

热处理对制备辉光放电聚合物薄膜结构及光学性能的影响

贾晓琴¹⁾²⁾ 何智兵^{2)†} 牛忠彩¹⁾²⁾ 何小珊²⁾ 韦建军¹⁾ 李蕊¹⁾²⁾ 杜凯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)

(2012年9月10日收到; 2012年11月1日收到修改稿)

利用低压等离子体聚合技术制备了约 5 μm 的辉光放电聚合物薄膜, 将所制备的样品放入热处理炉中通入氩气保护, 分别在 280 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$, 320 $^{\circ}\text{C}$, 340 $^{\circ}\text{C}$ 进行热处理. 对热处理后的样品采用傅里叶变换红外吸收光谱 (FT-IR) 分析了不同热处理温度对薄膜结构的影响. 对 CH 振动区进行了分峰高斯拟合, 定量的分析了官能团的变化. 利用紫外可见光谱仪分析了热处理前后薄膜在紫外—可见光区域内光学透过率及光学带隙的变化. 结果表明: 随着热处理温度的升高, 薄膜中 H 含量减少, 薄膜中甲基相对含量减少, 而双键、芳香环结构相对含量增加, 在 600 nm 以后的可见光区, 薄膜的透过率减小. 薄膜光透过率的截止波长红移, 光学带隙减小.

关键词: 热处理, 薄膜结构, 等离子体聚合, 光学性能

PACS: 68.60.Dv, 68.55.-a, 81.15.Gh, 78.20.-e **DOI:** 10.7498/aps.62.056804

基础参考数据.

1 引言

辉光放电碳氢聚合物 (GDP 靶丸) 因具有较高的强度和热稳定性, 且在可见—红外光区具有良好的透过性, 成为惯性约束聚变 (ICF) 物理实验的首选靶丸^[1-2]. GDP 靶丸制备的主要工艺过程详见文献 [3], 主要为以聚- α -甲基苯乙烯 (PAMS) 微球作为芯轴, 在 PAMS 微球上沉积一定厚度均匀的 GDP 薄膜, 然后在氩气保护下进行热解, 以去除内部的芯轴材料^[4]. 在 GDP 球壳的制备过程中, 对聚- α -甲基苯乙烯 (PAMS) 芯轴的热降解工艺, 要求 GDP 烧蚀涂层具备良好的热稳定性能、较高的抗张强度、良好的光学透过性等性能. 所以研究热处理工艺对 GDP 薄膜的化学结构、光学透过性的影响成为 GDP 靶丸制备技术中的重要研究内容. 本文研究了芯轴热解温度范围的热处理过程对 GDP 薄膜的化学结构与光学性能的影响, 为制备出满足 ICF 物理实验需求的 GDP 靶丸烧蚀层提供重要的

2 实验

实验采用低压等离子体增强化学气相沉积 (LPPECVD) 方法制备 GDP 涂层. 具体实验装置如图 1 所示, 主要由等离子体发生区、真空室、射频电源以及匹配器组成, 等离子体发生区由数匝电感线圈围绕锥形石英管组成, 气体至上而下进入石英管, 在射频电场的作用下, 形成辉光放电等离子体. 在 40.68 MHz 射频电源的激发下, 以纯度为 99.995% 的反式二丁烯 (C_4H_8) 和 99.9999% 的氢气 (H_2) 的混合气体为原料, 分别在 Si 基底和石英片基底上沉积 GDP 薄膜. 实验前, 将硅、石英片衬底先后置入去离子水、丙酮、酒精浴中利用超声波清洗机清洗各 10 min. 本实验在背景真空度为 1.60×10^{-3} Pa, 工作压强为 20 Pa, 功率为 20 W, T_2B 和 H_2 的流量分别为 0.6 和 10 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下在基底上沉积 GDP 薄膜. 通过控制沉积时间来控

† 通讯作者. E-mail: he_zhibing@126.com

制薄膜的厚度,使其厚度控制在 5—6 μm 的范围内.将制备的 4 个 GDP 薄膜样品置于氩气做保护的真空高温炉内以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别在 280°C , 300°C , 320°C , 340°C 进行热处理,并且在每个温度处保温 6 h.

