

激光与光电子学进展

脉冲激光沉积微粒控制技术的研究进展

代守军^{1,2}, 余锦^{1,2*}, 貉泽强^{1,2}, 王金舵^{1,2}, 何建国^{1,2}, 王晓东^{1,2}, 孟晶晶^{1,2}, 王宝鹏^{1,2}

¹中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100094;

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要 脉冲激光沉积技术作为一种简单、通用和高效的薄膜生长技术,在科研和工业领域具有广泛的应用前景。在许多高科技应用中对薄膜质量的要求日趋严格,如何减少或消除薄膜内部和表面的微粒成为了亟待解决的问题。介绍了脉冲激光沉积技术中微粒出现的根源并讨论了各种微粒控制技术的优缺点,最后简要展望了脉冲激光沉积微粒控制技术的发展趋势。

关键词 激光技术; 脉冲激光沉积技术; 微粒; 光滑薄膜生长

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.0100004

Particulate Control Technology Based on Pulsed Laser Deposition

Dai Shoujun^{1,2}, Yu Jin^{1,2*}, Mo Zeqiang^{1,2}, Wang Jinduo^{1,2}, He Jianguo^{1,2}, Wang Xiaodong^{1,2},

Meng Jingjing^{1,2}, Wang Baopeng^{1,2}

¹Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Pulsed laser deposition has broad applications in scientific research and industry as a simple, versatile, and efficient film growth technology. The requirements for film quality are becoming more and more stringent in many high-tech applications. Reducing or eliminating the particulates inside and on the surface of a film has become an urgent problem. This paper introduces the source of particulates in pulsed laser deposition and discusses the advantages and disadvantages associated with various particulate control techniques. Finally, the trend of particulate control based on pulsed laser deposition is discussed.

Key words laser technique; pulsed laser deposition technology; particulates; smooth film growth

OCIS codes 140.3460; 310.1860; 310.6870

1 引 言

自 1987 年贝尔实验室利用脉冲激光沉积 (PLD) 技术成功制备 Y-Ba-Cu-O 高温超导薄膜^[1]之后, PLD 技术得到了国际上众多科研工作者的高度重视并开始了蓬勃发展, 现如今已经成为物理气相

沉积中方法简单、工作可靠并得到广泛应用的技术手段, 能够对包括金属、陶瓷、铁电材料、类金刚石、半导体、高温超导膜, 甚至是耐高温有机材料的多种材料进行沉积^[2-6]。PLD 的工作过程可以描述为: 1) 脉冲激光通过聚焦透镜会聚到靶材上, 可瞬间形成高温高压等离子体 ($T > 10^4$ K); 2) 等离子体垂直

收稿日期: 2020-05-26; 修回日期: 2020-07-01; 录用日期: 2020-07-10

基金项目: 国家重点研发项目(2018YFB0407400)、中国科学院科研仪器设备研制项目(YJKYYQ20170035)、中国科学院光电研究院创新项目(Y70B15A13Y)

*E-mail: jinyu@aoe.ac.cn

于靶材方向急速膨胀传输,实现了材料扩散;3)等离子体在基片上冷凝,实现了材料沉积。相比于其他沉积手段^[7-11],PLD具有以下优点:1)能够对多种材料进行沉积,基本上不受材料种类的限制;2)激发能量源和真空腔体分离,可使真空腔内填充各种不同压力、不同配比的气体,提升了沉积技术的灵活性;3)具有相对较高的沉积速率;4)激发的高能量粒子可以使室温下沉积高质量薄膜成为可能,无须增加基片温度;5)当靶材为多组分物质时,易获得与靶材计量比相同的薄膜。

