

射频功率对辉光聚合物薄膜结构与光学性质的影响

牛忠彩¹⁾²⁾ 何智兵^{2)†} 张颖²⁾ 韦建军¹⁾ 廖国²⁾ 杜凯²⁾ 唐永建²⁾

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2011年8月18日收到; 2011年9月27日收到修改稿)

采用三倍射频辉光放电聚合技术, 利用低压等离子聚合装置在不同功率条件下制备辉光放电聚合物 (GDP) 薄膜. 利用表面轮廓仪、Fourier 变换红外光谱仪表征所制备薄膜在不同功率下的生长速率和化学结构, 讨论了功率变化对薄膜生长速率和化学结构的影响. 利用元素分析仪和紫外可见光谱仪表征 GDP 薄膜中碳氢原子比和光学性质. 研究表明: 薄膜的生长速率随射频功率的增大先增加后减少, 功率为 40 W 时, 生长速率可达到 0.34 $\mu\text{m}/\text{h}$. 在波长大于 500 nm 的可见光区, GDP 薄膜的光学透过率都在 90% 以上. GDP 薄膜的光学间隙随射频功率的增大先减少后增加, 射频功率为 50 W 时制备 GDP 薄膜的光学间隙最小.

关键词: 辉光放电聚合物, 沉积速率, Fourier 红外吸收, 光学性质

PACS: 68.35.bm, 78.20.-e, 78.30.-j, 81.15.Gh

1 引言

激光惯性约束聚变 (ICF) 是实现受控热核聚变反应的一种主要方式^[1]. 辉光放电聚合物 (GDP) 薄膜因其具备较高的力学性能、化学稳定性、较好的光学透过性、良好的热稳定性等优点, 在 ICF 物理实验的研究中常作为靶丸烧蚀层^[2,3]. 近 20 年, 有关 GDP 涂层的研究一直是国内外研究的热点和重点. 国外从 20 世纪 70 年代就开始了相关领域的研究, 如今已取得了较为明显的进展, 基本满足聚变物理实验的需求^[4-7]. 然而我国在该方向的研究起步相对较晚, 在 GDP 薄膜的制备技术、结构及性能方面还急需深入研究. 在 ICF 物理实验与靶制备的研究过程中, 须对 GDP 靶丸的内外表面粗糙度、靶丸内 DT 燃料冰层等参数与性质进行表征. 光学表征时, 要求 GDP 壳层在可见光和近红外区具有良好光学性能, 有利于实现 DT 冰层的光学测量和红外加热, 有利于通过光学技术均化靶丸内的 DT 冰层^[8,9]. 要制备符合 ICF 物理实验与检测要求的 GDP 靶丸, 就需要对其 GDP 壳层的光学性能展开研究. 在 GDP 靶丸壳层制备过程中, 工艺参数如射频功率、工作气压、反应气体流量比等对 GDP 薄膜的化学组成与光学性能有很大影响.

目前, 国内外对 GDP 薄膜光学性能研究的工作鲜见报道. 本文主要研究了射频功率对 GDP 薄膜化学结构与光学性能的影响规律, 讨论了 GDP 薄膜的化学结构, C/H 元素原子比与光学性能之间的相互关系.

基于 ICF 物理实验的实际需要, 本文采用低压等离子体聚合技术, 在不同射频功率条件下制备 GDP 薄膜. 利用 XP-200 型表面轮廓仪、Fourier 变换红外光谱仪 (FTIR)、元素分析仪和紫外可见光谱仪 (UV-VIS) 对 GDP 薄膜的沉积速度、化学结构、C/H 原子含量比和光学性能进行了表征. 分析了功率对 GDP 薄膜的沉积速率、化学结构、C/H 原子含量比和光学性能的影响, 并讨论了其相互关系, 为 ICF 物理实验所需 GDP 靶丸烧蚀层制备技术的研究奠定基础.

