLC)膜具有许多独一无二的特性,如高硬度、宽光谱透过和化学稳定等^[1-3]。与其他沉积方法相比,脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)技术制备的无氢 DLC 膜具有更高的硬度和化学稳定性。但是,其内应力也很高,一般 3~8 GPa^[4-10];因此,其应用受到限制。降低 DLC 膜内应力的途径主要有掺杂^[8-11]和退火^[12-13]等。不过,这两种手段往往也会极大地降低 DLC 膜的其他性能,如纳米硬度、红外透过率。

利用很薄的锗岛状结构层与较厚的 DLC 层,在红外材料锗基底上设计出循环的锗-碳周期性结构多层 DLC 膜(简称 M-DLC 膜)。其中,DLC 层为主要功能膜层,起到硬质保护和光学增透的作用;而锗层作为缓冲层,起到缓解纯 DLC 膜(简称 P-DLC 膜)内应力过大的问题,同时由于很薄,对整个膜层的机械性能和红外特性影响很小。与 P-DLC 膜相比,M-DLC 膜的内应力降低 47%,并通过了 GJB2485-95《光学膜层通用规范》中的重摩擦测试;同时表面纳米硬度虽降低幅度 12%,但仍保持在 47 GPa 的高水平,高于其他方法制备的 DLC 膜。由于锗是优良的红外材料,因此整个膜层的红外性能不会受到影响;这样,设计制备的膜层可应用于红外窗口的增透保护。

1 实验方法

沉积源为波长 248 nm 的准分子激光,其脉冲宽度约为 25 ns,脉冲重复频率为 50 Hz;靶材到衬底的距离为 10 cm,真空腔内的气压稳定在 1×10^{-3} Pa。

首先,在锗基底上制备 M-DLC 膜:(1)采用脉冲能量 300 mJ 的离焦激光(能量密度约 $3.64/\text{cm}^2$)烧蚀锗靶,在锗基底上沉积锗缓冲层,激光脉冲数 1 000 个,因脉冲数较少,锗层未形成连续完整的薄膜,而是呈现岛状结构(详见测试结果与分析部分)。采用较低能量密度的激光烧蚀锗靶材,是因为激光能量密度过高会导致锗的粒子团簇爆发式喷发,不利于薄膜的附着和其他性能。(2)在第一步基础上,采用脉冲能量 500 mJ 的聚焦激光(能量密度约为 $8.3 \text{ J}/\text{cm}^2$)、14 000 个激光脉冲制备 DLC 层,根据前

期实验的测试结果(该工艺条件下的沉积速率为每千脉冲 6.4~6.5 nm),其厚度约为 90 nm。以上两步作为一个循环,共循环 5 次制成具有周期性结构的 M-DLC 膜。M-DLC 膜层结构示意图如图 1(a)所示,如果忽略岛状结构的锗缓冲层厚度,其整个膜层的总厚度为 450 nm。

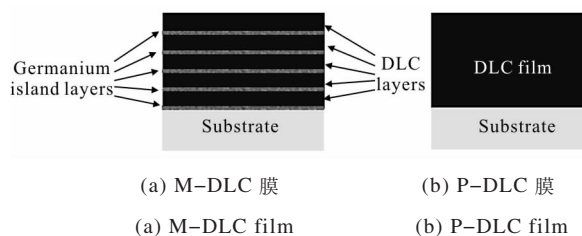


图 1 膜层结构示意图

Fig.1 Sketch of film structure

作为对比,同时还制备了 P-DLC 膜样品:采用上一实验中制备 DLC 层的激光参数烧蚀石墨靶材,70 000 个激光脉冲后在锗基底上制备出厚度约 450 nm 的 P-DLC 膜。P-DLC 膜层结构示意图如图 1(b)所示。

2 测试结果与分析

2.1 表面形貌

利用 HITACH S-3000N SEM 对最内层锗缓冲层进行微观观测,如图 2 所示。锗缓冲层并非为完整的膜层。根据脉冲激光沉积薄膜过程的理论模型^[14]:首先,气相的锗原子在基底上相互集聚在一起,不断形成所谓的生长核,并随着不断地沉积,核不断长大,在整个基底上形成岛状结构;随着更多的锗原子的提供,不断长大的岛会逐渐彼此接触合并,以致形成整体连续的膜。在制备锗缓冲层时,由于激光脉冲