由于具有上述独特优点,PLD技术在科研和工业方面得到了广泛的应用。但是,由于受到难于制备大面积均匀薄膜^[12]、难于控制沉积速率重复性^[13]和难于获得光滑薄膜^[14-15]等三个问题的制约,PLD仍不能完全满足薄膜技术发展及多种薄膜制备的需要。这是因为:1)激光激发的等离子体在空间角度分布上遵循 $\cos^n \alpha$ 规律,其中 α 为靶面法线与等离子体羽辉之间的夹角,指数 n 的典型值在7~20之间^[16-17],正是这种方向性较强的等离子体膨胀使得大面积均匀薄膜难以获得。目前通过特殊激光扫描技术可以在一定程度地缓解此问题,可以获得直径为150 mm甚至为200 mm且均匀度较好的薄膜^[13,18-19]。2)随着靶材表面逐渐在激光辐照作用下由光滑表面变化为粗糙表面,所激发等离子体的方向会因靶材表面的不规则结构发生相应的变化,这种现象使得沉积速率的重复性难以准确控制,从而影响沉积薄膜厚度的预测^[13]。振荡扫描技术^[20]、光斑匀化技术^[21]和熔融靶材技术^[22-24]可以在一定程度上降低靶材表面的粗糙化程度。3)激光与物质瞬态作用时不光产生原子、电子和离子,还会产生电中性的微粒,这些微粒的尺寸在0.1~10 μm 之间,微粒嵌入薄膜内部或残留在表面会导致粗糙薄膜形成,使得光滑薄膜难以获得。对于如化学催化、传感、医学植入物等特殊应用,往往需要这种粗糙表面^[25]来实现器件性能的提升。但对于大部分应用而言,微粒的存在会降低薄膜的光学、机械、电学、磁学等性能,尤其对于多层介质膜和光学薄膜而言,微粒会造成严重的光学散射,降低薄膜预期的光学性能,故消除微粒是PLD中亟需解决的关键问题。

本文阐述了激光与物质相互作用过程中微粒出现的根源,介绍并比较了已有的微粒控制技术的优缺点,最后讨论了脉冲激光沉积微粒控制技术的

发展趋势,旨在为促进PLD的相关研究和工业应用提供参考。

2 微粒控制技术的研究进展

虽然通过合理选择激光波长、激光能量密度和基片-靶材间距能够实现微粒数量的减少^[26-28],但是依然不能很好地满足研究人员对薄膜表面质量的要求。为达到进一步去除微粒的目的,明晰微粒产生原因至关重要。理论和实验研究发现微粒主要来源于以下4个方面:1)靶材在激光辐照作用下的粗糙化^[23],导致后续激光入射时,不规则区域容易集中受热产生碎片飞溅;2)纳米团簇在等离子传播过程凝聚生长^[29];3)当超过一定激光能量,亚表面层温度会达到热力学临界温度点并引起相爆炸^[29],同时伴随有大量熔融物质喷溅;4)等离子体快速膨胀对靶材表面的反冲压也会导致物质的飞溅^[30]。根据上述微粒产生的原因及微粒的自身特性,微粒控制可以分为三个思路:1)从源头上减少微粒的产生;2)在等离子体开始阶段对微粒进行加热分解;3)在等离子体传输阶段进行微粒的筛除。

2.1 从源头上减少微粒的产生

为了从源头上减少微粒,目前研究者们主要提出两种办法:1)降低靶面粗糙度,减少微粒产生的数量;2)使用超短脉冲激光器(皮秒脉冲激光或飞秒脉冲激光)代替常用的高能量纳秒级准分子激光器和Nd:YAG激光器,根本上改变激光与物质相互作用的机制,有效地减小激光热影响区,减少重铸层和飞溅物。

2.1.1 降低靶面粗糙度

1993年荷兰菲利普斯研究实验室Riet等^[7]研究了金属、硅和合金薄膜中微粒分布的影响因素,研究结果发现微粒大小和密度强烈依赖于激光能量密度,在高能量密度下微粒数量最少。这个现象与制备氧化物薄膜时正好相反,同时也发现微粒的大小和密度与靶面粗糙状况紧密相连,靶材表面越粗糙越会产生更大更多的微粒。文章最后提出,可以通过改变激光入射点方向和使用光束均匀器来降低靶面粗糙度及薄膜中微粒数量。

1994年美国南佛罗里达大学Witanachchi等^[31]采用图1所示的双激光沉积装置,先利用脉冲宽度为500 ns的 CO_2 激光使用靶面浅层融化形成熔池,随后利用248 nm准分子激光进行激发,这种技术在制备 Y_2O_3 薄膜时,表面微粒密度可由 10^6 cm^{-2} 可以