2 实验

实验采用的射频低压等离子体聚合装置如图 1 所示, 主要包括样品室、真空机械泵、扩散分子泵、气体流量计、射频电源及自动匹配器等组成. 等离子体发生区由电感线圈和锥形石英管组成. 实

† E-mail: he_zhibing@126.com

验射频电源为三倍频发生器, 频率 $M = 40.68 \text{ Hz}$. 反应所用气体为 H_2 (纯度 99.999%) 和反式二丁烯 (T_2B , 纯度为 99.995%), 通过流量控制器精确控制反应气体的流量. 气体的流量参数设定: H_2 为 10 sccm (1 sccm = 1 mL/min), T_2B 为 0.4 sccm. 采用射频电感耦合技术使混合气体在锥形石英管内离解、离化形成等离子体, 通过在基底上的物理吸附和化学吸附形成结构致密的薄膜. 镀膜前样品室内的本底压强抽至 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 薄膜沉积时样品室压强维持在 10 Pa. Si 片与石英片基底距离石英管口 3.0 cm. 射频功率选取 20, 30, 40, 50, 60 W, 在沉积结束后进行原位的 H^+ 处理 2 h^[10]. 实验通过调整沉积时间来得到厚度相同的 GDP 薄膜, 薄膜厚度控制约为 5 μm .

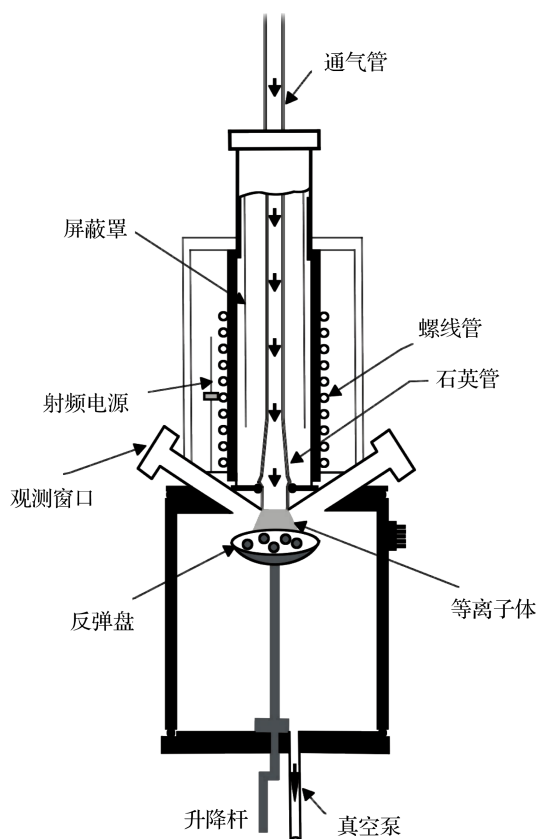


图1 射频低压等离子体聚合装置示意图

实验采用 XP-200 表面轮廓仪来测量沉积薄膜的厚度, 根据沉积薄膜厚度和所用时间的简单关系, 计算出薄膜的沉积速度. 采用 Nicolet Nexus670 Fourier 变换红外光谱仪对 GDP 薄膜化学结构进行分析, 波数范围为 $400\text{—}4000 \text{ cm}^{-1}$. 利用 Carlo Erba 1106 元素分析仪对薄膜中的碳氢原子含量比进行表征. 采用 Perkin Elmer UV/Vis Spectrometer 紫外-可见分光光谱仪对 GDP 薄膜的光学性质进行分析,

测量所用的 GDP 薄膜沉积在表面光洁的石英片, 测试波长范围 200—1100 nm.

3 结果与讨论

3.1 GDP 薄膜的沉积速率

图 2 为薄膜沉积速率随功率变化曲线. 从图中可以看出, GDP 薄膜的生长速率呈现先增大后减小的变化趋势. 功率从 20 W 升到 40 W 时, 薄膜的生长速率随着功率的增加近似线性增大, 在功率 40 W 至 60 W 时薄膜的沉积速率逐渐下降. 当射频功率为 40 W 时, 沉积速率达到最大值, $v = 0.34 \mu\text{m/h}$. 制备 GDP 薄膜的生长速率是由所形成等离子体中的有效活性粒子片段的沉积、 H , H^+ 刻蚀以及活性离子冲击对生长膜面共同起作用的结果. 薄膜的生长过程是由电感线圈产生的高频电磁场使有效单体 T_2B 离化为 CH 片段 (CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ 等) 的沉积聚合的. 随着射频功率从 20 W 增加到 40 W, 功率的增加将带来等离子体中气体分子平均耗散能的增加^[11], 公式为

