

多层四面体非晶碳膜的热稳定性

韩 潇¹, 朱嘉琦², 周 峰¹, 陈晓丽¹

- (1. 北京空间机电研究所, 北京 100076 ;
2. 哈尔滨工业大学 航天学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要: 为了获得具有一定厚度的四面体非晶碳薄膜, 利用过滤阴极真空电弧(FCVA)沉积技术, 通过交替改变衬底偏压的方法制备了多层四面体非晶碳(ta-C)薄膜。多层膜由富 sp^2 子膜层 A_i 与富 sp^3 子膜层 B_i 交替组成($i=1,2,3$), 各子膜层厚度比 d_{A_i}/d_{B_i} 约为 1.0, 总的膜厚约为 $1\ \mu\text{m}$ 。根据 Stoney 公式计算多层膜的各子膜层压应力呈交替起伏变化。多层四面体非晶碳膜在 $500\ \text{℃}$ 以下的真空退火处理后, 可见光 Raman 谱表明, 多层膜的富 sp^3 杂化结构基本保持不变, 纳米压痕测量的薄膜硬度与杨氏模量略微增加, 纳米划痕实验表明, 多层膜具有优良的耐磨性与附着性。因此, 多层 ta-C 膜具有优良的力学性能和热稳定性, 是一种优异的航空航天用光学元件的表面保护膜。

关键词: 非晶碳; 多层膜; 残余应力; 热稳定性

中图分类号: TB43 ;TN21 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2012)01-0144-05

Thermal stability of multilayer tetrahedral amorphous carbon films

Han Xiao¹, Zhu Jiaqi², Zhou Feng¹, Chen Xiaoli¹

- (1. Beijing Institute of Space Mechanics & Electricity, Beijing 100076, China;
2. School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Using the filtered cathodic vacuum arc(FCVA) deposition technique with a process of changing substrate bias, a stable thick multilayer ta-C film was prepared. The multilayer films with a good adhesion consisted of alternating sp^2 -rich sublayers A_i and sp^3 -rich sublayers B_i ($i=1,2,3$). The sublayers thickness ratio d_{A_i}/d_{B_i} was about 1.0, and the total thickness of the multilayer film was about $1\ \mu\text{m}$. The calculated compressive stress of sublayers by the Stoney formula revealed an alternating wave change. After annealing at $500\ \text{℃}$ in vacuum, the Raman spectra suggested the multilayer film had a non-changed sp^3 -rich microstructure. The nanoindentation measurement showed an increasing hardness and Young's modulus of the multilayer film after annealing. The nanoscratch test showed the favourable scratch resistance and adhesive properties of multilayer film. The results indicate that the multilayer ta-C film has some excellent mechanical properties and thermal stability. The multilayer film is proper for the optical protective coatings for aeronautics and space applications.

Key words: amorphous carbon; multilayer films; residual stress; thermal stability

收稿日期: 2011-05-22; 修订日期: 2011-06-29

基金项目: 国家自然科学基金(50602012)

作者简介: 韩潇(1980-), 男, 工程师, 主要从事光学遥感器空间防护方面的研究。Email: hanx1998@yahoo.com.cn

0 引言

四面体非晶碳(ta-C)薄膜具有可见光与红外波段透过率高、热导率高、硬度高、模量高、耐磨损、耐热冲击以及激光损伤阈值高等优异性能,广泛应用于航空航天用光学元件的表面保护膜,如红外增透保护膜、激光防护膜等。然而,基于非晶碳薄膜的浅注入生长机制,局部致密化作用使 ta-C 薄膜内含有较高的 sp^3 杂化含量(>50%),形成富 sp^3 的结构,在具备高硬度的同时也产生很大的内压应力,限制了膜层的生长厚度(≤ 300 nm),从而制约了 ta-C 薄膜作为光电产品保护膜的应用^[1-3]。

作为一种有效降低薄膜内应力的方法,利用沉积离子能量对非晶碳薄膜结构的影响,通过交替改变衬底偏压的方法制备“软”(富 sp^2)、“硬”(富 sp^3)子膜层交叠组成的多层膜,可将薄膜的平均压应力降低 40%~50%,并能改善膜-基结合性,尤其是可以保持薄膜的富 sp^3 结构以及高硬度、高耐磨等优异的力学性能,并具有比单层富 sp^3 薄膜更为优良的热稳定性^[4-5]。

