

文章编号: 0258-7025(2010)03-0815-04

# 脉冲激光沉积类金刚石膜时碳发射谱的时间分辨特性

林晓东<sup>1</sup> 胡居广<sup>1</sup> 刘毅<sup>1</sup> 张磊<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 深圳大学物理科学与技术学院, 广东 深圳 518060; <sup>2</sup> 广东药学院基础学院, 广东 广州 510006)

**摘要** 针对脉冲激光沉积(PLD)薄膜装置,建立了时间分辨等离子体发射光谱测量系统,在沉积类金刚石(DLC)薄膜时,通过对 CII(426.7 nm)和 CIII(229.7 nm)的发射谱测量发现,当脉冲激光轰击石墨靶材时,C 发射谱强度均随时间变化,表现为由强变弱的时间变化过程,并且与靶材的表面状况有很强的相关性。实验过程中保持激光的脉冲频率和单脉冲能量不变,在石墨靶固定时,碳发射谱强度随时间呈快速下降趋势,当石墨靶旋转时,碳发射谱强度变化较为缓慢。实验发现,CIII 和 CII 的发射谱强度的比值随时间逐渐增大。

**关键词** 光谱学;类金刚石薄膜;脉冲激光沉积;发射光谱;时间分辨测量

中图分类号 TN249;O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20103703.0815

## Time-Resolved Spectral Characteristics of Carbon Emission for Diamond-Like Film Prepared by Pulsed Laser Deposition

Lin Xiaodong<sup>1</sup> Hu Juguang<sup>1</sup> Liu Yi<sup>1</sup> Zhang Lei<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Physics Science & Technology, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China )  
(<sup>2</sup> College of Basic Courses, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou, Guangdong 510006, China )

**Abstract** Time-resolved plasma emission spectrum measurement system is established for pulsed laser deposition (PLD) device. In diamond-like carbon film deposition, the intensity of CII(426.7 nm) and CIII(229.7 nm) emission is observed. The result is that the intensity decreases with deposition time, and depends strongly on target's surface. Keeping pulse energy and frequency constant, when the target is held, the emission intensity decreases more quickly than that when the target is rotated. The ratio of CIII emission intensity to that of CII is found increasing with time.

**Key words** spectroscopy; diamond-like film; pulsed laser deposition; emission spectrum; time-resolved measurement

## 1 引 言

脉冲激光沉积(PLD)是 20 世纪 80 年代末发展起来的一种新型薄膜制备技术,它最早被用于沉积以 YBCO 为代表的高温超导薄膜<sup>[1]</sup>,由于其具备同组分沉积(可制备与靶材组分一致的多元化合物薄膜)、适用范围广(可制备包括部分有机材料在内的各种薄膜材料)、沉积速率高等优点,已被广泛应用于铁电体、半导体、金刚石或类金刚石以及有机物薄膜的沉积中,并在制备纳米材料和半导体量子点等新型微结构材料中获得使用<sup>[2~7]</sup>。

脉冲激光沉积薄膜大致可以分为 3 个过程:激

光轰击靶材形成(羽状)等离子体、等离子体在真空中的传输、等离子体与基片表面作用形成薄膜。目前国内外在脉冲激光沉积薄膜领域,基本上都是将这一手段作为一种工具,工作目标定位于沉积不同类型的薄膜以及研究薄膜的相关特性,而对 PLD 的基本过程以及怎样的条件才适合制备优质薄膜方面的研究偏少。

本文以脉冲激光沉积类金刚石(DLC)薄膜为例,采用光学多道光谱仪(OMA),通过追踪碳的不同电离态离子的发射光谱的变化,对用 PLD 技术沉积 DLC 膜的作用过程开展了相关研究。

收稿日期: 2009-04-21; 收到修改稿日期: 2009-08-12

基金项目: 深圳市微纳光电子重点实验室开放课题资助课题。

作者简介: 林晓东(1964—),男,博士,教授,主要从事光电测量方面的研究。E-mail: linxd@szu.edu.cn

## 2 实验装置

用于沉积薄膜的球型真空室以及光谱诊断系统如图 1 所示。实验采用 KrF(248 nm) 准分子激光器, 经透镜聚焦于真空室中的石墨靶上。靶台和基片台均可由电机驱动旋转(频率可调)。激光烧蚀石墨靶形成碳等离子体, 其辐射光经透镜聚焦后由石英光纤将光束耦合到 ISA 320 光学多道光谱仪, ANDOR iStar CCD 探头可以提供多种时间和空间分辨光谱信号采集模式组合。

