

文章编号:1007-2780(2010)04-0515-04

通过提高生长温度改善碳化锗薄膜的性能

胡超权^{1,2}, 王笑夷³, 陈 红³, 朱嘉琦¹, 韩杰才¹, 郑伟涛^{2*}

- (1. 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080, E-mail:huchaoquan0119@yahoo.com.cn;
2. 吉林大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012;
3. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 光学系统先进制造技术重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘 要: 利用磁控溅射制备碳化锗($\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$)薄膜,系统地研究了生长温度(T_g)对所获薄膜成分及性能的影响并揭示了它们之间的内在关系。研究发现所有 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜样品均为非晶结构,随着 T_g 从 60 ℃ 增加到 500 ℃,膜中锗含量增加,而碳含量相对降低,这种成分的改变增加了膜中组成原子的平均质量,进而导致薄膜折射率从 2.3 增加到 4.3,这种折射率大范围连续可调的特性十分有利于 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 多层红外增透保护膜的设计和制备。此外研究还发现,随着 T_g 的增加, $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 膜中 Ge—H 和 C—H 键逐渐减少,这不但显著减小了薄膜在~5.3 μm 和~3.4 μm 处的光吸收,而且显著提高了薄膜的硬度。这些结果表明,提高生长温度是调制 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜成分、改善其光学和力学性能的有效途径。

关 键 词: 生长温度;碳化锗;性能
中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A

Performance Improvement of Germanium Carbide Films by Increasing Growth Temperature

HU Chao-quan^{1,2}, WANG Xiao-yi³, CHEN Hong³,
ZHU Jia-qi¹, HAN Jie-cai¹, ZHENG Wei-tao^{2*}

- (1. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150080, China, E-mail:huchaoquan0119@yahoo.com.cn;
2. School of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;
3. Key Laboratory of Optical System Advanced Manufacturing Technology,
Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: Germanium carbide ($\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$) films have numerous attractive properties, which make them promising candidates for applications in the field of multilayer antireflection and protection coating of IR window. Although many investigations on the $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ films prepared by different deposition techniques have been performed, it is still difficult to summarize from the literature and thus to understand the relationships between the growth process and the film properties. Effects of experimental parameters such as growth temperature on the composition and properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ films deposited by reactive magnetron sputtering are not well explored.

In this work, the effects of growth temperature (T_g) on the composition, optical and mechanical properties for $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ films, prepared via reactive magnetron sputtering, have been investigated. It is found that T_g remarkably influences the film composition, which

收稿日期: 2010-01-24; 修订日期: 2010-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 50832001); 吉林大学科学前沿与交叉学科创新项目(No. 200903022)

作者简介: 胡超权(1977—), 男, 吉林梅河口人, 博士, 讲师, 主要从事光学和超硬薄膜材料研究。

* 通讯联系人: E-mail: wtzheng@jlu.edu.cn

results in a pronounced change in the refractive index, optical gap and hardness of the film. As T_g increases from 60 °C to 500 °C, the content of carbon and hydrogen in the film decreases, which leads to a significant increase in the refractive index from 2.3 to 4.3 and an accompanying decrease in the optical gap from 1.4 eV to 1.0 eV. Furthermore, with increasing T_g the fraction of C—H and Ge—H bonds in $Ge_{1-x}C_x$ film decreases, which significantly decreases optical absorption at $\sim 5.3 \mu\text{m}$ and $\sim 3.4 \mu\text{m}$, and at the same time enhances the hardness of the film. These results suggest that growth temperature is one of key parameters for preparing $Ge_{1-x}C_x$ films with excellent performance.

Key words: growth temperature; germanium carbide; performance

1 引 言

ZnS 是目前首选的远红外 ($8\sim 11.5 \mu\text{m}$) 窗口材料,但受固有光学和力学性质的限制,其表面需要镀制红外增透保护膜^[1]。碳化锗 ($Ge_{1-x}C_x$) 是一种理想的 ZnS 红外窗口增透保护薄膜材料^[2, 3],它的主要优点在于:

- (1) 红外透明,与 ZnS 结合良好;
- (2) 在红外波段光吸收小,应力小;
- (3) 折射率依 Ge、C 含量的不同可在 $2\sim 4$ 大范围变化。

目前制备 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜的方法主要包括反应蒸发、磁控溅射和等离子体增强化学气相沉积。尽管国内外研究者对 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜进行了大量研究,但不同制备方法和沉积条件下获得的 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜的性能存在较大差异,生长条件-成分-性能三者关系尚不十分清楚。本文利用磁控溅射方法以 Ar/CH_4 作为放电气体制备 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜,系统地研究了生长温度 (T_g) 对 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜成分、光学和力学性质的影响并探讨了它们之间的内在关系。