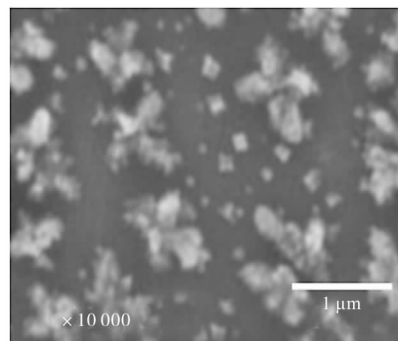


图 2 锗缓冲层的 SEM 测试图

Fig.2 SEM test for the germanium buffer layer

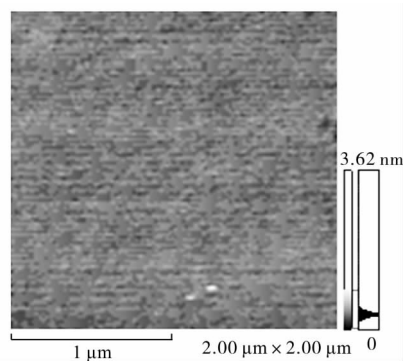
很少,因此产生的锗原子很少,沉积过程停留在第二阶段,仅仅能够在基底上形成岛状结构,而不足以形成连续的膜层。

对两种样品的表面微观形貌(粗糙度)进行 AFM 测试,测试范围为 $2\ \mu\text{m}\times 2\ \mu\text{m}$,测试结果的主要参数如表 1 所示,表面形貌如图 3 所示。

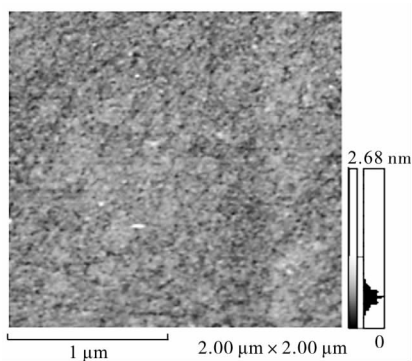
表 1 两种样品表面粗糙度的主要参数

Tab.1 Key parameters of surface roughness of the two samples

	Max height/nm	Arithmetic mean roughness/nm	Square average roughness/nm ²
M-DLC film	3.62	0.391	0.445
P-DLC film	2.68	0.218	0.273



(a) M-DLC 膜
(a) M-DLC film



(b) P-DLC 膜
(b) P-DLC film

图 3 两种样品的 AFM 表面形貌

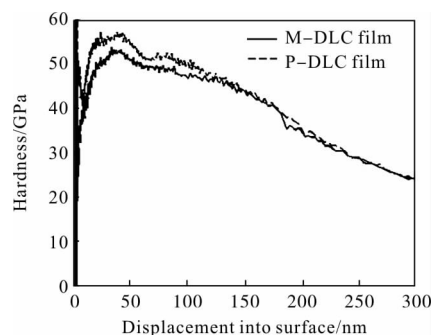
Fig.3 AFM images of the surfaces of two samples

根据表 1 和图 3,与 P-DLC 膜相比,M-DLC 膜的最大高度、算术平均粗糙度及标准差等主要参数有所增大,说明其粗糙度增大,排除测试误差原因,主要是由于最外层的 DLC 层未能完全消除岛状结

构锗缓冲层的影响。不过,总体而言,M-DLC 膜的粗糙度依然很小,表明其表面很光滑;光滑的表面意味着膜层具有良好的防尘性和耐摩擦性。可以肯定,如果增大最外层 DLC 层的厚度,M-DLC 膜的表面粗糙度会进一步降低。