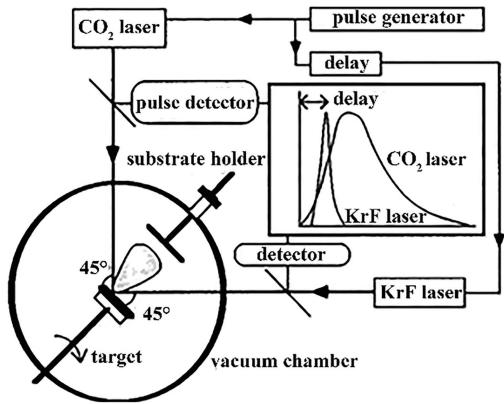


图 1 双激光沉积实验装置^[31]

Fig. 1 Experimental set-up of the dual-laser deposition^[31]

降至 10^3 cm^{-2} , 这主要有两个原因: 1) CO_2 激光形成的熔池能够缓解靶材表面因激光辐照烧蚀而引起的粗糙化问题; 2) 准分子激光诱导产生等离子体时 CO_2 激光并未结束, 等离子体中微粒会被 CO_2 激光加热分解。双激光沉积技术还有其他优点, 如等离子体在 CO_2 激光尾部耦合作用下提高了离化程度, 相应的等离子体动能增加到 6 倍, 等离子体羽辉的角分布增宽, 薄膜均匀区面积也得到扩大。利用此项技术, 该课题组^[32-33]先后于 2002 年和 2012 年分别成功制备了光滑金属锌 (熔点 419°C) 薄膜、压电 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) 薄膜和热电 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 薄膜, 由此证明了技术的有效性。该技术的光路需要 CO_2 激光与准分子激光在焦点处会合, 它对光路调节和光路稳定性有一定的要求。

1995 年香港科技大学 Rong 等^[22]利用图 2 所示的液态靶材沉积装置, 使用真空泵油作为靶材制备光滑类金刚石薄膜。实验过程中利用控温装置控制靶材温度略高于熔点温度, 使靶材保持在黏稠状态。在激光辐照作用以后, 粗糙的靶面因表面张力的作用恢复至光滑状态, 由此克服了因激光多次辐照固态靶材而引发的粗糙化问题。1999 年匈牙利科学院激光物理研究所 Szörényi 等^[23]将液态靶材拓展至低熔点金属铜 (熔点 156.6°C)、锡 (熔点 231.9°C) 和铋 (熔点 271.4°C), 实验结果表明, 该方法应用于三种金属时都能完全避免微米级的微粒, 极大地减小了微粒尺寸。铜和锡的薄膜表面微粒密度可由 10^5 cm^{-2} 降至 10^4 cm^{-2} , 而对于铋金属薄膜微粒密度无明显改变, 只是减小了微粒尺寸, 其量级依然在 10^5 cm^{-2} 。与常规的真空蒸发沉积法一样, 液态靶材沉积同样不适用于高熔点材料。

1995 年美国马里兰大学 Doughty 等^[20]利用

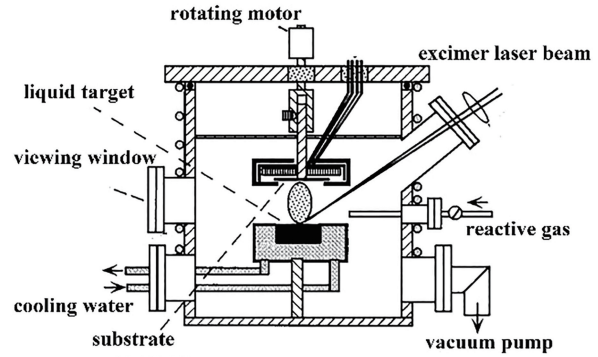


图 2 液态靶材 PLD 装置^[22]

Fig. 2 Experimental set-up of the liquid-target PLD^[22]

