

双激光制备双层结构类金刚石膜的实验研究

陆益敏, 黄国俊, 郭延龙, 程 勇, 韦尚方

(陆军工程大学 光电技术研究所, 湖北 武汉 430075)

摘 要: 利用飞秒激光和纳秒激光分别在氧气氛环境和高真空环境中烧蚀石墨靶材, 在硅基底上获得了两种不同的类金刚石膜, 通过红外透过曲线的拟合, 获得了各自的光学参数; 进而设计和制备了不同厚度组合的双层结构类金刚石膜硅基底样品: 飞秒激光在氧气氛环境中制备的类金刚石膜具有低折射率、高透过性的特点, 所以将其作为双层膜的内层, 发挥其红外增透效能; 纳秒激光在高真空环境中制备的类金刚石膜具有高硬度、耐蚀性的特点, 所以将其作为双层膜的外表层, 发挥其抗划、耐蚀的功能。实验测试表明: 随着外表保护层厚度的增加, 样品的中红外平均透过率逐渐下降 0.5%~3%, 表面硬度提高 7.2~24.7 GPa。碱溶液浸泡试验表明, 外表保护层能够承受碱溶液腐蚀, 但过薄的保护层不能阻止溶液向膜层内部的渗透, 从而使得不具有耐蚀性的红外增透层被腐蚀。研究结果为不同应用目的的双层膜或多层膜结构的设计与制备提供了实验基础。

关键词: 双激光沉积; 双层结构类金刚石膜; 红外特性; 纳米硬度

中图分类号: TN304.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.1121003

Experiment research on the double-layer diamond-like carbon film prepared by double laser beams

Lu Yimin, Huang Guojun, Guo Yanlong, Cheng Yong, Wei Shangfang

(Opto-Electronics Institute in Army Engineering University, Wuhan 430075, China)

Abstract: A femtosecond laser and a nanosecond laser were used to ablate the graphite target in the oxygen atmosphere and high vacuum respectively, and two kinds of diamond-like carbon films were prepared on the silicon substrates. Then their optical constants were estimated by fitting the infrared transmissivity curves. Double-layer diamond-like carbon film with different thickness combinations on the silicon samples were designed and prepared: the layer deposited by femtosecond laser in the oxygen atmosphere was taken as the infrared anti-reflective layer because of its low refractive index and high transmissivity; the layer deposited by nanosecond laser in the high vacuum was taken as the protective layer based on its high hardness and corrosion resistance. The tests show that transmissivity of the samples in the medium infrared band decreases by 0.5%~3% and the surface hardness of the samples increases by 7.2~24.7 GPa when the thickness of the protective layer increases. Results of the corrosion resistance tests show that the protective layer has the well corrosion resistance, but it can not prevent the alkaline liquor from soaking into the deeper depth to corrupt the lower anti-reflective layer if the

收稿日期: 2018-06-05; 修订日期: 2018-07-03

基金项目: 国家部委预先研究项目(012016017000B12503)

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

thickness of the protective layer is very thin. The research result can offer the experiment basis for the designs of double-layer or multi-layer films in the different fields.

Key words: double laser beams deposition; double-layer diamond-like carbon film; infrared property; nanohardness