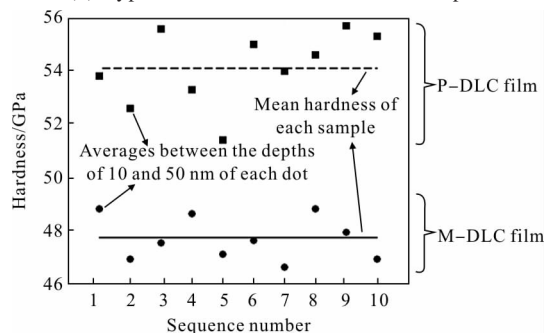
2.2 表面硬度

表面硬度是膜层重要的力学参数,对于基底的保护(抗划伤、耐磨损等)具有不言而喻的作用。采用 Agilent Nano Indenter G200 型纳米压痕仪,对两种膜层样品进行纳米压痕测试,利用连续刚度法,获得表面硬度的测试曲线。每个样品测试 10 个点(不包含剔除的异样点),且每个测试点间距大于测试点直径的 30 倍,以免相互间的影响。为了方便比较,将两种样品典型的硬度测试曲线放在一起,如图 4(a)所示。



(a) 测试样品典型的纳米硬度曲线

(a) Typical nanohardness curves of samples



(b) 纳米硬度测试的数据统计

(b) Statistical datas of nanohardness measurement

图 4 纳米硬度测试结果

Fig.4 Test results of the nanohardness

对纳米硬度测试曲线进行数据分析和比较。首先,计算每个测试点的平均硬度(Average hardness),即对每条曲线在压入深度 10~50 nm 间的硬度值取平均,M-DLC 膜和 P-DLC 膜样品各测试点的平均硬度分别见图 4(b)中的“●”和“■”;忽略样品表面

深度 10 nm 以上的数据是为了避免表面污染对测试结果的影响,而忽略深度 50 nm 以下的测试数据则是为了避免基底对测试结果的影响。其次,计算整个样品的平均硬度,即对 10 个测试点的平均硬度再取平均,计算的两个样品平均纳米硬度结果分别如图 4(b)中“—”和“---”所示。

由图 4 可知,镀 P-DLC 膜和 M-DLC 膜的锗样品表面硬度分别为 54.1 GPa 和 47.7 GPa。设计制备的 M-DLC 膜平均硬度降低 6.4 GPa,降低幅度为 12%,不过依然具有很高的水平,明显高于其他方法制备的 DLC 膜^[15-18]。表面硬度的降低主要源于锗缓冲层的加入。

2.2 红外特性

红外透过率是红外增透膜层重要的红外特性,对于衡量膜层的红外增透具有很大意义。采用 Nicolet 6700 傅立叶变换光谱仪,对两种膜层样品进行红外透过率测试,如图 5 所示。

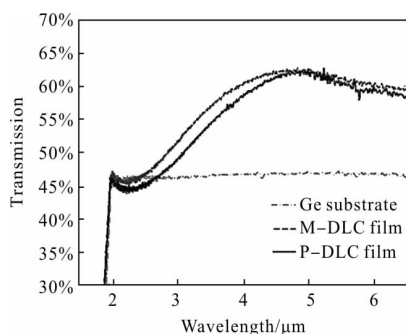


图 5 红外透过率曲线

Fig.5 Infrared transmission curves

从图 5 可以看出,P-DLC 膜和 M-DLC 膜样品的红外透过率峰值分别约为 62.3%和 61.8%,与未镀膜锗基底(47.3%@4.8μm)相比,说明两种膜层对锗基底均具有较好的增透效果。其中,P-DLC 膜样品的透过率谷值接近未镀膜锗基底,说明其红外性能吸收较小;另一方面,M-DLC 膜样品的红外透过率比前者略低 0.5%~2.1%,可能是由于锗缓冲层的散射或吸收引起的。锗缓冲层的吸收可以通过优化激光沉积参数来降低。总体而言,锗缓冲层的加入,对整个膜层的红外特性影响不大。

