

激光化学气相淀积铁薄膜

李士新 丁泽安 楼祺洪

(中国科学院上海光机所)

Laser chemical vapour deposition of Fe thin film

Li Sixing, Ding Ze'an, Lou Qihong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

提要: 用氯化铯准分子激光分解 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在石英片上沉积铁薄膜。研究了激光能量密度、淀积时间对膜层特性的影响, 获得最大淀积速率 1.7 nm/脉冲

关键词: XeCl 准分子激光器, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分解, Fe 薄膜

引言

激光化学气相淀积(LCVD)是将一定波长和功率的激光束辐照待淀积的基片, 基片置于金属有机化合物或其它一些有机或无机分子的气体中, 由于激光作用使该气体分解出原子并淀积在基片上形成膜层。Solomon 和 Meller^[1] 首先利用激光分解 WCl_6 获得了钨的气相淀积。近年来随着准分子激光、三倍频钇铝石榴石激光的迅速发展, 人们可以在紫外和近紫外区获得强的激光辐射, 在几十种金属元素中实现了薄膜淀积, 并开展半导体及非金属薄膜的研究^[2]。

与电子束蒸镀和离子束溅射技术相比, 激光化学气相淀积可避免电子束和离子束对基片内部引起的辐射损伤。

此外, 高强度紫外激光作用于某些有机气体上, 由于紫外激光具有较高的单光子能量, 可使有机气体的化学键断裂, 形成原子及游离的自由基。而且强激光作用于洁净的基片表面, 可将基片表面加热, 使表面分子自由能增大, 利于吸附被激光分解出来的原子, 形成薄膜。只要激光束是均匀的, 用激光化学气相淀积法生长薄膜具有分布均匀、膜层和基板之间结合牢固等特点。

本文采用具有近似正方形光束截面的 X 光预电离准分子激光束作光源, 进行较大面积(cm^2)的薄膜淀积研究。研究了淀积时间、能量密度对膜层厚度的影响; 在一定的工作参数下, 获得最大淀积速率为

100.0 nm/min , 以每分钟 60 脉冲计, 淀积速率约为 1.7 nm/脉冲 ; 利用测量反射率方法测量膜厚随时间及空间的分布; 在较大面积下研究了膜层的均匀性。

实验装置及膜层厚度测量

激光化学气相淀积的实验装置如图 1 所示。一台 X 光预电离脉冲 XeCl 准分子激光的输出波长为 308 nm ^[3], 最大脉冲输出能量可达 1 J 以上, 实验中使用的典型激光脉冲能量为 $0.5 \sim 0.6 \text{ J}$, 相应的峰值功率约为 10 MW 左右, 由于在大面积淀积过程中, 激光束光斑的均匀性是一个十分重要的参量, 我们用小孔扫描法测量激光束沿 x 、 y 二个方向上的能量分布。其结果示于图 2, 图 2(a) 是垂直于激光放电电场的 y 方向上的激光能量分布。注意到测量用的小孔直径为 2 mm , 在激光束的边缘区仅能接收到激光束中心区能量的一半, 因此, 实际的激光能量分布如虚线所示。在平行于激光放电电场的 x 方向上, 激光能量的分布曲线如图 2(b) 所示。离阴极区的能量稍小, 这是由于在阴极附近有一个暗区, 暗区厚度小于 1 mm , 考虑它对激光能量分布测量引入的误差, 事实上的能量分布亦应由图 2(b) 的虚线给出。

我们还观察到激光分布场中还有间距很小(mm 以下)的细丝状结构, 用上述小孔扫描法反映不出, 但对膜层均匀性却很有影响。为此用一组透镜(f_1 , f_2)及一小孔(D_1)组成空间滤波器, 适当选择透镜焦距及小孔直径, 使细丝结构不再出现。