0 引言

类金刚石(diamond-like carbon, DLC)膜是一种富含 sp³ 杂化键的非晶碳膜,具有高硬度、耐腐蚀等诸多优势,在力学、摩擦学等领域具有极为广泛的应用潜力^[1]。但是,高含量 sp³ 键也使其内应力很高^[2-4];因此,膜层容易脱落,应用受到限制。双层膜或多层膜结构是降低 DLC 膜内应力、提高 DLC 膜附着性能的有效手段之一。Gioti^[5]和 Logothetidis^[6]等通过改变磁控溅射的工艺参数制备了多层结构 DLC 膜,比单层 DLC 膜具有更优异的机械性能;Knoblauch 等^[7]采用射频等离子法制备了多层 DLC 膜,发现其具有更好的摩擦学性能,磨损速率相比单层 DLC 膜降低了 10 倍;程勇等^[8]采用脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)技术制备出以 Ge 为缓冲层的多层循环结构 DLC 膜,使得 DLC 膜的附着性能大幅提高,而机械硬度则保持原有的高水平。随着薄膜制备技术的改进,多技术融合的发展日益明显,采用多技术制备双/多层膜的研究也明显增多:Csorbai 等^[9]先利用化学气相(chemical vapor deposition, CVD)法制备出 2.4 μm 厚的金刚石膜,再采用脉冲激光沉积技术在表层制备约 200 nm 的 DLC 膜,测试发现该双层膜的表面硬度、耐蚀性等较 CVD 法有很大提高,而内应力与 PLD 技术相比得到降低;利用阴极电弧离子镀对 Cr 膜或含 Cr 膜的技术优势,李福球^[10]、王顺花^[11]和于大洋^[12]等采用阴极电弧离子镀技术沉积 CrN 或 Cr 过渡层后,再利用磁控溅射技术沉积一定厚度的 DLC 膜,有效提升了 DLC 膜的附着性能、机械硬度和摩擦特性;此外,磁控溅射-脉冲激光沉积技术(magnetron sputtering and pulsed laser deposition, MSPLD)和离子束辅助脉冲激光沉积技术(ion-beam-assisted pulsed laser deposition, IAPLD)也逐渐应用于制备梯度渐变的多层 Ti/DLC 膜、WC/DLC 膜、WC/DLC/WS₂ 膜和 YSZ/Au/MoS₂/DLC 膜等纳米结构的硬质耐磨保护膜^[13-14]。

脉冲激光沉积技术是一种新兴的功能薄膜制备技术,制备的无氢 DLC 膜具有更高的硬度和化学稳定性。不过,由于不同材料需求不同的激光参数,单束激光沉积已无法满足目前众多的工艺需求,因此,双激光沉积技术(double laser beams deposition, DLBD)逐渐发展起来^[2,15-16]。程勇等^[2]利用紫外准分子纳秒激光和近红外飞秒激光分别烧蚀石墨和锆靶材,保持准分子激光的参数不变,而改变飞秒激光的脉冲频率,获得了不同锆含量的掺杂 DLC 膜。由单束激光沉积向双激光(或多激光)沉积扩展,只需引入新的激光束(真空沉积系统一般都会留有窗口),而不需要向真空系统中添加任何额外的硬件设备;因此,与多种沉积技术融合的工艺设备相比,在设备成本、系统复杂度、操作性等方面更具有优势。

利用不同激光参数逐次制备不同性能的 DLC 膜,可以获得各种特性的多层膜,有助于弥补单一膜层的不足、均衡整体膜结构的综合特性。前期研究发现:紫外纳秒激光在高真空环境下制备的 DLC 膜具有硬度高、耐蚀性强、摩擦系数低等特点,但红外透过率较低、内应力极高,影响其在红外窗口增透保护膜方面的应用;飞秒激光在氧气气氛条件下制备的 DLC 膜恰恰具备了透过率高、内应力低的优点,却也存在耐蚀性差、硬度较低的问题。因此,两种膜层的优化组合——前者作为外表面保护层、后者用作内部红外增透层,值得尝试。

文中采用上述两种方法分别制备了 DLC 膜,对其红外透过率进行拟合,获得了两种 DLC 膜的光学常数(折射率和消光系数);进而设计了多种厚度组合的双层 DLC 中红外增透膜,通过表面纳米硬度、红外透过率及牢固度、耐腐蚀等性能的测试比较,优化出综合性能较好的双层 DLC 增透保护膜,为海洋/沿海、高温高湿等腐蚀性较强环境中红外增透膜的使用、保护提供了技术基础。同时,研究手段具有很强的扩展性,可以通过优化调节独立的激光参数,适用于其他双/多层结构薄膜的制备。