2 实 验

$Ge_{1-x}C_x$ 薄膜利用磁控溅射方法^[4-6]制备,靶材为高纯度单晶 Ge(111),靶与基底相距 80 mm,放电气体为高纯 CH_4 (99.99%) 和 Ar (99.99%)。磁控溅射系统电源的射频频率为 13.56 MHz,真空室背景真空度为 6×10^{-4} Pa。分别采用环境温度 (约为 60 °C)、200 °C、300 °C、400 °C、500 °C 5 个不同的生长温度 (T_g) 制备 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜。在实验中,射频功率、溅射压强和 $CH_4/(CH_4 + Ar)$ 流量比分别保持为 150 W、1.0 Pa 和 20%。为了满足各种表征的需要,在实验中将 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜同时沉积在单晶 Si(001) 和光学玻璃基底上。其中,沉积在光学玻璃基底上的薄膜样品用于紫外-可见光-近红

外波段透射率的表征,而单晶 Si 基底上的薄膜样品用于其他方面的表征。X 射线衍射 (XRD) 光谱测试采用 Rigaku D/MAX-rA 型衍射仪, $Cu K\alpha$ 放射源; X 射线光电子能谱 (XPS) 测试采用 VG ESCALAB MKII 型光电子能谱仪,射线源为 $Al K\alpha$; 傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱测试采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Spectrum One B 型红外光谱仪,取值范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$; 紫外-可见光-近红外透射光谱测试采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 900 型 UV-VIS-NIR 光谱仪,取值范围为 $0.3\sim 2.5 \mu\text{m}$; 薄膜样品的光学常数通过紫外-可见光-近红外透射谱计算获得; 硬度测试使用 MTS Nanoindenter II XP 型纳米压痕仪,其中每个样品测 4~6 点,硬度取其平均值。

3 结果与讨论

图 1(a) 为一个典型 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜样品的 XPS 全谱图,各种元素特征峰的标识如图所示。利用 Ge3d 峰和 C1s 峰的积分面积,计算了不同 T_g 条件下获得 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜的 C 含量 (x),其结果如图 1(b) 所示。从图中可以看到,随着 T_g 的增加, C 含量逐渐降低。以往研究^[7, 8]表明, Ge 靶的物理溅射过程与 CH_4 分子的分解过程能够显著影响 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜的化学成分。当 Ge 靶溅射过程占主导地位时,膜中 Ge 含量增加; 相反,当 CH_4 分解过程占主导地位时,膜中 C 含量增加。考虑到目前实验中生长温度的改变不能显著影响 Ge 靶的溅射过程和 CH_4 的分解过程,因此,导致目前膜中 C 含量降低的主要原因是升温引起含碳基团脱附速率的增加。

图 2(a) 显示了 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜样品的 FTIR 吸收谱与 T_g 的变化关系,位于 $1\,900\text{ cm}^{-1}$ 处的 Ge—H 吸收峰和 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—H 吸收峰的同时出现表明膜中 H 原子既与 C 原子成键,又

与 Ge 原子成键,因此总的 H 原子浓度(C_H)应是 Ge—H 和 C—H 键浓度之和($C_{Ge-H} + C_{C-H}$)。Ge—H 和 C—H 键浓度可根据公式 $C=AI_a$ 计算获得,其中 I_a 是 Ge—H 和 C—H 吸收峰的积分强度, A 为吸收截面系数^[7](其中 $A_{Ge-H}=1\times10^{20} \text{ cm}^{-2}$, $A_{C-H}=1\times10^{21} \text{ cm}^{-2}$)。计算获得的 Ge—H、C—H 键及总的氢键浓度如图 2(b)所示,与料想的一样,随着 T_g 的增加,Ge—H、C—H 键及总的氢键浓度均逐渐降低,这归因于升温导致含氢基团脱附速率的增加。

图 3(a)为 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜的光学带隙与 T_g 的变化关系,从图中可以看到,随着 T_g 从 60 ℃ 逐渐升高到 500 ℃,光学带隙从 1.4 eV 降低至 1.0 eV,这是升温过程中膜中碳和氢含量持续降低导致的^[7]。图 3(b)显示了 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜的折射率与 T_g 的变化关系,可以看到,随着 T_g 从 60 ℃ 增加到 500 ℃,薄膜的折射率从 2.3 增加至 4.2。折射率反映了光在物质中传播时物质对光的阻碍程度,它与光子在物质中的散射密切相关。因此,原子的质量越大,它对光子的散射作用越强,相应地材料的折射率就越大。前面的成分分析表明随着 T_g 增加,膜中 Ge 含量增加,而 C 含量相对减少,这种成分变化增加了 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜中组成原子的