激光束通过 45° 反射镜入射到样品池中, 样品

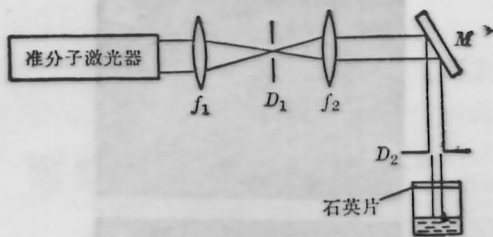


图1 激光化学气相沉积的实验装置

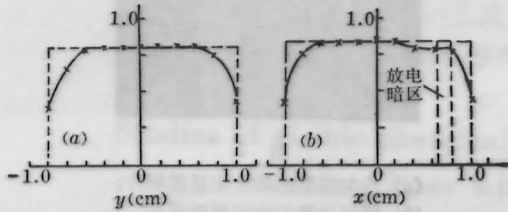


图2 激光输出光斑在二个方向上的能量分布

池上端是待沉积的石英基片, 下端放置液态的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 溶液, 用氮气将样品池内的空气排走。光阑 D_2 用以控体沉积区的面积及形状。

采用椭圆偏振仪可以测量膜层的厚度, 并能测出膜层的绝对厚度, 但很难用于膜层厚度的实时测量。为此我们用 He-Ne 激光测反射率以确定膜层厚度。把用调制盘调制的 He-Ne 激光束聚焦到膜层表面的某一点上, 检测其反射光并用示波器显示, 即可求得反射率, 将石英基片上无膜层区的反射率定义为参考值, 则可以求得膜层区相对无膜层区的相对反射率。然后把所获得的厚度小于 300nm 的薄膜的反射率与用椭圆偏振仪测量的膜厚一一对应起来, 其结果如图 3 所示。只要严格保持 He-Ne 激光束的聚焦条件及入射到待测膜层的角度不变, 图 3 可作为定标曲线。图 3 中反射率为 8% 时, 相当于无膜层石英基板的反射率。

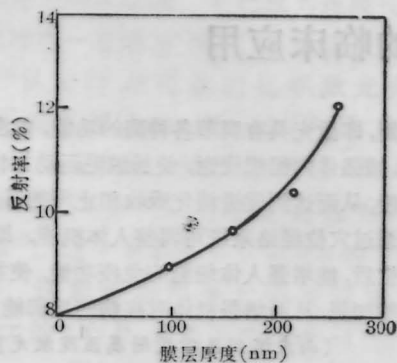


图3 用 He-Ne 激光测量的膜层反射率与膜层厚度的关系曲线

影响膜层特性的因素

1) 激光能量密度对膜层厚度的影响

通过控制激光器的工作参数以及适当的光学衰减片可改变激光束在沉积表面的能量密度。经过反复的实验测量, 发现氯化氙激光分解 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的气相沉积存在一个阈值能量密度。同时, 由于采用透射式沉积装置, 当激光能量密度过高, 激光束本身会破坏沉积好的膜层, 即存在一个破坏阈值。

一般而言, 对于一定的激光照射时间和条件, 膜层厚度应随激光能量密度增大而变厚(图 4)。

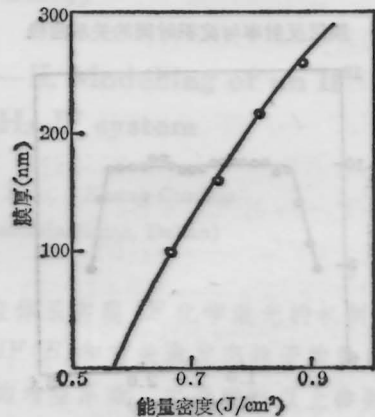


图4 沉积时间为 3min 时, 膜层厚度与激光能量密度的关系曲线图

从图 4 可见, 在我们实验条件下, 产生激光化学气相沉积的阈值能量密度为 $0.56\text{J}/\text{cm}^2$ 。测得沉积产生的铁膜的破坏阈值为 $1.1\text{J}/\text{cm}^2$ 。据此, 实验中将控制激光能量密度在 $0.7\sim 1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 范围内。

2) 沉积时间对膜层厚度的影响

固定激光脉冲能量密度, 在一定的脉冲重复率下, 我们测量了膜层厚度与沉积时间的关系, 其结果由图 5 给出。在沉积时间小于 3min 时, 膜层厚度随沉积时间的增加而变厚, 并可计算出沉积速率约 $50\text{nm}/\text{min}$ 。当沉积时间大于 3min 后, 发现膜层厚度反而呈现下降趋势。这是因为在透射式的光学系统中, 薄膜除了沉积过程外, 还有一个被激光消融蒸发的过程, 沉积时间加长, 综合两过程, 膜厚可呈下降趋势。因此, 沉积的薄膜厚度会受到一定的限制。