1 实验方法

衬底为直径 25 mm、厚 1.96 mm 的硅,靶材到衬底的距离为 9 cm,激光烧蚀点在衬底上的投影点偏离衬底自转中心 10 mm,以保证膜厚的均匀^[17-18];基本真空度为 1×10^{-3} Pa。

第一步,制备单层 DLC 增透(anti-reflective DLC, AR-DLC)膜。在氧气气氛 2 Pa 条件下,采用波长 1 030 nm、脉冲宽度 240 fs、脉冲能量密度约 0.15 J/cm^2 的 Pharos-9 W 飞秒激光聚焦烧蚀高定向热解石墨靶材(纯度 99.99%),在硅衬底上制备出光学厚度约 950 nm 的 AR-DLC 膜(即镀膜硅样品的红外透过率峰值位于 $3.8 \mu\text{m}$ 附近,保证 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段平均透过率最高)。

第二步,制备单层 DLC 保护(protective DLC, P-DLC)膜。在基本真空条件下,采用波长 248 nm、脉冲宽度 25 ns、脉冲能量密度约 8.54 J/cm^2 的 KrF 纳秒激光聚焦烧蚀石墨靶材,在硅衬底上制备出光学厚度约 950 nm 的 P-DLC 膜。

第三步,通过红外透过率曲线的拟合,获得两种膜层的光学常数、厚度。

最后,制备不同厚度组合的硅衬底双层结构 DLC(double-layer DLC, DL-DLC)膜。采用第一步的工艺制备厚度分别约为 400、300、150 nm 的 AR-DLC 层,紧接着采用第二步的工艺制备厚度分别约 50、100、200 nm 的 P-DLC 层;三组 DL-DLC 膜分别标记为 DL-DLC-1、DL-DLC-2 和 DL-DLC-3。

2 测试结果与讨论

2.1 光学性能

采用 Thermo Nicolet6700 傅里叶红外光谱仪(FTIR)测试样品的红外(IR)透过率,在 $10\,000 \sim 1\,650 \text{ cm}^{-1}$ 波数(对应波长约 $1 \sim 6 \mu\text{m}$)范围内分别对每个试样的信息采集 32 次,其中光谱采集的分辨率为 1 cm^{-1} ,最终取其平均值作为实验结果。

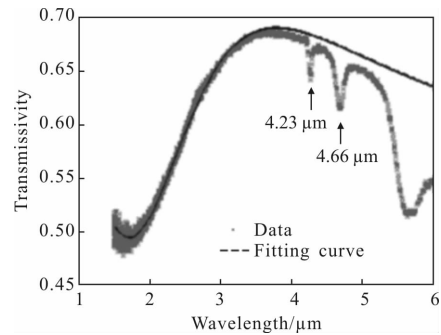
依据单层膜理论^[19],对 AR-DLC 和 P-DLC 膜样品的红外透过率进行反演,拟合出两者的光学常数(折射率 n 、消光系数 k)和厚度 h 。折射率 n 和消光系数 k 的拟合采用柯西公式和乌尔巴赫公式,即

$$n = a_0 + \frac{a_1}{\lambda^2} + \frac{a_2}{\lambda^4} + \dots \quad (1)$$

$$k = b_0 \exp\left(\frac{b_1}{\lambda^2}\right) \quad (2)$$

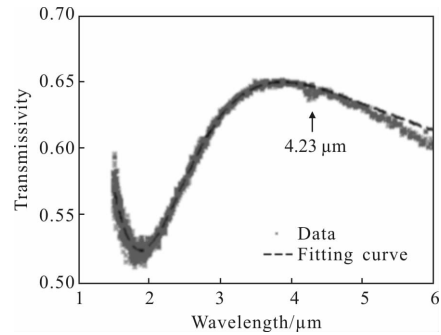
式中: λ 为波长; a_0 、 a_1 、 a_2 和 b_0 、 b_1 均为待拟合常数,由于红外波段的色散效应不明显,拟合折射率时忽略 a_0 、 a_1 以外的常数。