1 材料制备与测量方法

1.1 多层膜的制备

多层 ta-C 膜由哈尔滨工业大学引进新加坡纳峰公司的 CS-2121 型过滤阴极真空电弧(FCVA)沉积系统制备。基底为抛光 p(100)型 Si 片,其中,沉积富 sp^2 子膜层 A_i 的衬底偏压为 -1 000 V,沉积富 sp^3 子膜层 B_i 的衬底偏压为 -80 V。沉积过程由子膜层 A 开始,以子膜层 B 结束,最终形成 $Si/A_1B_1A_2B_2\cdots A_iB_i$ 的多层膜结构。通过沉积时间控制各子膜层的厚度。

采用 Taylor Hobson 表面轮廓仪测量各子膜层的厚度与曲率半径,并利用 Stoney 公式计算各子膜层沉积后的薄膜压应力值^[6]:

$$\sigma_f = \left(\frac{E_s}{1-\nu_s} \right) \frac{t_s^2}{6rt_f} \quad (1)$$

式中: σ_f 为薄膜内应力; E_s 、 ν_s 、 t_s 分别为基片的杨氏模量、泊松比与厚度; t_f 为薄膜厚度; r 为曲率半径。

1.2 真空退火实验

将多层膜试样密封在真空石英管中,管内保持 10^{-2} Pa 的真空度,分别在电阻加热炉中升温至 300~900 °C 之间的不同温度,保温 1 h 后在空气中冷却至

室温。

利用可见光 Raman 光谱测量多层膜在真空退火前后的微观结构变化。采用 XP 型纳米压痕仪测量多层膜在真空退火前后的硬度与杨氏模量。实验压头为 Berkovich 金刚石三棱锥压头(半径约 100 nm,每个面与轴向的夹角为 65.3°)。在相同实验条件下,利用连续刚度测量法(CSM),测得每个加载压入位移上的接触刚度、硬度与杨氏弹性模量,在每个试样表面的 5 个不同位置进行测量,取其平均值。

2 结果分析与讨论

2.1 多层膜的应力行为

多层 ta-C 膜在各子膜层沉积后的压应力变化如图 1 所示。整个多层膜由 3 组 A_iB_i 双层组成 ($i=1,2,3$),厚度约 1 μm ,且每组双层子膜层的厚度比例 d_{A_i}/d_{B_i} 约为 1.0。薄膜压应力变化规律为:当富 sp^2 底层 A_1 沉积后,压应力值较小(~ 1.58 GPa);沉积富 sp^3

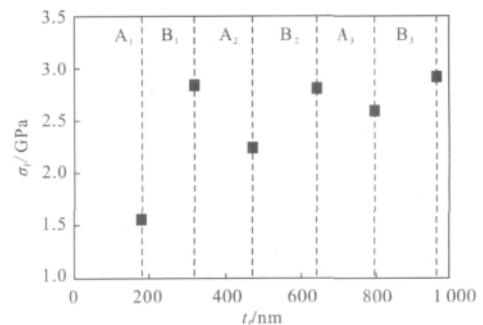


图 1 多层 ta-C 膜的压应力变化规律

Fig.1 Calculated compressive stresses as a function of individual layers thickness for the alternating multilayer ta-C film

膜层 B_1 后,压应力值大幅度增加到 2.85 GPa;随后,当 A、B 子膜层交替沉积后,薄膜压应力值交替起伏变化,变化幅度逐渐减小。交叠多层膜的压应力变化规律与 Logothetids^[7]的研究结果相似。最终,多层膜的平均压应力为 2.92 ± 0.01 GPa,与 ~ 300 nm 厚的单层富 sp^3 薄膜相比,压应力降低了 $\sim 20\%$,而且多层膜与 Si 基片具有优良的附着性能。对于交叠多层膜应力松弛的原因,Logothetid^[7]认为是由于在子膜层之间形成的致密界面层而增加了体系能量,为了降低这些界面层的附加能量(表面能+应变能),基片会发生弯曲产生宏观拉应力,抵消了部分膜内压应力。另外,塑性较好的富 sp^2 子膜层 A 在多层膜中可以起

到缓冲层的作用,在一定程度上松弛了整个薄膜的压应力^[8]。

2.2 多层膜的热稳定性

2.2.1 Raman 光谱

将多层膜样片密封在真空石英管中,管内保持 10^{-2} Pa 的真空度,分别在电阻加热炉中升温至 300~900 °C 之间的不同温度,保温 1 h 后在空气中冷却至室温。多层 ta-C 膜经不同温度真空退火后的 Raman 谱及其 BWF-Lorentzian 拟合线型如图 2 所示。