$$E = \frac{Pdc}{N} \times \tau = A \frac{P}{\psi}, \quad (1)$$

式中, E 为每个气体分子的平均耗散能, P 为实时吸收的功率, A 为常数, ψ 为气体总流量. 由 (1) 式可以看出气体分子的平均耗散能与射频功率成正比. 单个分子平均耗散能增加, 有机气体分子更容易离解. 由于 H_2 比 T_2B 化学键断裂所需能量高: $E(\text{H—H}) = 4.5 \text{ eV}$, $E(\text{C—H}) = 4 \text{ eV}$, $E(\text{C—C}) = 3.6 \text{ eV}$, $E(\text{C=C}) = 6.4 \text{ eV}$ ^[11], 可知在一定射频功率下, T_2B 比 H_2 易于断键形成等离子体. 功率从 20—40 W, 混合气体中的 T_2B 离化程度逐渐升高, 有效等离子体片段的数量增加, 因而基底上沉积成膜的有效粒子片段的几率增大^[12], 所以薄膜的生长速率先随功率的增加而增大. 功率增加到 40 W 时, T_2B 离化程度接近最大值. 继续增大射频功率, 此时, H_2 的离化程度显著增加. H^+ 和 H 的增多, 离子的刻蚀效应加剧, 由于 T_2B 的有效等离子化片段已达到极限, 相应沉积 GDP 薄膜的有效片段速率接近最大值. 但是增加射频功率引起 H^+ 浓度和能量增加, H^+ 离子刻蚀效应加强, 使薄膜表面及次表面分子层的部分基团被刻蚀出表面的几率增加. 另外功率的提高也引起 T_2B 离化片段的能量增加, 其对基底已沉积薄膜表层的撞击作用增强, 在飞向基底时表层不稳定基团容易受到撞击离开生长薄膜表面的几率也在增加. 两种刻蚀效应的作

用下,使 GDP 薄膜的沉积生长速率在 40 W 以后随功率的增加而下降^[12].

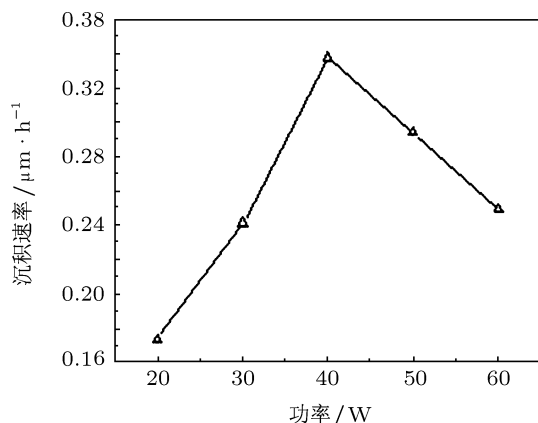


图2 薄膜沉积速率随射频功率的变化曲线

3.2 GDP 薄膜的组成结构

红外光谱不仅能表征薄膜中分子基团的种类,还可以定性地分析薄膜中基团的相对含量比例^[14].图3为不同射频功率条件下 GDP 薄膜的红外吸收光谱图,从图中可见吸收谱有明显变化的波数范围主要集中在 2700—3100 cm^{-1} 和 1200—1800 cm^{-1} .