根据前期拟合结果,硅衬底材料的光学常数分别为 $a_0=3.42$ 、 $a_1=0.142$ 和 $b_0=b_1=0$;为了避开非色散效应造成的影响,对两个样品的拟合范围分别取 $1.5 \sim 4.1 \mu\text{m}$ 和 $1.5 \sim 5.5 \mu\text{m}$ (剔除 $4.1 \sim 4.3 \mu\text{m}$);红外透过率及其光学常数的拟合结果如图 1 和表 1 所示。



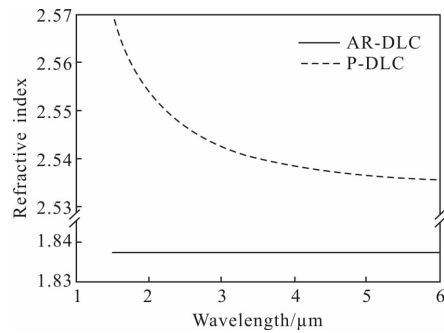
(a) AR-DLC 样品透过率

(a) Transmissivity of the AR-DLC sample



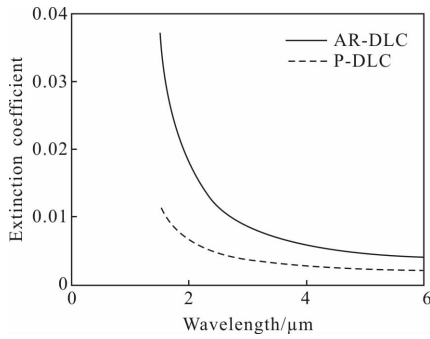
(b) P-DLC 样品透过率

(b) Transmissivity of the P-DLC sample



(c) 折射率拟合结果

(c) Fitting of the refractive index



(d) 消光系数拟合结果

(d) Fitting of the extinction coefficient

图 1 单层膜的红外透过率及其拟合

Fig.1 IR transmissivity and fitting of the samples with single-layer film

表 1 单层膜的光学常数与厚度

Tab.1 Optical constant and thickness of the single-layer film

	n		k		d
	a_0	a_1	b_0	b_1	
AR-DLC	1.84	0	0.001 9	4.47	506.3
P-DLC	2.53	0.084	0.001 1	3.57	377.4

从图 1(a)和图 1(b)中可以看出,在拟合范围内,两种单层膜的拟合结果均比较好。图 1(a)显示,AR-DLC 膜样品的红外透过率峰值为 68.5%以上,接近单面镀膜硅样品的理论最高值 70%,说明其折射率接近硅衬底材料折射率的平方根(约 1.86),且在峰值位置的吸收很小,拟合结果证明这一点。

图 1 (b) 中显示 P-DLC 膜样品红外透过率在 4.23 μm 处存在凹陷,这是大气中 CO_2 吸收造成背景扣除时的误差(有时此处还可能出现突起),并非膜层的特征吸收。相比而言,图 1(a)中所显示的 AR-DLC 膜样品透过率在中红外波段存在两处凹陷,其中,波长 4.23 μm (波数 2365 cm^{-1})处的不仅仅包含可能的背景扣除时的误差,更主要的是由膜层中非极性 C=O 键反对称伸缩振动引起的特征吸收;波长 4.66 μm (波数 2143 cm^{-1})处的凹陷则代表了由极性 O-C=O 键的伸缩振动引起的特征吸收。这说明飞秒激光在氧气氛中沉积 DLC 膜时,氧气分子受到高速粒子撞击后分解为氧原子,并与部分碳原子形成了多种碳氧键。4.1 μm 以后的折射率和消光系数拟合