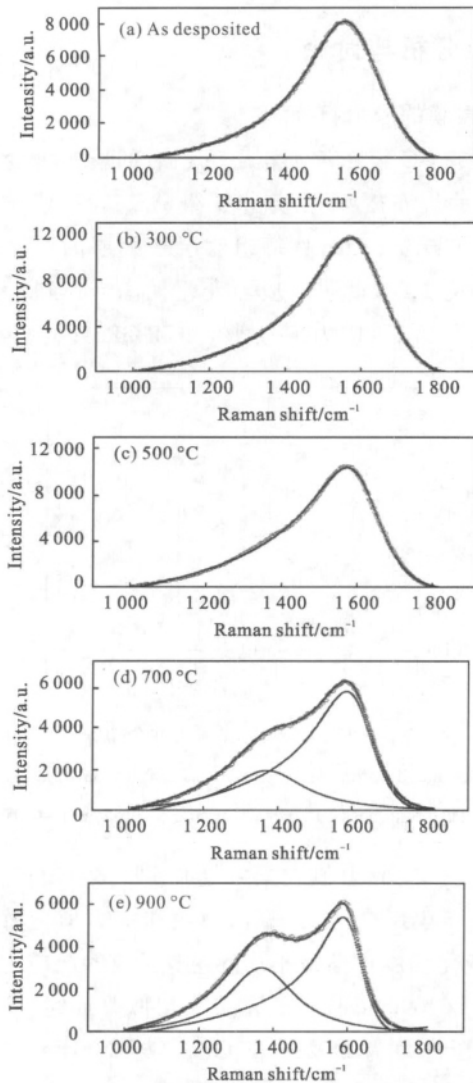


图 2 不同温度退火的多层 ta-C 膜 Raman 谱线及 BWF-Lorentzian 拟合线型

Fig.2 Raman spectra and fitted lines for alternating multilayer ta-C films annealed at different temperatures

BWF(Breit-Wigner-Fano)与 Lorentzian 函数通过离散与连续模型相互耦合,具有非对称的形式,用以

拟合非晶碳的 Raman 谱线^[9]。非对称 BWF 函数表达式为:

$$I(\omega) = \frac{I_0 [1 + 2(\omega - \omega_0)/Q\Gamma]^2}{1 + [2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2} + (a + b\omega) \quad (2)$$

式中: I_0 为最强峰值强度; ω_0 为最强峰值的 Raman 位移; Γ 为半高峰宽 (FWHM); Q 为 BWF 的耦合系数; $a + b\omega$ 为线性背底强度修正项 (a, b 为常数)。

多层膜的 Raman 谱拟合数据 (G 峰峰位、 G 峰半高宽和耦合系数) 如图 3 所示。其中,耦合系数 Q 值 ($Q < 0$) 的大小反映了 Raman 谱线的非对称程度。当 $Q^{-1} \rightarrow 0$ 时, BWF 线型又可以恢复到 Lorentzian 线型。当 Q 值减小时, BWF 线型向低频 Raman 位移区延展偏移, 因此, 能够包含低频区 $1100 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 散射峰的信息。但是, 微小的环簇以及结构有序化会改变可见光 Raman 谱低频区 D 峰的位置与强度, 因此, 任何方法拟合得到的 D 峰值并不十分准确, 通常利用 G 峰表征薄膜的结构特性。

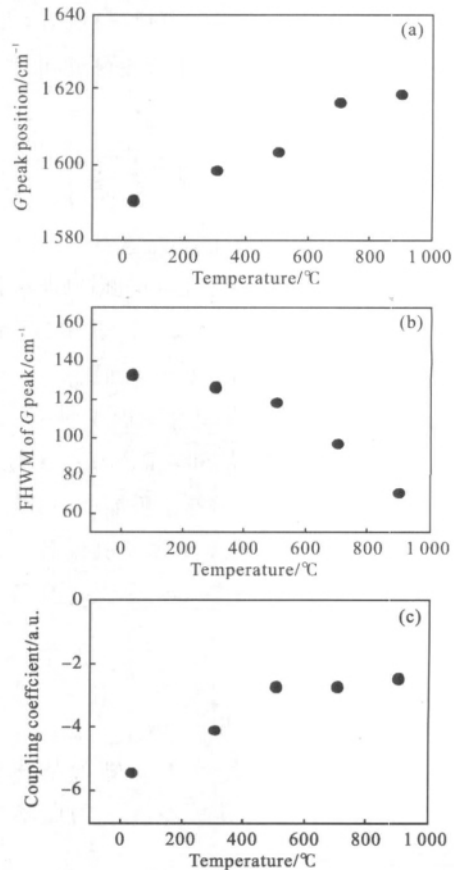


图 3 不同退火温度下多层 ta-C 膜的 Raman 谱拟合数据变化趋势

Fig.3 Fitted parameters of Raman spectra for alternating ta-C films annealed at different temperatures