图 3(a) 所示的靶材振荡扫描法, 分析靶材在长期激光照射后, 靶面粗糙化对等离子体膨胀角度和薄膜中微粒分布的影响。如果激光固定一个角度入射靶面, 且靶材仅仅沿轴作旋转运动 [图 3(c)], 激光则会在靶面上烧蚀留下同心圆轨迹, 如图 3(d) 所示。激光辐照区将形成沿激光入射方向的柱状结构, 这不仅会产生微粒增多的问题, 而且会影响等离子体羽辉的出射方向, 造成沉积速率不稳定。靶材振荡扫描法不仅要求靶材沿其轴线旋转, 还要求垂直轴线上上下下摆动, 导致靶材上每个人射点都有两个相反的激光入射, 从而消减了靶面原有柱状结构的方向性。与图 3(c) 方式相比, 长期工作后等离子体的角度方向由原来偏转 6° 变为小于 2° , 薄膜的微粒大小得到有效地减少, 而微粒密度下降 84.6% 。靶材振荡扫描法能够降低对靶材维护的要求, 提高

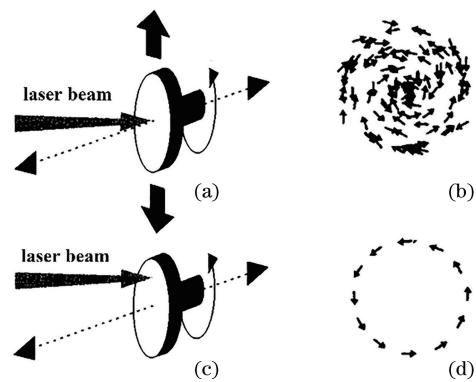


图 3 普通圆扫描和振荡扫描示意图和烧蚀轨迹图^[20]。(a) 振荡扫描; (b) 分散的烧蚀轨迹; (c) 普通圆扫描 (靶沿着其中心旋转); (d) 同心圆烧蚀轨迹

Fig. 3 Schematic diagram of ordinary circular scanning and oscillating scanning and their ablation trajectory diagram^[20]. (a) Oscillating scanning; (b) scattered ablation trajectory; (c) ordinary circular scanning (the target rotates about its center); (d) annular ablation trajectory

薄膜沉积的重复性。同时文中还证实靶面粗糙度的降低能够有效提高薄膜质量的设想。2019年英国南安普顿大学 Prentice 等^[34]利用此技术制备了低损耗石榴石晶体($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$)波导,与普通圆扫描技术[图 3(c)]相比,薄膜微粒数减少 60%,靶材和薄膜表面的粗糙度都下降 50%,其传输损耗由原来的 0.9 dB/cm 下降到 0.23 dB/cm,实验再次证明了该技术的有效性。此技术实施需要控制靶材机构运动以实现自动化的扫描运动,增加了沉积系统的复杂程度。

2.1.2 超短脉冲激光器

虽然超短脉冲激光 PLD 中也存在不容忽视微粒问题^[35-37],但与纳秒激光 PLD 相比,能够抑制大尺寸微粒的产生,降低微粒的表面覆盖率。自从超短脉冲激光出现并作为 PLD 的激光源后,其在微粒降低方面作用越来越受到研究者的关注。

1999年澳大利亚国立大学 Rode 等^[14]采用低能量皮秒激光器(激光重复频率为 76 MHz)与两个纳秒激光器(激光重复频率为 10 kHz,脉宽为 120 ns;重复频率为 30 Hz,脉宽为 10 ns)进行 PLD 对比研究,所制备的碳膜表面微粒密度分别为 10^2 , 10^4 , 10^5 cm^{-2} 。76 MHz 的皮秒 PLD 所制备薄膜的均方根(RMS)粗糙度 $< 1 \text{ nm}@13 \mu\text{m} \times 13 \mu\text{m}$,其光滑程度呈原子级。因为每个低能量的超短脉冲激光只能蒸发出很少的原子,以至于从原子的数量角度分析不可能形成宏观的微粒,所以可以从根本上阻止大颗粒的产生。超高重复频率弥补了皮秒 PLD 中每个激光脉冲溅射物质少这一缺点,从而保证了皮秒 PLD 具有极高的激发效率和沉积效率。