结果未包含特征吸收因素,因此理论曲线偏离测试曲线很大。

从图 1(c)中可以看出,P-DLC 膜在红外波段具有不大的色散效应,而 AR-DLC 膜几乎没有。以衬底硅材料折射率的平方根为参照,P-DLC 膜的折射率偏离非常大,也就造成了膜层增透效果不明显;与此相对,虽然 AR-DLC 膜在中红外 3~5 μm 波段内存在特征吸收,且消光系数略高于 P-DLC 膜,但其折射率偏离很小、增透效果明显,因此,中红外平均透过率(67.6%)仍高于 P-DLC 膜样品(64.1%)。

对三组 DL-DLC 及 AR-DLC、P-DLC 膜样品的中红外透过率进行比较,如图 2 所示。

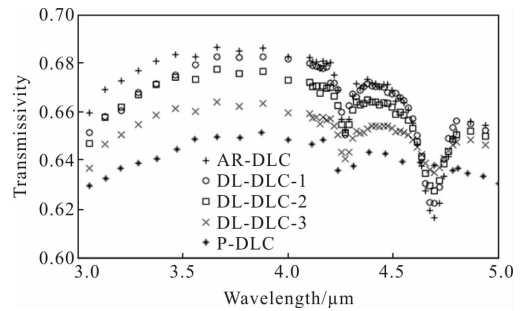


图 2 样品的中红外波段透过率

Fig.2 MIR transmissivity of the samples

从图 2 中可以看出,当外表面保护层 P-DLC 层较薄(如 DL-DLC-1 膜样品)时,样品红外透过率的变化主要是短波位置,而对较大波长影响不大;而当保护层厚度逐渐增大时,样品红外透过率整体开始降低,这主要是由折射率失配引起的,不过由于内部红外增透层 AR-DLC 层厚度的减小,4.23 μm 和 4.66 μm 处特征吸收也有所减少。

2.2 表面硬度

利用 Agilent Nano Indenter G200 型纳米压痕仪、采用连续刚度法测试样品的纳米硬度,每个样品测试 3 个点,每个点之间距离不小于最大压入深度的 30 倍,获得各样品表面膜层的纳米硬度测试曲线。

为了便于对比和分析,选择每种样品膜层硬度典型的测试曲线综合绘于图 3。

从图 3 中可以看出,与高硬度的单层 P-DLC 膜相比,单层 AR-DLC 膜硬度低很多。笔者认为,由于 AR-DLC 膜在制备过程中引入了氧,氧原子取代了碳 sp^3 键中部分的碳原子,以碳氧键的形式残留于

膜层中,而碳氧键的键能远低于碳 sp³ 键,因此在降低 DLC 膜内应力的同时,也降低了其硬度。当 P-DLC 层的厚度很薄(以 DLC-DLC-1 为例)时,膜层浅表层可以表现出 P-DLC 层的高硬度,但稍微深入一点,由于下层低硬度的 AR-DLC 层无法给予上层足够的支撑,所以硬度曲线在几十纳米深度后即显现出与下层 AR-DLC 层相似的硬度曲线。

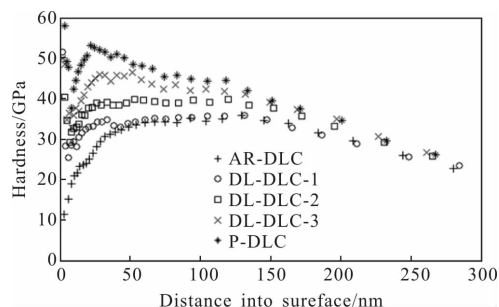


图 3 纳米压痕曲线

Fig.3 Nano-indentation curve

对纳米硬度测试曲线进行数据平均。首先,计算每个测试点的平均硬度,即对每条曲线在压入深度为 10%膜厚到 10 nm 间范围的硬度值取平均值;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 10%膜厚以下深度的测试数据则是为了避免基底对测试结果的影响。其次,计算样品的平均硬度,即对 3 个测试点的平均硬度再取平均,得到 AR-DLC、DL-DLC-1、DL-DLC-2、DL-DLC-3 和 P-DLC 膜样品的平均硬度,分别为 24.1、33.2、37.2、42.1、48.5 GPa,逐次提高。