利用 AMBiOS XP-200 台阶仪测量薄膜厚度;利用 Nicolet NEXUS670 傅里叶变换红外分光光度计,对同一样品在不同热处理温度下且波数在 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 区域内的红外吸收光谱进行分析,从而得到 GDP 薄膜成分及化学结构随热处理温度的变化情况.采用 Perkin Elmer UV/Vis Spectrometer 紫外-可见分光光谱仪,对沉积于表面光洁石英片上的 GDP 薄膜的光学性质进行了测试,其测试波长范围为在 $200\text{--}1100\text{ nm}$.

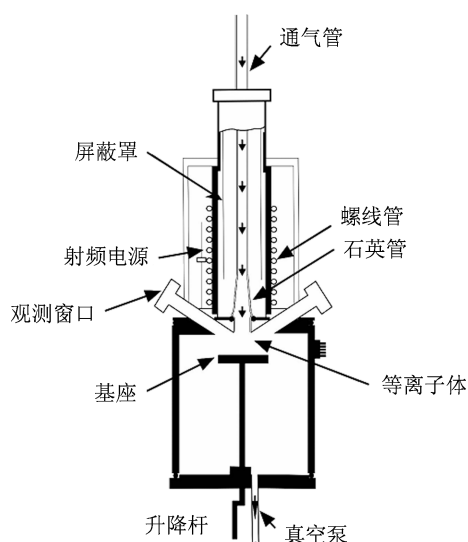


图1 低压等离子体聚合装置

的相关信息. GDP 薄膜在未热处理及不同热处理温度下的红外吸收光谱如图 2 所示. 图中各谱峰对应薄膜中各种红外吸收活性振动模式的吸收. 从图中可以看出, GDP 薄膜主要包括 C—H 伸缩振动、弯曲振动和 C=C 的振动模式. 其中 C—H 伸缩振动集中在 $2870\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 频段^[6-10], 主要包含中心位于 2955.0 cm^{-1} 附近的 sp^3CH_3 反对称伸缩振动模式、中心位于 2928.8 cm^{-1} 附近的 sp^3CH_2 对称伸缩振动模式及中心位于 2870.4 cm^{-1} 附近的 sp^3CH_3 对称伸缩振动模式; C—H 弯曲振动特征频率集中在 1400 cm^{-1} 附近^[6], 主要包括中心在 1457.7 cm^{-1} 附近的 sp^3CH_3 反对称弯曲振动模式和中心在 1376.6 cm^{-1} 附近的 sp^3CH_3 对称弯曲振动模式; 此外, $1580\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的吸收峰主要来自 $>\text{C}=\text{C}<$, 或有可能是少量的 $>\text{C}=\text{O}$. 对比不同热处理温度下的红外吸收光谱可知, 各基团的振动强度均随着热处理温度的升高而降低. 由图 2 中 C—H 吸收峰的强度可推测出薄膜中成键的 H 随热处理温度的增加而不断减少^[11].