2002年西北核技术研究所刘晶儒等^[38]分别利用 30 ns、500 fs 两种脉冲宽度的 KrF 准分子激光开展了类金刚石薄膜沉积的研究,实验中发现,与纳秒脉冲激光沉积的薄膜相比,飞秒脉冲激光沉积的薄膜表面非常光滑且大颗粒要少得多,这导致薄膜光学透过率更高。在等离子体粒子流特性方面,飞秒激光与纳秒激光相比明显不同。首先,飞秒激光等离子体的主要成分是质量小的碳粒子,大质量的粒子团和大颗粒很少;其次,飞秒脉冲激光等离子体的离子平均能量很高,比纳秒脉冲高一个量级以上。

2004年澳大利亚国立大学 Gamaly 等^[39]对脉冲宽度为 150 fs 的飞秒激光进行光束整形,获得能量分布均匀的平顶型激光光斑,制备 Si 薄膜时作者发

现微粒密度由未整形前的 10^3 cm^{-2} 下降至 10 cm^{-2} 。该文章也分析了激光能量分布与等离子体中微粒产生之间的相互关系。

2010年芬兰坦佩雷理工大学 Salminen 等^[40-41]利用 MHz 皮秒激光进行氧化钪稳定氧化锆薄膜的制备,实验发现脉冲重叠系数和激光脉冲重复频率会极大地影响薄膜表面形貌,只有在重复频率大于 2 MHz 并且脉冲重叠系数高时,才能够制备出表面光滑的薄膜。而且,相比于靶材,薄膜内钪元素缺失,其蒸发特性与普通 PLD 相比更加接近热蒸发。这个实验对于分析激光扫描速度对薄膜表面微粒分布的影响非常重要。

2015年塞浦路斯大学 Pervolaraki 等^[42]利用激光频率在 0.2~8.2 MHz 的皮秒激光器沉积钛酸锶(SrTiO_3)薄膜,通过分析薄膜表面粗糙度和组分比发现,随激光频率的升高,薄膜微粒大小和密度呈下降趋势,薄膜相比于靶材呈现氧元素缺失的现象,物质去除方式则由激光烧蚀模式过渡到热蒸发模式。

2.2 在等离子体开始阶段对微粒进行加热分解

人们在研究等离子体时空演变时发现,靶材在激光作用下会在不同时间段内喷射组分和速度差别较大的等离子体:在最初阶段,会发射速度为 10^6 cm/s ,由原子、离子和尺寸较小微粒构成的初始等离子体;在数微秒后,会发射速度为 10^4 cm/s ,由尺寸较大微粒构成的二次等离子体^[43]。速度上的差别实质上反映了等离子体组分的不同。可以通过引入另外单脉冲或多脉冲激光延迟作用来加热分解等离子体中微粒,达到减少或完全去除微粒的目的。

2.2.1 交叉双激光沉积技术

2004年罗马尼亚原子物理研究所 György 等^[44]采用图 4 所示的交叉双激光沉积装置制备了光滑金属钽薄膜(Ta,熔点 $2996 \text{ }^\circ\text{C}$),两束激光设有百微秒级延迟,248 nm 激光先激发靶材产生等离子体,另一束 1064 nm 激光在靶面上方 2 mm 处侧向对 248 nm 激光产生的等离子体进行加热,使等离子体中的微粒受热分解。选择 1064 nm 作为第二束激光波长,其原因在于对于逆韧致辐射吸收过程而言,吸收系数正比于入射波长的三次方,1064 nm 激光有利于等离子体对激光的耦合吸收。这个方法的优点在于能够避免第二束激光作用于靶面产生额外的等离子体,但缺点是光路调节复杂,不易实现。

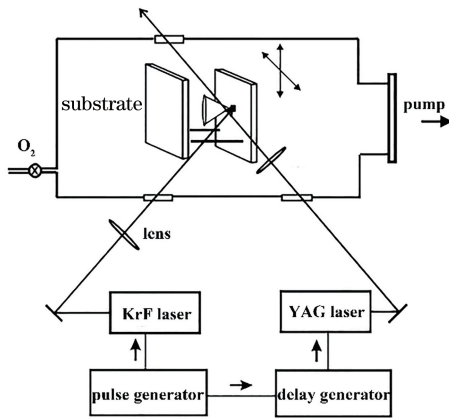
图 4 交叉双激光沉积装置^[44]