测试可见,过薄的 P-DLC 层虽然在浅表层深度提高样品硬度,但随着外力的深入就无法主导硬度的增强,因此,要使 P-DLC 层真正达到硬度保护的目,就必须具有一定的厚度。对比而言,DL-DLC-2 和 DL-DLC-3 膜样品的硬度可达到 37.2 GPa、42.1 GPa 的高水平,比未镀膜的硅衬底(12 GPa 左右)明显提高。

2.3 牢固度及耐蚀性

薄膜牢固性一般是指膜层与基底或膜层与膜层之间的结合强度,膜层附着牢固是其工程应用的前提;在海洋/沿海环境,功能膜的耐蚀性也是工程应用的基本要求。对制备的 DLC 膜样品进行了胶粘和重摩擦两项牢固度测试(依据 GJB2485-95《光学膜

层通用规范》)及碱溶液浸泡耐蚀性测试,结果如表 2 所示。

表 2 DLC 膜样品牢固性能及耐蚀性测试

Tab.2 Fastness and corrosion resistance tests of the samples with DLC films

Test contents and requirements	AR-DLC	DL-DLC-1	DL-DLC-2	DL-DLC-3	P-DLC
Tape retentivity test	Intactness	Intactness	Intactness	Intactness	Intactness
Heavy friction test	Intactness	Intactness	Intactness	Intactness	Intactness
NaOH solution corrosion test	Corrosion	Part of corrosion	Intactness	Intactness	Intactness

胶粘试验:用 2 cm 宽、剥离强度不小于 2.74 N/cm 胶带纸粘在膜层表面上,垂直迅速拉起;重摩擦试验:压力为 9.8 N 的橡皮头摩擦膜层 40 次;NaOH 溶液的浓度为 50 mg/ml,浸泡时间为 48 h。

从胶粘和重摩擦测试结果来看,所有的样品都能够通过;不过,必须指出的是,P-DLC 膜的内应力其实很大,之所以通过了胶粘和重摩擦测试,主要是因为降低了准分子激光的脉冲能量密度,使其 sp³ 键含量适当下降,因此内应力和硬度均有所降低。

NaOH 溶液浸泡试验结果说明:AR-DLC 层不能承受碱性溶液的腐蚀,一是由于膜层中所含氧原子较为活泼,易与溶液中的离子发生化学反应;二是由于膜层表面与内部存在孔洞或孔隙,易被溶液渗入,加大了溶液与膜层的接触面积、加速了膜层的腐蚀。P-DLC 层具有较好的抗腐蚀性,但对于 DL-DLC-1 样品,虽然外表面保护层 P-DLC 层不会被碱性溶液腐蚀,但可能由于其表面存在少量孔隙,且膜层很薄,因此无法有效地阻止碱溶液渗入,从而使得这些存在孔隙位置的下层 AR-DLC 层被腐蚀;可以预计,如果浸泡时间加长,被腐蚀的部位将会增多。由此可见,过薄的 P-DLC 层不能起到有效的保护作用。

3 结论

提出了双激光制备双层类金刚石膜的实验设

计, 将近红外飞秒激光和紫外纳秒激光在氧气氛环境和高真空环境中制备的类金刚石膜分别作为内部红外增透层和外表面保护层, 研究了两层不同厚度组合对整体膜层样品红外透过特性、表面硬度和耐蚀性的影响。随着保护层厚度的增加, 样品的中红外透过率逐渐下降, 而表面硬度逐渐提高; 外表面保护层具有较好的耐蚀性, 而内部增透层则易被碱溶液腐蚀, 鉴于保护层可能存在的孔隙, 因此必须具有一定厚度, 才能有效阻止碱溶液对膜层内部的渗透, 从而达到对整体的耐蚀保护作用。内部红外增透层和外表面保护层厚度的优化取舍, 还需要根据具体的应用目的而选择适当的比例, 来平衡各种性能参数或偏向某个指标。