2.4 内应力

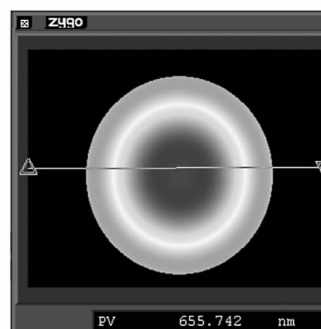
工程上,当表面起伏高度 PV 远小于其曲率半径时,膜层的内应力可以通过测试镀膜前后的面型

及 Stoney 公式计算^[19]:

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{E_s}{1-\gamma} \frac{t_s^2}{D^2 t_f} (PV_2 - PV_1) \quad (1)$$

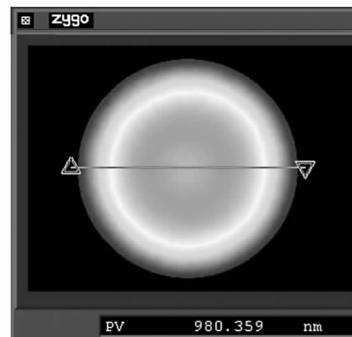
式中: E_s 、 γ 、 t_s 和 D 分别为基底的杨氏模量、泊松比、厚度和直径; t_f 为膜层厚度; PV_1 和 PV_2 分别为镀膜前后样品表面的起伏,并以凹陷为正、凸起为负。

为保证一致性,实验采用同一批次高精抛光衬底,因此镀膜前参数一致:直径 25.0 mm,厚度 1.96 mm。根据参考文献[20],锗的杨氏模量和泊松比分别为 79.9 GPa 和 0.32。 PV_1 和 PV_2 采用 Zygo 干涉仪测量,如图 6 所示。图中,两个样品的 PV_1 均为凹陷状态,而 PV_2 均为凸起状态。



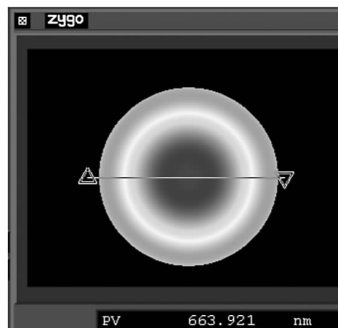
(a) P-DLC 膜样品镀膜前

(a) Sample of P-DLC film before deposition



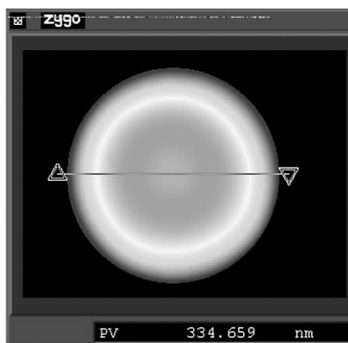
(b) P-DLC 膜样品镀膜后

(b) Sample of P-DLC film after deposition



(c) M-DLC 膜样品镀膜前

(c) Sample of M-DLC film before deposition



(d) M-DLC 膜样品镀膜后

(d) Sample of M-DLC film after deposition

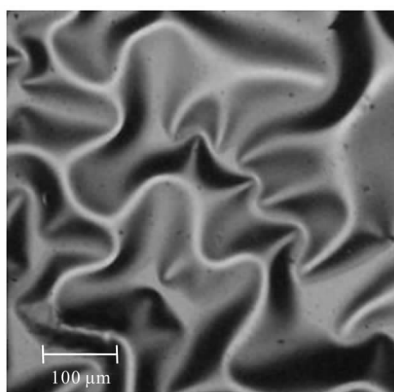
图 6 镀膜前后样品的面型测试

Fig.6 Surface wave front deformations of the samples before and after deposition

依据图 6 测试的镀膜前后的面型 (PV 值) 和 Stony 公式, 计算出 P-DLC 膜和 M-DLC 膜的内应力分别为 -3.50 GPa 和 -2.14 GPa, 负值表明内应力为压应力。很明显, 后者的内应力降低幅度较大, 仅为前者的 61%。M-DLC 膜中内应力的降低可能源于两个方面: 第一, 由于碳和锆元素的结合形成碳-锆化学键, 该键能要低于 P-DLC 膜中单一的碳-碳键能, 从而释放出一定能量, 能够缓解网络畸变; 第二, 由于锆层的存在, 避免了像 P-DLC 膜中那样的内应力累积。