由图 2 (a)~(c)可见,多层 ta-C 膜在 500 °C 以下退火前后,Raman 谱线以 1 200~1 700 cm^{-1} 区间的非对称宽峰为主要特征,谱峰中心均位于 1 560 cm^{-1} 附近,谱线的对称性良好。而且,由于谱线中 D 峰强度很弱,完全可以采用 BWF 单峰拟合。但当退火温度高于 500 °C(见图 2 (d), (e))后,D 峰($\sim 1 365 \text{ cm}^{-1}$)强度明显增强,谱线的非对称宽峰消失,薄膜石墨化程度增加。

从图 3 中也可以看出,随着退火温度的升高,G 峰峰位向高频偏移,半高宽也逐渐减小,同时,耦合系数逐渐增大,表明 sp^2 团簇化与结构有序化尺度逐渐增加,薄膜内 sp^2 杂化含量增加。在 500 °C 以下时,Raman 拟合参数的变化趋势较为缓慢,薄膜结构的变化主要是由于富 sp^2 子膜层中的部分团簇聚集,致使整个多层膜的 sp^2 含量有所增加,但富 sp^3 子膜层的结构还未发生较大的变化,保留了薄膜中高的 sp^3 含量,多层膜的热稳定性优良^[10]。当温度升至 700 °C 及以上时,拟合参数的变化程度增加,此时,富 sp^3 子膜层中的 sp^2 团簇也发生聚集,形成了较大尺寸的团簇结构,薄膜石墨化程度增加。根据化学反应的热力学理论,随着 sp^3 杂化含量的减小,反应活化能降低, sp^2 转变速率提高,则加剧了石墨化转变程度,薄膜热稳定性恶化^[11]。另外,退火后 G 峰宽度的减小也表明多层膜内应力下降。

2.2.2 硬度与模量

多层 ta-C 膜在 300 °C 与 500 °C 真空退火后的硬度与杨氏模量测量数据如图 4 所示。可以看出,多层膜的硬度和杨氏模量并没有下降,反而略微增加,分别由退火前的 40 GPa 与 470 GPa 增加到退火后的 44 GPa 与 490 GPa,这种增强效应对薄膜力学性能

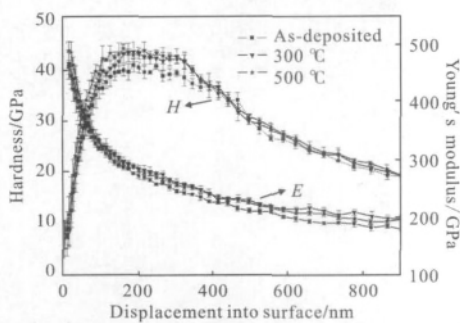


图 4 交叠多层 ta-C 膜在不同温度退火前后的硬度与杨氏模量数据

Fig.4 Hardness and Young's modulus of alternating multilayer ta-C film annealed at different temperatures

的改善十分有利。另外,纳米划擦实验结果表明:多层膜经 500 °C 真空退火后,在 0~180 mN 的划擦载荷范围内,膜层未发生断裂和脱落,仍具有优良的耐划擦与附着性,但薄膜的表面粗糙度有所增加^[12]。

Mcculloch^[13]通过高分辨透射电子显微镜(TEM)观察退火后多层 ta-C 膜的横截面结构发现,600 °C 真空退火可导致富 sp^2 子膜层的厚度增加 10%~20%。类似于高能离子轰击的热峰效应机制,真空退火还会使薄膜内原子发生迁移并重新排列,降低膜-基系统的应变能,使界面应力得到松弛,增加膜层的结合与附着性。而且,真空退火会使富 sp^2 子膜层内形成类石墨结构平面垂直于界面的择优取向排列,并聚集在界面附近。这些择优取向的石墨化区域使 A_i/B_i 界面得到增强,引起多层 ta-C 膜退火后硬度与杨氏模量略微增加。另外,Siegel^[14]研究发现,600 °C 真空退火还会引起部分 sp^3 结构转变为致密的纳米团簇结构,从而增强了薄膜硬度。