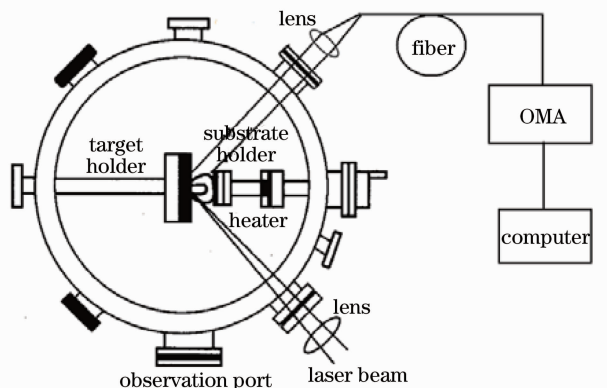


图 1 测量系统布置图

Fig. 1 Experiment set-up

光谱仪选择 1200 lines/mm 光栅, 对应的光谱分辨率为 0.05 nm, 准分子激光器以 10 Hz, 单脉冲能量 210 mJ 稳定输出, 并保持在靶材处的单脉冲能量密度不变。

## 3 实验结果

### 3.1 碳等离子体的时间分辨光谱

为了在同一采集界面同时观测 CII 和 CIII 的发射光谱强度随时间的变化以及它们的相对强度变化, 实验选择 CII(426.7 nm) 的一级谱和 CIII(229.7 nm) 的二级谱(位于 459.4 nm 处) 作为测量对象。利用图 1 所示的装置采集到的 CII(426.7 nm) 和 CIII(229.7 nm) 的二级谱) 谱线及其时间变化如图 2 所示。

图 2 中, 每相邻两组数据的时间间隔为 12 s, 共采集超过 900 s 的数据, 图 2 只显示了前 240 s 的结果。由图可知, CII, CIII 的发射谱强度总体上呈随沉积时间不断衰减的趋势, 但 CIII 的衰减速率比 CII 缓慢。

### 3.2 靶材的表面特性对发射光谱的影响

激光轰击靶材形成羽状等离子体, 其过程是靶材吸收激光能量使作用区的温度快速升高, 形成烧

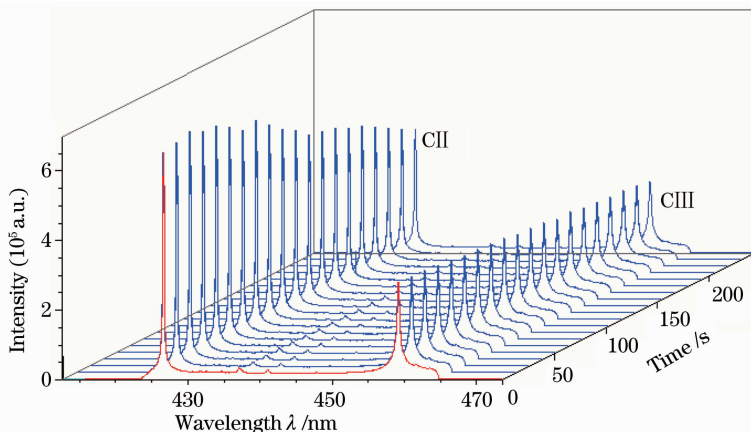


图 2 CII 和 CIII 谱线的实时采集图

Fig. 2 Data acquisition diagram of CII and CIII at real time

蚀现象, 此时靶材将气化、蒸发, 碳原子被不断电离形成区域化的高温高密度等离子体, 同时也伴随有固体颗粒从靶材的表面逸出。激光与靶材的相互作用决定了等离子体的诸多参数, 例如其组成、产率、速度和空间分布, 而这些因素最终又将直接影响沉积出的薄膜的成分、结构和性能。