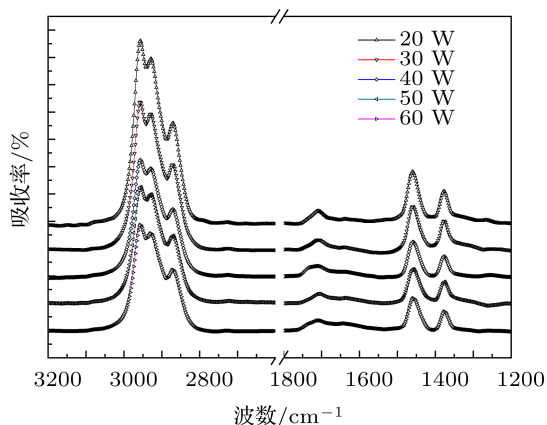


图3 不同射频功率条件下 GDP 薄膜的红外吸收光谱

从图3中可以看出, GDP 薄膜中含有 C—H 键的伸缩振动、弯曲振动和 C=C 双键的振动吸收峰.在 2800—3100 cm^{-1} 范围为 C—H 伸缩振动区,其包含的吸收峰有 2956.2, 2929.0 和 2870.9 cm^{-1} ,分别对应 sp^3CH_3 反对称伸缩振动吸收峰、 sp^3CH_2 反对称伸缩振动吸收峰、 sp^3CH_3 对称振动吸收峰^[15].弯曲振动区 1200—1500 cm^{-1} 存在有两个吸收峰 1456.3, 1376.7 cm^{-1} ,分别是 sp^3CH_3 反对称弯曲振动、 sp^3CH_3 对称弯曲振动^[15].还有 C=C

双键的振动吸收峰,位于 1711.5 cm^{-1} ,对应着 —CH=CH— CH_3 , —CH=CH— CH_3 峰的相对强度随功率的增加不断降低.功率为 40—60 W 的谱图出现较为明显的 1640.0 cm^{-1} 峰,对应 —CH=CH₂ 键,峰强度随功率的升高不断升高.这是由于功率升高导致分子平均耗散能增加, T₂B 中的甲基键发生断键几率大幅度增加,同时能量较大的粒子刻蚀也有利于 sp^2 形成^[16],因而双键峰强度不断提高.由图横向对比发现 C—H 伸缩振动区和弯曲振动区内的各峰面积随着功率的增加都减小,可定性地推知薄膜中 H 元素的相对含量逐渐减少^[14].

对 C—H 伸缩振动区内的各峰分析表明,随射频功率的增加,对应 sp^3CH_2 峰的相对强度逐渐增大.功率的增大引起单个分子的平均能量增加, H⁺ 数量增加,导致 H⁺ 对 GDP 薄膜的刻蚀作用加强,有利于形成碳链较长和网状结构的 sp^3CH_2 键^[17], sp^3CH_2 的含量升高.所以 sp^3CH_2 的峰强度随功率增大而增大,从而 sp^3CH_3 峰相对强度随功率增大不断减小, GDP 薄膜的交联化程度提高.

3.3 GDP 薄膜中碳氢含量

为了更清楚地了解 GDP 薄膜中组成元素原子含量的变化,采用元素分析仪对薄膜样品中碳、氢原子相对含量进行定量分析.图4为 GDP 薄膜中碳氢原子比随射频功率变化的曲线.由图可知:随着功率的增加,碳氢原子的比值从 0.6695 上升到 0.7221;碳原子的相对含量在增加,氢原子的相对含量在逐渐减少.这是由于功率增大, GDP 薄膜的脱氢效应加强,能量较大的 H 离子对薄膜表面的刻蚀,容易把表层和次表层的游离的 H⁺ 和 H 相结合生成 H₂, 或者与薄膜中 —CH₃ 结合形成 CH₄ 气体^[15],从薄膜中逃逸出来.这样致使薄膜中的 H 含量减小,所以碳氢原子比随功率的增大而上升.这

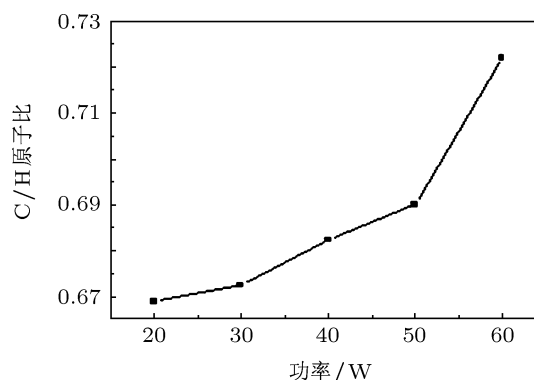


图4 GDP 薄膜中碳氢原子比随射频功率的变化曲线

与红外吸收谱对薄膜中的 H 含量定性分析结果相一致.