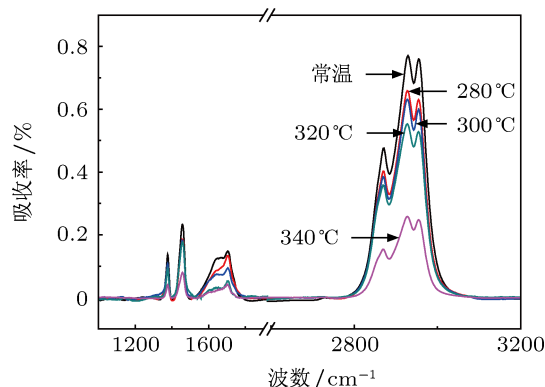


图2 同一样品不同退火温度下红外吸收光谱比较

3 结果与分析

3.1 样品不同热处理温度下红外吸收光谱

在高含氢量的 GDP 薄膜(氢原子含量在 40%以上)中几乎所有的 sp^3 杂化的碳原子都是被氢原子所饱和的^[5]. 在这类薄膜材料内 H 原子可能存在的方式为孤立被吸附埋覆在薄膜内部, 或者是以 C—H 键合的方式存在, 薄膜的各种性能主要依赖于薄膜内在的网络结构, 如 C—C, C—H 的键合类型以及薄膜内部氢原子所占的比例. 通过测试不同热处理温度下 GDP 薄膜的 FTIR 光谱, 可获得 GDP 薄膜样品结构及化学键随热处理温度变化

鉴于 C—H 伸缩振动区各化学键存在强烈的耦合, 为了进一步定量分析薄膜中各化学键的变化规律, 对 $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 FTIR 光谱进行高斯拟合, 其结果如图 3 所示. 拟合结果表明: GDP 薄膜在 $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 波段范围包含 6 个振动吸收峰, 其对应的峰位与峰面积见表 1. 通过计算薄膜中各基团的相对含量, 得到如下变化: sp^3CH_3 的含量从 19.69%降低到 6.49%; sp^3CH_2 的含量由 26.1%增加到 46.36%; sp^2CH_2 的含量由 15.47%增加到 29.786%; sp^3CH 的含量由 13.05%增加到 17.37%, 即 GDP 膜中 CH^3 相对含量减少, CH^2 与 CH 相对含量增加. 因此, 随着热处理温度的升

高, 就会失去交叉链接碳簇上的甲基, 而碳簇形成芳香环或双键碳氢链因更为稳定而变化较小, 另外

薄膜网状结构中的悬挂键与周围的悬挂键重新结合成双键, 从而导致了其相对含量的增加.