为了系统地研究靶材的表面特性对激发的碳等离子体行为的影响, 在相同条件下, 通过固定靶台和旋转靶台两种状态利用图 1 装置观测了碳等离子体发射谱的变化。所谓固定靶台, 是指关闭靶台的旋

转电机, 此时激光聚焦在碳靶的固定点上, 随着时间的推移, 碳靶上最终会烧蚀出一凹坑; 所谓旋转靶台, 是指靶台在电机驱动下按一定周期转动, 由于激光聚焦位置不变而靶台旋转, 最终在碳靶上烧蚀出的轨迹是圆环型凹槽。

取表面平整的石墨靶材, 分别在固定靶台和旋转靶台状态下开展脉冲激光沉积实验, KrF 激光器单脉冲能量为 210 mJ, 工作频率为 10 Hz, 其他实验条件尽可能维持不变, 两种状态下 CII(426.7 nm) 辐射谱强度随时间的变化关系如图 3, 4 所示, 均表

现为先增强(约持续 100 s)再减弱的过程,但旋转靶台时衰减速率明显缓慢。

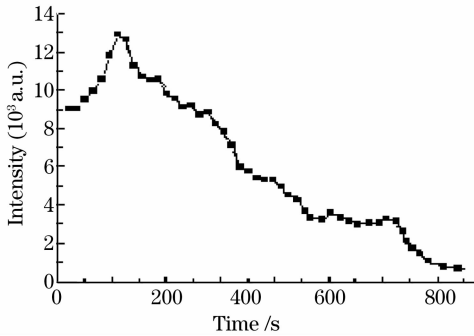


图 3 固定靶台时 CII(426.7 nm) 辐射谱强度随时间的变化关系

Fig. 3 Change of the CII(426.7 nm) emission intensity with time when the target was held

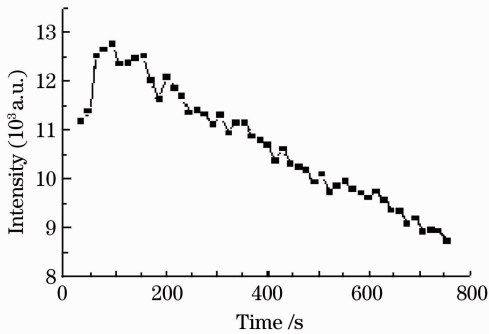


图 4 旋转靶台时 CII(426.7 nm) 辐射谱强度随时间的变化关系

Fig. 4 Change of the CII(426.7 nm) emission intensity with time when the target was rotated

实验发现,在脉冲激光沉积过程中,随着靶材表面特性的改变,CII 和 CIII 辐射谱强度的衰减速率也有区别,CIII 相对于 CII 要缓慢得多。图 5,6 为同一次沉积实验(靶台旋转)时 CII(426.7 nm)和 CIII(229.7 nm 的二级谱)辐射谱强度随时间的变化关

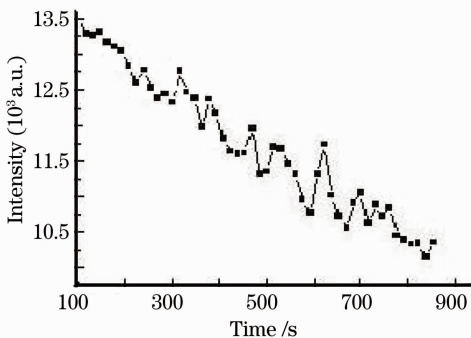


图 5 旋转靶台时 CII(426.7 nm) 辐射强度的衰减曲线  
Fig. 5 Attenuation curve of the CII(426.7 nm) emission with time when the target was rotated

系,经过 900 s 后,CII 辐射谱强度减少到最大值的 75% 左右,但 CIII 却保持在最大值的 90%。这里需要说明的是谱线强度的衰减速率还与激光在靶材上扫描轨迹的半径有关,半径越大,衰减越缓慢。