3.4 GDP 薄膜的光学性质

由于 ICF 物理实验中 GDP 靶丸在其微球测量与球内冰层表征等方面有重要应用, 要求对 GDP 薄膜的光学透过性进行深入研究. 紫外 - 可见光谱是研究薄膜光学性质的重要技术手段. 图 5 为不同射频功率下制备的 GDP 薄膜的紫外 - 可见光透过率曲线, 其中插图是波长范围 420—620 nm 的放大图. 对于厚度有较小差别的样品, 根据光通过物质时衰减的 Lambert 定律

$$I = I_0 \times \exp(-\alpha d_f) \quad (2)$$

进行归一化, I_0 为薄膜前的光强度, I 为薄膜后的光强度, α 为薄膜的光学吸收系数, d_f 为薄膜的厚度. 从图中可以看到, 在波长大于 500 nm 的可见光区, 所有 GDP 薄膜的透过率很高, 都在 90% 以上, 这是由于薄膜中含有较高的光学透过性较好的 sp^3C-C 键, 在可见光区具有较好的光学透光性. 在波数小于 500 nm 时, GDP 薄膜的透过率开始明显下降, GDP 薄膜对此波长范围内的光具有较强的吸收性, 在近紫外区透过率接近于 0 值. 由放大的插图可以看出, 射频功率 20—50 W, GDP 薄膜的光的透过率变化较明显, 射频功率增加, 薄膜透射光截止限向波长增大的方向移动. 透射光的截止波长发生‘红移’, 这是由于 GDP 薄膜在紫外 - 可见光照射下分子内外层电子跃迁的方式为 $\pi \rightarrow \pi^*$, π 电子是通过共轭而进一步离化的, 离化效应降低了 π^* 的轨道能级. 并且 GDP 薄膜分子中共平面的共轭双键含量随功率增大而增加, 所以透过率波长向长波方向

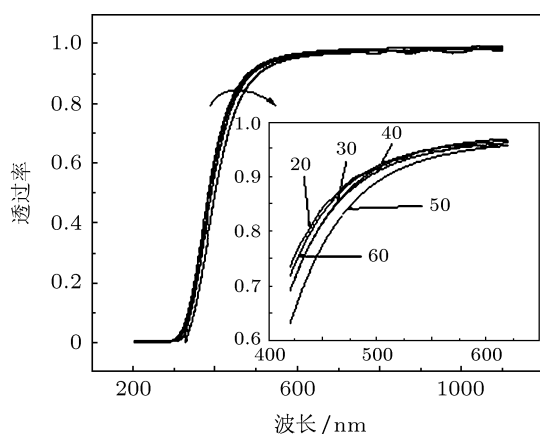


图 5 不同射频功率条件下 GDP 薄膜的紫外 - 可见光的透射光谱

偏移. 射频功率 60 W 时, 单体 T_2B 中的双键开始断裂, $C=C$ 含量减少. 薄膜无序结构中的 sp^2C-C 团簇增大, 容易形成碳链更长或网状的结构, GDP 薄膜的透过率曲线向波长较短的方向移动.

薄膜的光学带隙能更量化地反映 GDP 薄膜的光透光率的截止波长变化, 光学带隙是研究薄膜结构和光学性能的重要参数 [19]. 根据能带理论, 由 Tauc 公式 [18]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n}, \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{1}{d_f} \ln \left(\frac{1}{T} \right), \quad (4)$$

式中 A 为与材料有关的常数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为薄膜的光学带隙宽度, n 是与 GDP 薄膜属性有关的常数, α 为薄膜的光学吸收常数, T 为薄膜的紫外 - 可见光的透过率. 对 GDP 薄膜, 取 $n = 1/2$. 碳氢薄膜中的光学带隙一般认为是薄膜中化学元素的 π 成键轨道与 π^* 反键轨道的能量差所决定 [20]. 利用 (3), (4) 式, 由紫外 - 可见光谱数据可以计算出 GDP 薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 光子能量关系. 图 6 为不同功率下的 GDP 薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $(h\nu)$ 的关系曲线, 将曲线的线性部分反延长与横轴 $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ 相交所得数值即为薄膜涂层的光学带隙 [20]. 由放大的图可以看出所绘制曲线的线性部分是近似平行的, 通过做图可得到薄膜的光学带隙数值如表 1 所示.