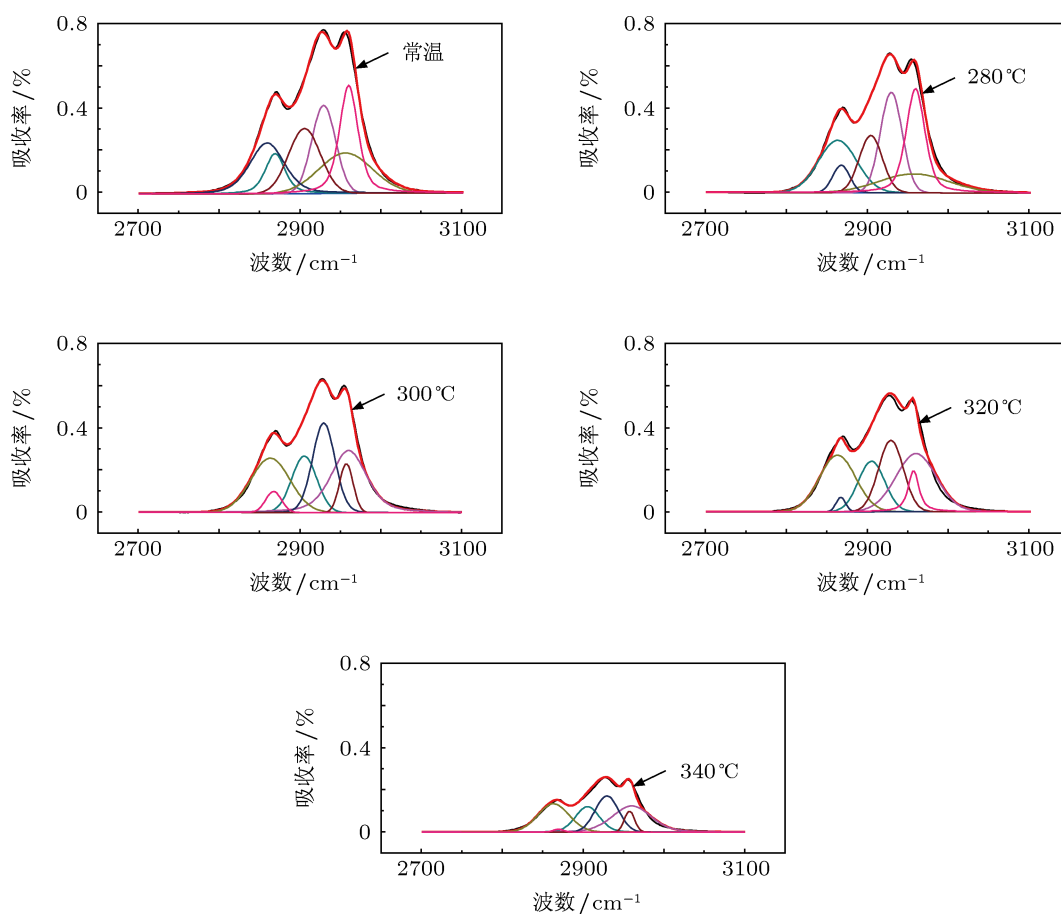


图3 FT-IR 的高斯拟合图

表1 GDP 薄膜的峰

温度	sp ² CH ₂ 对称振动		sp ³ CH ₃ 反对称和对称振动				sp ³ CH 振动		sp ³ CH ₂ 反对称和对称振动			
	峰位/cm ⁻¹	峰面积	峰位/cm ⁻¹	峰面积	峰位/cm ⁻¹	峰面积	峰位/cm ⁻¹	峰面积	峰位/cm ⁻¹	峰面积	峰位/cm ⁻¹	峰面积
未热处理	2960	18.064	2956	15.75	2869	7.234	2906	15.229	2929	15.458	2859	15.007
280 °C	2960	17.345	2958	9.541	2868	3.383	2905	9.681	2930	16.104	2863	14.694
300 °C	2960	19.389	2957	4.911	2867	2.446	2905	10.354	2929	15.246	2863	15.617
320 °C	2960	17.57	2957	4.5	2867	1	2905	9.802	2929	13	2863	15
340 °C	2960	8.207	2957	1.576	2869	0.212	2905	4.788	2929	6.208	2863	6.57

由以上分析可知, 在 GDP 薄膜中主要存在 H—H, C—H, C—C, C=C, 其键能分别为: $E(\text{H—H}) = 4.5 \text{ eV}$, $E(\text{C—H}) = 4 \text{ eV}$, $E(\text{C—C}) = 3.6 \text{ eV}$, $E(\text{C=C}) = 6.4 \text{ eV}$ ^[12,13], 图 4 为 GDP 薄膜的热解过程

示意图. 由于薄膜在加热过程中 C—CH₃ 键能量相对较低, 首先断裂, 这是由于温度较低时主链上部分支链上的甲基 (CH₃) 可能由于周围环境的影响处于亚稳定的状态, 从而先断开碳碳键 (C—C) 释

放出甲烷 (CH_4). 随着温度的升高, C—H 键, H—H 键依次发生断裂, 从而 C—C 网状结构中较大的碳氢片断被裂解成多种碳氢化合物, 裂解的碳氢化合物都以气体的形式释放出来 [13]. 结果导致薄膜中的成键 H 含量减少. 由于甲基或氢原子与碳链断开, 导致产生的悬挂键与氢离子结合生成甲烷或氢

气逸出, 同时网状结构中的悬挂键与周围的悬挂键重新结合成双键, 从而使得薄膜中的氢减少, 双键增加 [14,15]. 此外, 由于薄膜的脱氢效应, 即产生的氢离子又会提取薄膜表面和次表面的氢, 以氢气的形式逸出, 进一步使得薄膜中成键的氢减少, 双键增加. 这一结论与 Wildd 等 [16] 的研究相一致.