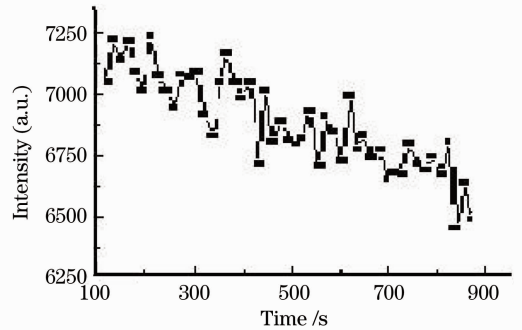


图 6 旋转靶台时 CIII(229.7 nm) 辐射强度的衰减曲线  
Fig. 6 Attenuation curve of the CIII(229.7 nm) emission with time when the target was rotated

## 4 分析与讨论

通过对 CII, CIII 的发射谱测量发现,利用 248 nm KrF 准分子激光轰击石墨靶材时,C 发射谱强度均随时间变化,表现为先增强后衰减的时间变化过程,开始辐射增强主要是激光轰击靶材后引起靶的局域温度上升所致,而此后的衰减则主要是由于靶材的表面特性发生变化,特别是形成凹坑或者沟槽后,导致等离子体位形改变。

尽管 CII, CIII 的发射谱强度总体呈衰减变化,但 CIII 相对于 CII 的强度比却表现为增加趋势,可能的原因是形成凹坑或者沟槽后,激光对等离子体有二次激发的过程,并且各电离态离子数随着离子温度的升高而重新分布。

选择不同的时间段沉积类金刚石薄膜,结果表明,如果在沉积过程中不断地改变激光在靶材上的扫描半径,以避免形成沟槽,一定时间内沉积的薄膜最厚;反之,如果在形成沟槽后才开始成膜,则相同时间内沉积的薄膜厚度明显不及前者,这与前述的光谱测量结果一致。

通过对不同条件下制备的薄膜进行拉曼光谱分析显示,当靶材形成沟槽后沉积的薄膜通常不具备类金刚石特征。

## 5 结 论

通过光学多道光谱仪对脉冲激光沉积过程中形成的等离子体开展时间分辨光谱测量,在沉积类金刚石膜时,发现 CII(426.7 nm) 和 CIII(229.7 nm)

的发射谱均随时间变化,总体表现为衰减过程,同时 CIII 和 CII 的发射谱强度比随时间逐渐增大,这与靶材的表面特性发生变化有关,建议在 PLD 过程中,尽量避免沟槽效应的产生。

### 参 考 文 献

- 1 D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu *et al.*. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T(c) bulk material[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(8): 619~621
- 2 Xu Huaping, Xin Huoping, Zheng Lirong *et al.*. Highly electrical conductive BaRuO<sub>3</sub> thin film and its preparation by pulsed laser deposition[J]. *Chinese J. Laser*, 1996, **A23**(1): 80~84  
许华平, 辛火平, 郑立荣等. 高导电性 BaRuO 薄膜及其脉冲激光沉积[J]. *中国激光*, 1996, **A23**(1): 80~84
- 3 Chen Yiqing, Zheng Lirong, Lin Chenglu *et al.*. Lead zirconate titanate thin films produced by pulsed excimer laser deposition [J]. *Chinese J. Laser*, 1994, **A21**(8): 631~634  
陈逸清, 郑立荣, 林成鲁等. 脉冲准分子激光 PZT 薄膜的制备 [J]. *中国激光*, 1994, **A21**(8): 631~634
- 4 Liu Yaodong, Zhao Lei. Preparation of ZnO thin films by pulsed laser deposition[J]. *Chinese J. Laser*, 2007, **34**(4): 534~537  
刘耀东, 赵磊. 脉冲激光沉积法制备氧化锌薄膜[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 534~537
- 5 D. B. Chrissey, G. K. Hubler. Pulsed Laser Deposition of Thin Films[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1994
- 6 Tong Xinglin, Zheng Qiguang, Hu Shaoliu *et al.*. Pulsed laser two-beam deposition of Mg-doped GaN thin films[J]. *Chinese J. Laser*, 2004, **31**(3): 332~336  
童杏林, 郑启光, 胡少六等. 脉冲激光双光束沉积掺 Mg 的 GaN 薄膜的研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(3): 332~336
- 7 F. Qian, R. K. Sineh, S. K. Dutta *et al.*. Laser deposition of diamondlike carbon films at high intensities[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(21): 3120~3122