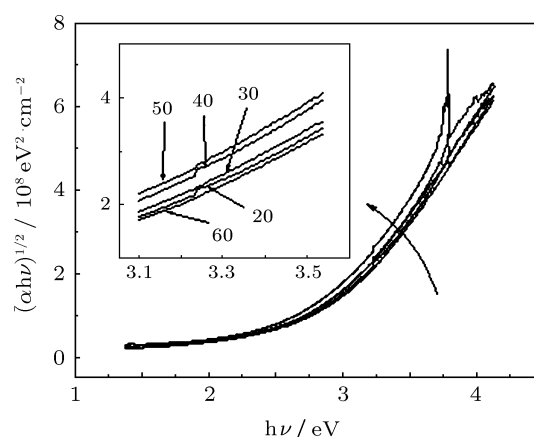


图 6 不同射频功率条件下 GDP 薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $(h\nu)$ 的关系曲线

表 1 不同射频功率条件下 GDP 薄膜的光学带隙计算值

功率/W	20	30	40	50	60
光学带隙/eV	2.83	2.77	2.704	2.69	2.80

由表 1 看出, GDP 薄膜的光学带隙随射频功率的增大先减少后增加, 功率为 50 W 时 GDP 薄

膜的光学间隙最小. 薄膜中主要基团含有 sp^3 , sp^2 , H, 其中 sp^2 表现为 C=C 和类苯环状碳链. C=C 含量与光学带隙有紧密的关系, 光学带隙随 C=C 双键含量的增加而减少 [21-22]. 随着射频功率的提高, T_2B 分子中的 C—C, C—H 键离化程度增加, 薄膜中的 C—C, C—H 键含量减少, 从而薄膜中的 C=C 相对含量增加, GDP 薄膜的光学带隙随射频功率的增大而减少. 射频功率为 50 W 时, GDP 薄膜中的 C=C 双键含量最大, 这也与 Wang 等 [22] 对碳氢薄膜光学间隙的研究一致, 认为光学间隙取决于薄膜中的 sp^2 的 C=C 双键含量 [20]. 射频功率 60 W 时, 由于大量的 H^+ 离子离化刻蚀薄膜表面, 利于形成团簇较大的类苯环 sp^2 和交联化程度较高的网络结构 [16], 薄膜中的 C=C 双键含量降

低, 导致光学间隙升高.

4 结论

本文对不同射频功率下制备 GDP 薄膜的沉积速率、结构组成、碳氢原子比及光学性能进行了研究. 随射频功率的增加, GDP 薄膜的生长速率先增大后减小, 功率为 40 W 时, 薄膜的沉积速率最大. 波长大于 500 nm 的可见光区, GDP 薄膜的透过率很高, 在 90% 以上. GDP 薄膜的光学间隙随射频功率的增加先减少后增大. 功率为 50 W 时, GDP 薄膜的光学间隙最小. 制备 GDP 薄膜中含有较高含量的 C=C 双键, 较低的 H 含量. 较低的射频功率下制备的 GDP 薄膜光学透过性质较好.