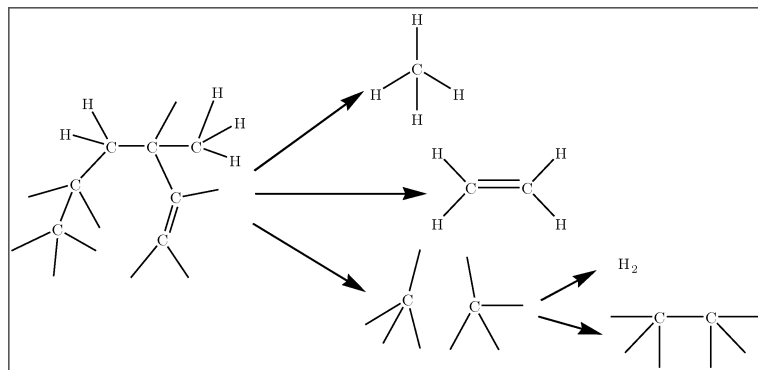


图4 辉光放电聚合物热裂解过程

3.2 热处理前后光学性质的比较

采用紫外-可见分光光谱仪对沉积在石英片上的薄膜进行表征, 结果如图 5 所示. 从图中可以看出: 在大于 600 nm 的波段范围 GDP 薄膜的透过率均可达 90% 以上; 在小于 600 nm 的波段均呈迅速减小的趋势, 说明在该波段薄膜具有较强的吸收特性. GDP 薄膜的透过率随着热处理温度的增加呈降低的趋势, 即出现“减色效应”; 同时 GDP 薄膜的吸收边随着热处理温度的增加出现了深色位移现象, 也称为“红移”. 可以利用紫外-可见光照射下的分子内外层电子跃迁理论来解释这种现象. 随着温度的升高, 薄膜中分子的化学键依次发生断裂, 进而形成新的化学键, 由上面的红外谱图分析可知, 薄膜中的 sp^2 含量随着热处理温度的增加而依次增加. 由于 GDP 薄膜的非晶态结构, sp^2 主要以乙烯, 芳香环的结构规则地分布于 GDP 薄膜中, 且 sp^2 具有形成稳定离域键环状结构的特性, 其主要是芳香环的结构 [17]. sp^2 含量越大, 成键趋势越强 [18], 所以随着热处理温度的升高薄膜中芳香环结构的相对含量也随之增加. 芳香环是典型的包含共轭 π 键 (离域键) 的分子, 其中有遍及六个碳原子的大 π 键. 因为在紫外-可见光的照射下 GDP 薄膜中分子的内外层电子是以 $\pi-\pi^*$ 的方式进行跃迁, 可以从两方面去解释上面的“红移”现象. 首先, π 电子是通过共轭而进一步离化的, 由于苯环共轭分子的增加

使得离化效应增强, 然而离化效应能够降低 π^* 轨道的能级, 由跃迁公式 $\Delta E = hc/\lambda$, 可知 ΔE 减小; 其次, 分子中由于形成两个或两个以上的双键的共轭体系, π 电子处在离域分子轨道上, 与定域轨道相比, 占有电子的成键轨道的高能级与未占有电子的反键轨道的最低能级的能级差减小, 即 $\pi-\pi^*$ 跃迁的能量减小, 因此最终使得吸收向长波方向位移.