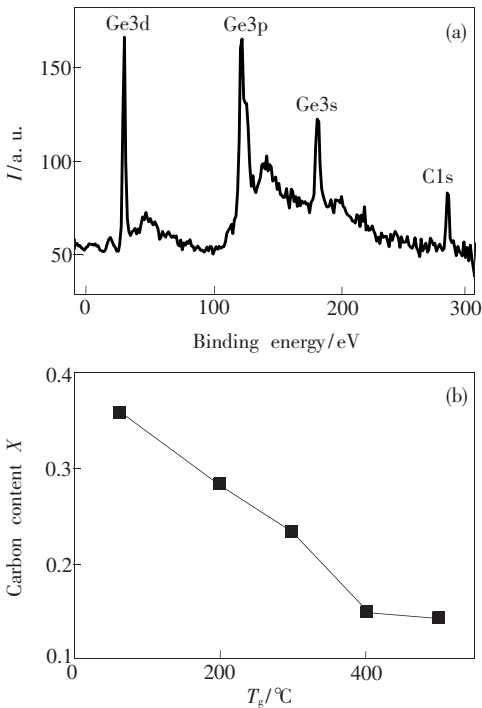


图 1 (a)典型 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜样品的 XPS 全谱以及(b) $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜中 C 的含量与 T_g 的关系
Fig. 1 (a)Typical XPS spectrum for $Ge_{1-x}C_x$ film, and (b) carbon content of $Ge_{1-x}C_x$ films as a function of T_g .

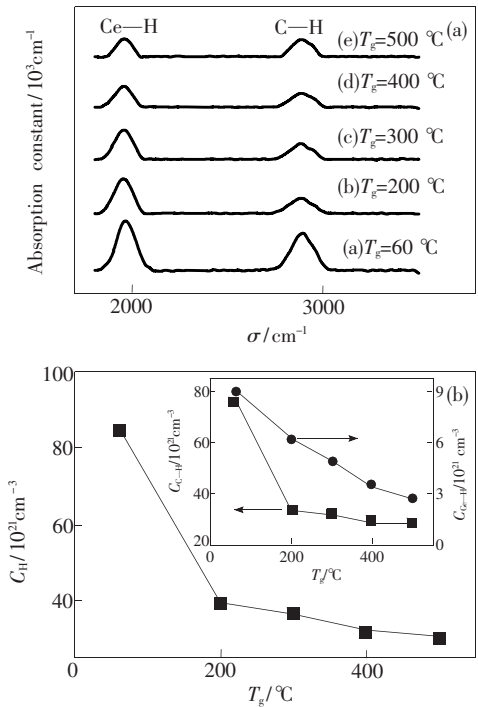


图 2 (a)不同 T_g 条件下 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜的 FTIR 吸收光谱以及(b)计算获得的 C_{Ge-H} 、 C_{C-H} 及 C_H .
Fig. 2 (a)FTIR absorption spectra for $Ge_{1-x}C_x$ films as a function of T_g , and (b) the calculated C_{Ge-H} , C_{C-H} and C_H for the same samples.

平均质量,从而显著增加了薄膜的折射率。值得注意的是,图 3(b)清楚地说明了通过控制 T_g ,可以大范围连续调节 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜的折射率(2.3~4.2),这十分有利于多层膜的设计和制备,对 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜材料作为红外增透保护膜的实际应用具有重要意义。

图 4 为 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜的硬度与 T_g 的变化关系,可以看出,随着 T_g 从 60 ℃ 增加到 500 ℃, $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜的硬度从 5.8 GPa 逐渐增加到 10.1 GPa,这说明高的 T_g 有利于制备硬的 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜。导致 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜硬度持续增加的原因主要有两点:一是随着 T_g 的增加,膜中 Ge 含量增加而 C 含量降低,这促进了膜中的 $sp^2\text{C—C}$ 键向 $sp^3\text{C—Ge}$ 转变^[7],使得 $Ge_{1-x}C_x$ 网络呈现了更多的类金刚石结构特征;二是 T_g 的增加显著减少了膜中的 Ge—H 键和 C—H 键(图 2)。由于这些氢键是终止键,它们的减少能显著提高 $Ge_{1-x}C_x$ 网络的平均原子配位数并降低空位密度,进而提高薄膜的致密度。值得注意的是,图 2(a)和图 4 清楚地显示了升高 T_g 不但能够减小薄膜在 $\sim 1\,900 \text{ cm}^{-1}$