- [1] Zhang J, Chang T Q 2004 *Fundamentals of the Target Physics for Laser Fusion* (Vol.1) (Beijing: Satate Defense Industry Press) pp1-5 (in Chinese) [张钧, 常铁强 2004 激光核聚变靶物理基础 (第一版) (北京: 国防工业出版社) 第 1—5 页]
- [2] Zhang B L, He Z B, Wu W D, Liu X H, Yang X D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4636 (in Chinese) [张宝玲, 何智兵, 吴卫东, 刘兴华, 杨向东 2009 物理学报 **58** 6436]
- [3] Mcquillan B W, Nikroo A, Steinman D A, Elsnor F H, Czechowicz D G, Hoppe M L, Sixtus M, Miller W J 1996 GA-A22494
- [4] Yan J C, He Z B, Yang Z L, Zhang Y, Tang Y J, Wei J J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036501 (in Chinese) [闫建成, 何智兵, 阳志林, 张颖, 唐永建, 韦建军 2011 物理学报 **60** 036501]
- [5] Bouquet N A, Cook R, McQuillan B W, Pagnio R, Takagi M 2003 *General Atomic Report* GA-A24483
- [6] Alger E, Antipa N, Biesiada T, Bhandarkar S, Castro C, Chen K C, Choate C, Condor A, Dzenitis B, Fair J, Farrell M, Giraldez E, Hamza A, Horner J, Huang H, Johnson M, Kroll J, Moreno K, Montesanti R, Nikroo A, Parham T, Reynolds J, Stadermann M, Suratwala T, Taylor J, Wegner P 2010 *Ignition Campaign Target Fabrication*, Llnl-ar-459204
- [7] Nikroo A, Castillo E, Hilla D, Greenwood A L 2003 *General Atomic Report* GA-A24453
- [8] Biener J, Mirkarimi P B, Tringe J W, Baker S L, Wang Y M, Kucheyev S O, Teslich N E, Wu K J, Hamza A V, Wild C, Wornner E, Koidl P, Bruehne K, Fecht H J 2006 *Fusion Science and Technology* **49** 737
- [9] Chen K C, Cook R C, Huang H 2006 *Fusion Science and Technology* **49** 750
- [10] Wu W D, Luo J S, Huang Y, Zhang Z W 2000 *High Power Laser and Particle Beam* **5** 593 (in Chinese) [吴卫东, 罗江山, 黄勇, 张占文 2000 强激光与粒子束 **12** 593]
- [11] Bauer M, Schwarz-Selinger T, Jacob W 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 073302-1
- [12] Jiang X, Beyer W, Reichelt K 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 1378
- [13] Li H X, Xu Z, Chen J M, Zhou H T, Liu H W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1885 (in Chinese) [李红轩, 徐洮, 陈建敏, 周惠娣, 刘惠文 2005 物理学报 **54** 1885]
- [14] Hirakuri K K, Minorikawa T, Friedbacher G 1997 *Thin Solid Film* **302** 5
- [15] Wexler A S 1967 *Appl. Spectros. Rev.* **1** 29
- [16] Easton C D, Jacob M V 2009 *Thin Solid Film* **517** 4402
- [17] Czechowicz D G, Casillo E R, Nikroo A 2002 *General Atomic Report* GA-A23753
- [18] Ding W Y, Wang H L, Ju D Y, Cai W P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 028105 (in Chinese) [丁万昱, 王华林, 巨东英, 蔡卫平 2011 物理学报 **60** 028105]
- [19] Zeng L G, Liu F M, Zhong F W, Ding P, Cai L G, Zhou C C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 038203 (in Chinese) [曾乐贵, 刘发民, 钟文武, 丁芑, 蔡鲁刚, 周船仓 2011 物理学报 **60** 038203]
- [20] Choi S, Lee K R, Oh S G, Lee S 2001 *Appl. Surf. Sci.* **247** 217
- [21] Liu X H, Wu W D, He Z B, Zhang B L, Wang H B, Cai C Z 2009 *High Power Laser and Particle Beam* **21** 1853 (in Chinese) [刘兴华, 吴卫东, 何智兵, 张宝玲, 王洪斌, 蔡从 2009 强激光与粒子束 **21** 1853]
- [22] Wang X, Harris H R, Bouldin K, Temkin H, Gangopadhyay S, Strathman M D, West M 2001 *Appl. Phys.* **87** 621

Influence of radio frequency power on the structure and optical properties of glow discharge polymer films

Niu Zhong-Cai¹⁾²⁾ He Zhi-Bing^{2)†} Zhang Ying²⁾ Wei Jian-Jun¹⁾ Liao Guo²⁾
Du Kai²⁾ Tang Yong-Jian²⁾

1) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

2) (*The Centre of Laser Fusion Research, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 18 August 2011; revised manuscript received 27 September 2011)

Abstract

Taking advantage of triple radio frequency, hydrocarbon polymer films are fabricated at different powers by the glow discharge polymerization technology. The deposition rates, the chemical structures, the atomic ratios and the optical properties are studied. The thicknesses of glow discharge polymer (GDP) films are measured by the surface profiler technology. The chemical compositions of GDP films are characterized by FT-IR spectra and element analysis. The optical properties of GDP films are investigated by UV-VIS spectra. With RF power increasing from 20 W to 60 W, the deposition rate of GDP films first increases 0.34 $\mu\text{m}/\text{h}$, then decreases after the RF power reaches 40 W. In visible light area more than 500 nm, the optical transmittances of all GDP films are more than 90%. The optical band gaps of GDP films first decrease, then reaches the minimum at the RF power of 50 W, then increases when the RF power increases from 20 W to 60 W.

Keywords: the glowing discharge polymer films, deposition rate, FT-IR spectrum, optical property

PACS: 68.35.bm, 78.20.-e, 78.30.-j, 81.15.Gh

† E-mail: he_zhibing@126.com