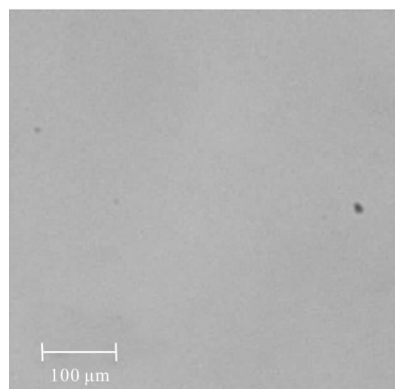
2.4 牢固度

依据 GJB2485-95《光学膜层通用规范》, 对两个样品进行了重摩擦测试。利用压力为 9.8 N 的橡胶头刮擦 P-DLC 膜样品, 未达到规定的 40 个往复周期前, 膜层便从基底上脱落, 脱落后的微观照片如图 7(a) 所示。图中可以清晰看出膜层的破裂呈现皱褶式花纹, 这种破裂花纹就是膜层具有高内应力的一种反映。



(a) P-DLC 膜样品

(a) Sample of P-DLC film



(b) M-DLC 膜样品

(b) Sample of M-DLC film

图 7 重摩擦后的样品表面微观照片

Fig.7 Micrograph of surface of samples after being rubbed

另一方面, 镀 M-DLC 膜的样品能够承受压力为 9.8 N、40 次往复周期的橡胶头重摩擦试验, 表面完好无损; 静置 2 h 后仍无变化, 表面显微如图 7(b) 所示。

3 结论

利用准分子激光交替烧蚀锆和石墨靶材, 制备了结构为 Ge substrate | Ge layer | DLC layer | Ge layer | DLC layer | Ge layer | DLC layer | Ge layer | DLC layer | Air 的多层 DLC 膜。其中, DLC 层为主要功能膜层, 起到硬质保护和光学增透的作用; 而锆层作为缓冲层, 起到缓解 P-DLC 膜内应力过大的问题, 将其内应力由 P-DLC 膜时的 3.50 GPa 降低至 2.14 GPa, 通过了 GJB2485-95《光学膜层通用规范》中的重摩擦测试。同时, 锆缓冲层对整个膜层的机械性能和红外特性影响很小, 因此纳米硬度仍保持在 47 GPa 的高水平, 表面粗糙度略有增大。因此, 设计制备的膜层可应用于红外窗口的增透保护。

参考文献:

- [1] Cheng Yong, Guo Yanlong, Wang Shuyun, et al. Optical application of diamond like carbon film deposited on Si substrate by pulsed laser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(5): 875-878. (in Chinese)
程勇, 郭延龙, 王淑云, 等. 激光在硅基底沉积类金刚石膜的 光学应用[J]. 红外与激光工程, 2010, 39(5): 875-878.
- [2] Guo Yanlong, Wang Shuyun, Wang Xiaobing, et al. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films [J]. *Laser &*