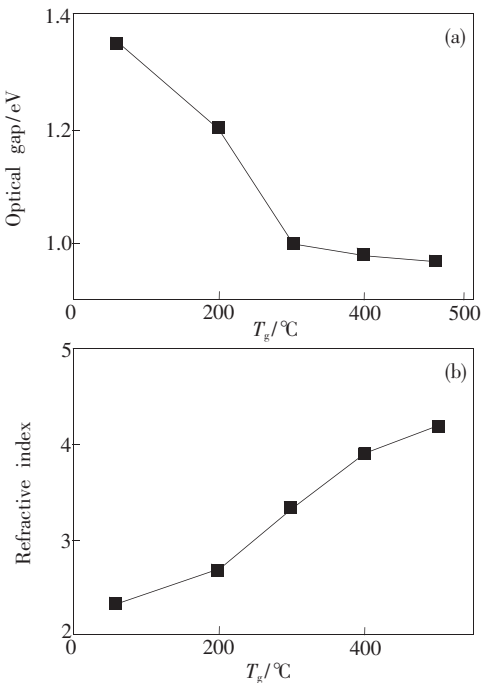


图 3 不同 T_g 条件下 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 膜的(a)光学带隙和(b)折射率

Fig. 3 (a)Optical gap and (b) refractive index for $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ films as a function of T_g

($\sim 5.3\text{ }\mu\text{m}$)和 $\sim 2\text{ }900\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 3.4\text{ }\mu\text{m}$)处的光吸收,而且能够显著提高薄膜的硬度,这为制备光学和力学性能均优异的 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜提供了途径。

参 考 文 献:

[1] Mackowski J M, Cimma B, Pignard R, *et al.* Rain erosion behavior of germanium carbide films grown on ZnS substrates [J]. *Proc. SPIE*, 1992, 1760:201-209.

[2] Kelly C J, Orr J S, Gordon H, *et al.* Application of germanium carbide in durable multilayer IR coatings [J]. *Proc. SPIE*, 1990, 1275: 122-134.

[3] Sah R E, Wild C, Koidl P, *et al.* Amorphous hydrogenated carbon-germanium films for hard multilayer IR optical coatings [J]. *Proc. SPIE*, 1990, 1275: 59-65.

[4] 马仙梅,荆海,王永刚,等. 氩气压强对溅射法制备 Ga 掺杂 ZnO 薄膜性能的影响 [J]. 液晶与显示, 2009, 24(6): 836-839 .

[5] 刘汉法, 张化福, 类成新, 等. 利用射频磁控溅射法在柔性衬底上制备 ZnO:Zr 透明导电薄膜[J]. 液晶与显示, 2009, 24(1):183-186.

[6] 李俊杰,王欣,卞海蛟,等. 磁振溅射 CN_x 薄膜的附着力、粗糙度与衬底偏压的关系 [J]. 发光学报, 2003, 24(3): 305-308.

[7] Hu Chaoquan, Zheng Bing, Zhu Jiaqi, *et al.* Increasing sp^3 hybridized carbon atoms in germanium carbide films by increasing argon ion energy and germanium content [J]. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 2010, 43:135103(1-10).

[8] Hu Chaoquan, Zheng Weitao, Tian Hongwei, *et al.* Effects of the chemical bonding on the optical and mechanical properties for germanium carbide films used as antireflection and protection coating of ZnS windows [J]. *J. Physics-Condensed Matter*, 2006, 18:4231-4241.

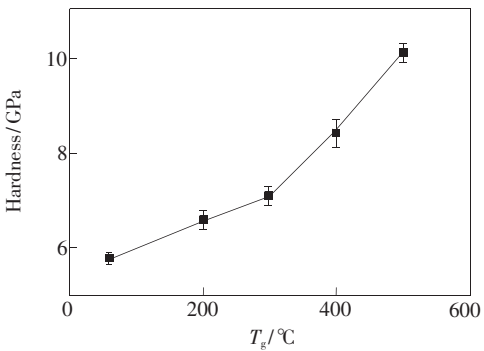


图 4 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 膜的硬度与 T_g 的变化关系

Fig. 4 Hardness for $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ films as a function of T_g

4 结 论

利用磁控溅射方法制备了 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜,研究发现生长温度(T_g)能够显著影响 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜的成分、化学键和性能。随着 T_g 从 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $500\text{ }^\circ\text{C}$,薄膜的折射率从 2.3 增加至 4.2,表明了可以通过控制 T_g 大范围连续调节 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜的折射率,这种特性十分有利于 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 多层红外增透保护膜的设计和制备。此外,升高 T_g 能显著减少膜中 Ge—H 和 C—H 键,从而在降低 $\sim 5.3\text{ }\mu\text{m}$ 和 $\sim 3.4\text{ }\mu\text{m}$ 光吸收的同时,显著提高 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 膜的硬度。这些结果表明提高生长温度是改善 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜光学和力学性能的有效途径。