如果采用较低的能量密度, 可以改善上述问题, 经过参量的最佳化, 获得的最大沉积速率可达 $100\text{nm}/\text{min}$ ($\sim 1.7\text{nm}/\text{脉冲}$)。

3) 膜层均匀性测量

采用激光反射法还可以测量膜厚的均匀性, 图

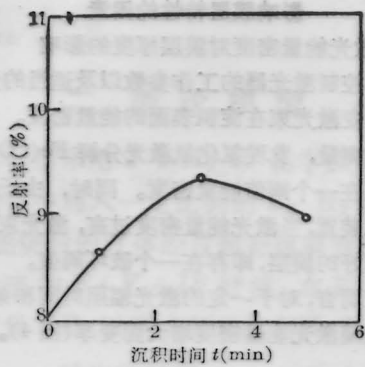


图5 膜层反射率与沉积时间的关系曲线

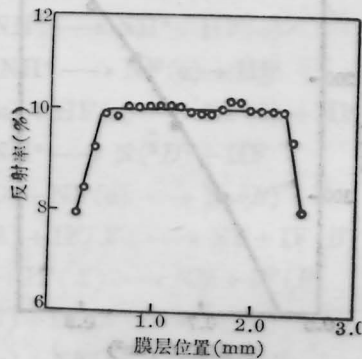


图6 用 He-Ne 激光测量反射率随膜层位置的变化

6 给出反射率随膜层位置的变化, 图中除了边缘区外, 反射率的变化为 $10 \pm 0.2\%$ 。用金相显微镜观察并拍摄膜层的表面情况, 图 7(a) 为均匀的膜层结构, 没有显示出特殊的晶轴取向, 属于无定形结构。这是由于气相淀积是以原子为单位淀积到基片表面, 其颗粒特别小。图 7(b) 是膜层边缘区的金相显微结构



图 7

(a) 均匀膜层的金相显微照片;
(b) 膜层边缘的金相显微照片

照片, 在边界区的不均匀性与图 6 给出的膜层边缘分布基本上附合。

本工作是在上海光机所王之江研究员和复旦大学章志鸣教授指导下完成的。上海光机所范正修副研究员协助测量了膜厚, 上海有机所提供了 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

1. R. Solomon *et al.* US Patent 3364087 (Jan), 1963
2. F. Micheli *et al.* *Opt. and Laser Technology*, **19** (1), 19(198.)
3. Q. Lou and R. Wang, *Opt. and Laser Technology*, **19**(1), 33(1987)

(收稿日期: 1987 年 7 月 13 日)

激光针治疗小儿肠炎的临床应用

我们采用输出功率 10mW 的 He-Ne (632.8 nm) 激光治疗小儿 (5 岁以下) 肠炎 100 例。光斑直径 2mm, 照射距离 100cm。照射神阙、双足三里等穴位, 每穴照射 5 min, 每日一次。六次为一疗程。痊愈率 80%, 好转率 14%; 另外 100 例小儿肠炎患者用小儿常规推拿法治疗, 每日一次, 六次为一疗程。痊愈率 52%, 好转率 18%。可见激光针疗优于推拿疗法, $P < 0.05$, 而且无痛、无副作用。

激光针治疗的作用机理是低功率激光对人体的

生物作用, 即激光具有调节各种酶的功能, 能激活酶的活性, 增强体内组织代谢, 使肠绒毛运动加快和肠蠕动减慢, 从而达到促进消化吸收和止泻的目的; 另外激光通过穴位经络系统可调整人体机能, 即激光照射穴位后, 能增强人体细胞的免疫功能, 使吞噬细胞的功能加强, 从而增强机体对疾病的抵御能力。

(山东滨州医学院附属医院激光室)

梁 勤 刘淑云

推拿针灸科 邢 军 刘 义)