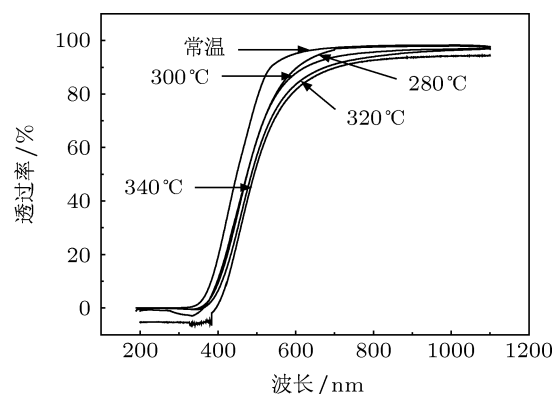


图5 同一薄膜退火前后薄膜的紫外可见透过率的变化

因为薄膜的光学带隙是研究薄膜结构和光学性能的重要参数, 它能够定量的反映薄膜光透过率的截止波长变化 [19]. 根据所得膜的透射光谱曲线, 按照从透射光谱学计算膜光学常数的方法, 可获得各吸收区膜的吸收系数 α . 根据能带理论, 由 Tanc

公式^[20]推导可知,吸收系数与光学带隙存在关系:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{\text{opt}}), \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{d_f} \ln \left(\frac{1}{T} \right), \quad (2)$$

式中 B 为常数, $h\nu$ 为光子能量. 利用关系式 (1), (2) 得出不同热处理温度下 GDP 薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $(h\nu)$ 的关系曲线, 根据 Tanc 作图, 将曲线的线性部分延长至 0 得到在横坐标上的截距, 即为该薄膜的光学带隙如图 6 所示. 结果表明, 随着热处理温度的增加薄膜的光学带隙逐渐减小. GDP 薄膜中 sp^3 和 sp^2 的 σ 键形成了 σ 价带态和 σ^* 导带态, 之间是宽度为 6 eV 的带隙; 同时, sp^2 键合结构形成了较弱的 π 键, 在 $\sigma-\sigma^*$ 带隙中引入了 π 价带态和 π^* 导带态, 这些态形成了带边并控制着薄膜的光学带隙^[21]. 由于 π 价带态和 π^* 导带态之间间隙较小, 因此 GDP 薄膜的光学带隙主要决定于薄膜中 sp^2 的含量. 由于光学带隙通常被认为是由薄膜中元素化学键的成键轨道与反键轨道的能量差决定的^[17], 所以 E_{opt} 值主要决定于 sp^2 形成的 π 键结构, π 键形成的离域范围越大, 电子跃迁的能量差越小, E_{opt} 值越小. 随着热处理温度的升高, 薄膜中 H 释放, 大量的 sp^3 转化为 sp^2 , 从而使得薄膜成环的可能性增加, 从而使共轭 π 键形成的离域范围增加; 同时, 使

得 $\pi-\pi^*$ 边态密度增加而 $\sigma-\sigma^*$ 的边态密度降低, 最终导致薄膜光学带隙的减少.

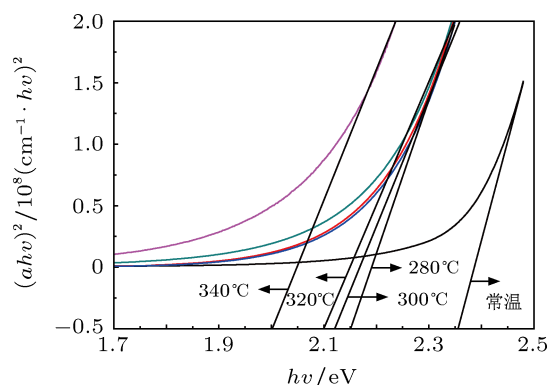


图6 不同退火温度下薄膜的光学带隙

4 结论

通过研究 GDP 薄膜在不同温度下热处理后的红外吸收光谱和紫外—可见光谱变化, 研究发现: 热处理对薄膜的键合形式、各种化学键的含量及光学性能有明显影响. 随着热处理温度的升高薄膜中成键的氢、甲基减少, 即支链减少; 而双键、芳香环结构增加, 碳链变长; 在 600 nm 以后的可见光区, 薄膜的透过率减小. 薄膜光透过率的截止波长红移, 光学带隙减小.