3 结论

由富 sp^2 与富 sp^3 子膜层交叠组成的多层结构可以有效降低 ta-C 膜的内压应力,提高薄膜生长厚度。同时,保留了富 sp^3 杂化结构的高硬度、高模量、高耐磨的力学性能,且多层 ta-C 膜具有优良的热稳定性,能够在 500 °C 以下保持结构与性能稳定。另外,在 500 °C 真空退火可以进一步降低多层膜的内应力,还能起到增加膜层硬度的作用。然而,对于多层 ta-C 膜真空退火后的增硬机制还需要大量细致的实验与理论研究。

参考文献:

- [1] Lifshitz Y, Kasi S R, Tabalais J W, et al. Subplantation model for film growth from hyperthermal species [J]. *Phys Rev B*, 1990, 41: 10468-10480.
- [2] Davis C A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment [J]. *Thin Solid Films*, 1992, 226: 30-34.
- [3] Pan Yongqiang, Wu Zhensen. Infrared optical properties of hydrogenated amorphous carbon films (a-C:H)[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(6): 777-779. (in Chinese) 潘永强,吴振森.含氢非晶碳膜(a-C:H)红外光学特性的研究[J]. *红外与激光工程*, 2006, 35(6): 777-779.

- [4] Gioti M, Logothetidis S, Charitidis C. Stress relaxation and stability in thick amorphous carbon films deposited in layer structure [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 184-186.
- [5] Sheeja D, Tay B K, Lau S P, et al. Structural and tribological characterization of multilayer ta-C films prepared by filtered cathodic vacuum arc with substrate pulse biasing [J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 132: 228-232.
- [6] Stoney G G. The tension of metallic films deposited electrolysis [C]//Proc R Soc London Ser A, 1909, 82: 172-175.
- [7] Logothetidis S, Gioti M, Charitidis C, et al. Stability, enhancement of elastic properties and structure of multilayered amorphous carbon films [J]. *Appl Surf Sci*, 1999, 138-139: 244-249.
- [8] Friedmann T A, Sullivan J P, Knapp J A, et al. Thick stress-free amorphous tetrahedral carbon films with hardness near that of diamond[J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 3820-3822.
- [9] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Phys Rev B*, 2000, 61: 14095-14107.
- [10] McCulloch D G, Xiao X L, Peng J L, et al. The structure and annealing properties of multilayer carbon films [J]. *Surf Coating Technol*, 2005, 198: 217-222.
- [11] Zhang L H, Gong H, Wang J P. Kinetics and mechanisms of the thermal degradation of amorphous carbon films [J]. *J Appl Phys*, 2002, 91: 9646-9651.
- [12] Pan Yongqiang, Wu Zhensen, Hang Lingxia, et al. Interface roughness of multilayer dielectric optical thin film[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2009, 38(3): 433-436. (in Chinese)
潘永强, 吴振森, 杭凌侠, 等. 多层介质薄膜膜层间界面粗糙度及光散射[J]. 红外与激光工程, 2009, 38(3): 433-436.
- [13] McCulloch D G, Peng J L, McKenzie D R, et al. Mechanisms for the behavior of carbon films during annealing[J]. *Phys Rev B*, 2004, 70: 085406.
- [14] Siegal M P, Tallant D R, Provencio P N, et al. Untrahard carbon nanocomposite films [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 3052-3054.

下期预览

高速近红外 1 550 nm 单光子探测器

杨 皓, 王 超, 孙志斌, 王 迪, 翟光杰

(中国科学院空间科学与应用研究中心, 北京 100190)

摘 要: 高速近红外 1 550 nm 单光子探测器采用半导体制冷和热管风冷混合技术, 雪崩二极管工作于盖革模式下, 使用交流耦合方式提供门脉冲信号, 通过延迟补偿和采样边沿锁存方式消除尖脉冲干扰, 采用反馈门控减小后脉冲的影响。采用了 ECL(Emitter Couple Logic)与 TTL(Transistor-Transistor Logic)混合电子技术提高单光子探测系统的运行频率, 其频率可大于 10 MHz; 另外, 通过对雪崩信号的放大来提高信号的动态范围, 进一步优化探测器的性能。实验测试与分析表明, 探测器在时钟频率 10 MHz、温度 -62 °C、门脉冲宽度 8 ns 的条件下的最优性能参数为: 量子探测效率 12.8%, 暗计数率 $3.76 \times 10^{-6} \text{ ns}^{-1}$, 噪声等效功率 $8.68 \times 10^{-19} \text{ W/Hz}^{1/2}$ 。