- Optoelectronics Progress*, 2008, 45(3): 32–37. (in Chinese)
郭延龙, 王淑云, 王小兵, 等. 脉冲激光沉积类金刚石膜技术[J]. 激光与光电子学进展, 2008, 45(3): 32–37.
- [3] Roger Jagdish Narayan. Laser processing of diamond-like carbon - metal composites [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 245: 420–430.
- [4] Bonis A De, Rau J V, Santagata A, et al. Diamond-like carbon thin films produced by femtosecond pulsed laser deposition of fullerite[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205: 3747–3753.
- [5] Xue Qunji, Wang Liping. Thin Film Materials of Carbon-base DLC[M]. Beijing: Science Press, 2012. (in Chinese)
薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [6] Camargo S S Jr, Gomes R A, Baia Neto A L. Structural modifications and temperature stability of silicon incorporated diamond-like a-C:H films[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 332(1–2): 130–135.
- [7] Cheng Yong, Wang Huisheng, Guo Yanlong, et al. Anti-reflective and protective diamond-like carbon films on infrared windows deposited by femtosecond pulsed laser[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(12): 2403–2406. (in Chinese)
程勇, 王会升, 郭延龙, 等. 飞秒激光沉积红外窗口类金刚石增透保护膜[J]. 红外与激光工程, 2011, 40(12): 2403–2406.
- [8] Wang Xuemin, Wu Weidong, Li Shengyin, et al. Properties of W doped diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(7): 1251–1255. (in Chinese)
王雪敏, 吴卫东, 李盛印, 等. 脉冲激光沉积掺 W 类金刚石膜的性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(7): 1251–1255.
- [9] Kleinsorge B, Ferrari A C, Roberson J. Influence of nitrogen and temperature on the deposition of tetrahedrally bonded amorphous carbon[J]. *J Appl Phy*, 2000, 88(7): 1149–1157.
- [10] Goncharov V, Gusakov G, Puzyrev M, et al. Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from different carbon targets[J]. *Publ Astron Obs Belgrade*, 2010, 89(1): 125–129.
- [11] Cheng Yong, Wang Shuyun, Guo Yanlong, et al. Research of diamond-like carbon film deposited by pulsed laser. [J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2011, 9(3): 51–55. (in Chinese)
程勇, 王淑云, 郭延龙, 等. 激光制备类金刚石膜技术研究[J]. 光学与光电技术, 2011, 9(3): 51–55.
- [12] Camargo S S Jr, Gomes R A, Carrapichano J M. Silicon-incorporated diamond-like coatings for Si₃N₄ mechanical seals[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 482(1–2): 221–225.
- [13] Zhang Jinping, Zeng Tixian, Chen Taihong. Study of hardness and residual stress of α -DLC film fabricated by PLD [J]. *Journal of Xihua University (Natural Science)*, 2009, 28(1): 83–87.
- [14] Zhang Duanming, Zhao Xiujian, Li Zihua, et al. Pulsed Laser Deposition Dynamics and Thin Film Deposition onto Glass[M]. Wuhan: Hubei Science Press, 2003. (in Chinese)
张端明, 赵修建, 李志华, 等. 脉冲激光沉积动力学与玻璃基薄膜[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2003.
- [15] Tang Jilong, Fu Xinhua. Influences on properties of DLC coatings by H₂ content[J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2013, 36(6): 97–100. (in Chinese)
唐吉龙, 付新华. H₂ 对类金刚石薄膜性能影响的研究[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2013, 36(6): 97–100.
- [16] Wu Jinlong, Zhou Hui, Zheng Jun, et al. Effects of flow ratio of H₂ and CH₄ on structure and friction properties of hydrogen diamond-like carbon films [J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(1): 142–146. (in Chinese)
吴金龙, 周晖, 郑军, 等. H₂/CH₄ 流量比对含氢 DLC 薄膜结构及摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 142–146.
- [17] Zhou Shengguo, Liu Zhengbing, Liu Long, et al. Influence of sputtering power on the structure and performance of diamond-like carbon films [J]. *Superhard Material Engineering*, 2015, 27(4): 124–127. (in Chinese)
周升国, 刘正兵, 刘龙, 等. 溅射靶功率对类金刚石碳薄膜的结构和性能影响[J]. 超硬材料工程, 2015, 27(4): 124–127.
- [18] Sha Chunsheng, Li Rongbin, Song Xiaohang, et al. Tribological properties of diamond-like-carbon coatings lubricated with vacuum grease in space environment [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2016, 36(2): 312–316. (in Chinese)
沙春生, 李荣斌, 宋晓航, 等. 类金刚石薄膜固-液复合润滑体系真空摩擦学性能研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(2): 312–316.
- [19] Wan Qiang, Lu Yimin, Mi Chaowei, et al. Research on anti-reflective and protective diamond-like carbon film deposited by 248 nm nanosecond laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(9): 093101. (in Chinese)
万强, 陆益敏, 米朝伟, 等. 248 nm 纳秒激光沉积类金刚石增透保护膜的工艺研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(9): 093101.
- [20] Marvin J Weber. Handbook of Optical Materials [M]. New York: CRC Press, 2003.