- [1] 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, 刘兴华, 杨向东 2009 物理学报 **58** 6436]
- [2] Wmcquillan B, Nikroo A, Steinman D A, Elsner F H, Czechowicz D G, Hoppe M L, Sixtus M, Miller W J 1996 *General Atomics Report GA-A22494*
- [3] Yian J C, He Z B, Yang Z L, Chen Z M, Tang Y J, Wei J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8005 (in Chinese) [闫建成, 何智兵, 陈志梅, 唐永建, 韦建军 2010 物理学报 **59** 8005]
- [4] Hoppe M L, Sr, Steinman D A 2007 *General Atomics Report GA-A 25664*
- [5] Li H X, Xu T, Wang C W, Chen J M, Zhou H D, Liu H W 2006 *Thin Solid Films* **515** 2153
- [6] Ristein J, Stief R T, Ley L 1998 *Journal of Applied Physics* **84** 3836
- [7] Kim M H, Lee J Y 1991 *Journal of Materials Science* **26** 4787
- [8] Bounouh Y, Theye M L, Dehbi-Alaoui A, Matthews A, Stoquet J P 1995 *Phys. Rev. B* **51** 9597
- [9] Qing Zhang, Yoon S F, Rusli, Yang H, Ahn J 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1349
- [10] Czechowicz D G, Castillo E R, Nikroo A 2002 *General Atomics Report GA-A 23753*
- [11] Li H X, Xu T, Wang C B, Chen J M, Zhou H D, Liu H W 2006 *Thin Solid Films* **515** 2155
- [12] Kim M H, Lee J Y 1991 *Journal of Materials Science* **26** 4787
- [13] Jiang X, Beyer W, Reichelt K 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 1378
- [14] Veres M, Koos M, Pocsik I 2002 *Diamond and Related Materials* **11** 1110
- [15] Piazza F, Golanski A, Schulze S, et al 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 358
- [16] Kim M H, Lee J Y 1991 *Journal of Materials Science Physics* **26** 4787
- [17] Liu D P, Yu S H J, Ma T C 2000 *Chinese Journal of Materials Research* **14** 555 (in Chinese) [刘东平, 俞世吉, 马腾才 2000 材料研究学报 **14** 555]
- [18] John C Angus 1992 *Thin Solid Films* **216** 126
- [19] 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 物理学报 2011 **60** 028105]
- [20] Zeng L G, Liu F M, Zhong W F, Ding P, Cai L G 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]
- [21] Ye C, Ning Z Y, Cheng S H, Wang X Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2041 (in Chinese) [叶超, 宁兆元, 程珊华, 王响英 2002 物理学报 **51** 2041]

Influence of heat treatment on the structure and optical properties of glow discharge polymer films

Jia Xiao-Qin¹⁾²⁾ He Zhi-Bing^{2)†} Niu Zhon-Cai¹⁾²⁾ He Xiao-Shan²⁾
Wei Jian-Jun¹⁾ Li Rui¹⁾²⁾ Du Kai²⁾

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

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

(Received 10 September 2012; revised manuscript received 1 November 2012)

Abstract

The glow discharge polymer (GDP) films each with a thickness of about 5 μm are deposited by low-pressure plasma polymer apparatus. The GDP films are heat-treated at different temperatures of 280, 300, 320 and 340 $^{\circ}\text{C}$ in Ar atmosphere. The influence of heat treatment on the structure of GDP film is characterized by FT-IR. The optical transparency and optical band of GDP film are investigated by UV-VIS spectrum. The results show that with temperature increasing, the relative content of CH_3 decreases, while the relative content values of CH_2 and CH increase. The H content in GDP film decreases. The optical band gap decreases, and the transmittance in a range of more than 600nm decreases too.

Keywords: heat treatment, structure, plasma polymer, optical property

PACS: 68.60.Dv, 68.55.-a, 81.15.Gh, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.62.056804

† Corresponding author. E-mail: he_zhibing@126.com