致 谢

感谢北京三宝兴业视觉技术有限公司为实验提供了 Pharos-9W 飞秒激光器。

参考文献:

- [1] Liu Lei, Wang Tao, Huang Jinglin, et al. Diamond-like carbon thin films with high density and low internal stress deposited by coupling DC/RF magnetron sputtering [J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 70(1): 151-158.
- [2] Cheng Yong, Lu Yimin, Huang Guojun, et al. Experiment research on the Ge-doped diamond-like carbon films prepared by double laser beams [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(3): 0303001. (in Chinese)
- [3] Butta M Z, Khaleeq R M, Ali D, et al. Deposition and characterization of multilayer DLC:Mo thin films grown on silicon substrate by off-axis pulsed laser deposition technique [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 331(2): 407-414.
- [4] Bonis A D, 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(7): 3747-3753.
- [5] Goiti M, Logothetidis S, Charitidis C. Stress relaxation and stability in thick amorphous carbon films deposited in layer structure[J]. *Applied Physics Letters*, 1998,73:184-186.
- [6] Logothetidis S, Charitidis C. Elastic properties of hydrogen-free amorphous carbon thin films and their relation with carbon-carbon bonding [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 353: 208-213.
- [7] Knoblauch-Meyer L, Hauert R. Tribological properties of a: C-H multilayer structures [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 338: 72-176.
- [8] Cheng Y, Lu Y M, Guo Y L, et al. Multilayers diamond-like carbon film with germanium bufferlayers by pulsed laser deposition [J]. *Surface Review and Letters*, 2017, 24 (2): 1750014.
- [9] Csorbai H K, Kovach G, Peto G, et al. Diamond-DLC double layer used in corrosive protective coating [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(11): 5070-5075.
- [10] Liu Fuqiu, Lin Songsheng, Lin Kaisheng, et al. Preparation of CrN/DLC composite thin film and study on its tribological property [J]. *Electroplating & Finishing*, 2017, 36(1): 25-30. (in Chinese)
- [11] Wang Shunhua, Shang Lunlin, Zhang Guang'an, et al. Tribological properties of DLC and CrN films under engine oil [J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2014, 44(6): 20-24. (in Chinese)
- [12] Yu Dayang, Ma Shengge, Zhang Yichen, et al. The properties of DLC Hard film prepared by combining unbalanced magnetron sputtering with arc plating [J]. *China Surface Engineering*, 2006, 19(6): 43-46. (in Chinese)
- [13] Robert Eason. Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [14] Cheng Yong. Technology of Diamond-like Carbon Film Prepared by Pulsed Laser Deposition [M]. Beijing: Science Press, 2017. (in Chinese)
- [15] Wang Yalan, Wang Huanwen, Wang Xuefeng. The cobalt oxide/hydroxide nanowall array film prepared by pulsed laser deposition for supercapacitors with superb-rate capability [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 92(2): 298-303.
- [16] Psarik P, Jelinek M, Kocourek T. Chromium-doped diamond-like carbon films deposited by dual-pulsed laser deposition [J]. *App Phy A*, 2013, 112(1): 46-52.
- [17] Lu Yimin, Huang Guojun, Guo Yanlong, et al. Improved design and experiment for preparing uniform optical DLC film by large area PLD[J]. *Acta Armamentarii*, 2017, 38(3): 555-560. (in Chinese)
- [18] Cheng Yong, Lu Yimin, Guo Yanlong, et al. Setup, simulation and experiment of uniform DLC film deposited by PLD on large hemispherical substrate[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(6): 0610004. (in Chinese)
- [19] Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu, et al. Modern Optical Thin Film Technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. (in Chinese)