Fig. 4 Experimental set-up of the cross dual-laser deposition^[44]

2.2.2 共线双激光沉积技术

2015年克罗地亚物理研究所 Krstulović 等^[45]利用图 5 共线双脉冲沉积技术进行钛(熔点 1668°C)膜沉积,控制两束脉冲宽度小于 10 ns,使 1064 nm 激光延迟入射钛靶,延迟时间可在 170 ns~4 μs 之间调节。文中研究了脉冲延迟对薄膜表面粗糙度、等离子体光谱和等离子体羽辉形貌的影响。实验表明,延迟时间为 1170 ns 时实验效果最佳,薄膜表面粗糙度最低为 0.2 nm@1 μm×1 μm,薄膜表面上的微粒最少。单脉冲情况下等离子体空间角度分布^[46]为 $\cos^{11} \alpha$ 函数且发射角度为 22°;双脉冲情况下等离子体的角分布为较平坦的三阶贝塞尔函数且发射角度为 68°,有利于均匀薄膜的生长。

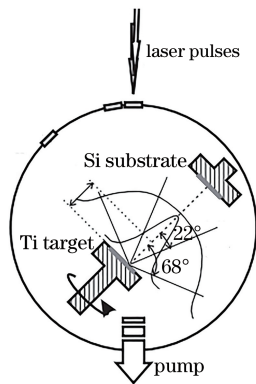
图 5 共线双脉冲沉积装置^[45]

Fig. 5 Experimental set-up of the collinear dual-laser deposition^[45]

2.2.3 脉冲串模式沉积

2009 年美国 IMRA America 公司 Murakami 等^[47]采用飞秒激光脉冲串模式制备光滑 TiO₂ 薄膜,利用函数信号发生器控制声光调制器从 50 MHz 的振荡器中筛选种子脉冲,最后输出由多个相邻间隔为 20 ns 子脉冲组成的脉冲串,筛选原理如图 6 所

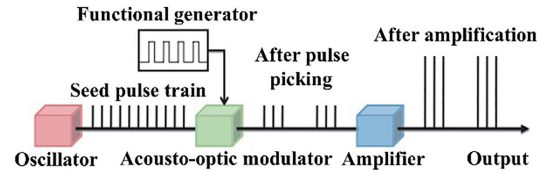
图 6 脉冲筛选原理示意图^[47]

Fig. 6 Schematic illustration of the pulse picking mechanism^[47]

示。从第二个激光脉冲开始逆韧致辐射吸收可以将上一个激光脉冲产生的微粒击穿分解,进一步增强等离子体电离程度,当子脉冲数量为 19 个时,获得的表面粗糙度最低,为 0.22 nm@3 μm×3 μm,表面没有发现微粒,此结果优于其他薄膜制备技术。

2012 年德国表面改性研究所 Thelander 等^[48]利用 80 kHz 皮秒激光脉冲串模式制备铝酸镧 (LaAlO₃) 薄膜。实验表明:正常单脉冲工作模式下,薄膜表面不受激光能量密度的影响,始终覆盖着尺寸从 0.1 μm 到 1 μm 的纳米微粒;而当选择脉冲串模式工作时,子脉冲数量由 2 增加到 10 时,表面粗糙度由 160 nm 逐渐下降到 8.3 nm@1 μm×1 μm,由此进一步验证了脉冲串工作模式减少薄膜微粒的有效性。

2020 年笔者所在课题组^[49]利用皮秒激光再生腔中普克尔盒非瞬时关闭特性,调节其 1/4 波长电压的加压时间,最终实现了振幅比可变的双脉冲输出,图 7 为激光器的结构示意图和三种可输出脉冲波形,脉冲间隔为 12.24 ns。该激光器主要由 80 MHz 种子激光器、偏振棱镜、法拉第旋光器、标准再生放大器和二倍频 LBO 晶体构成,如图 7(a) 所示。利用金属 Ni 为靶材,进行不同工作模式下(单脉冲、等振幅双脉冲模式)的对比实验,结果发现双脉冲模式下薄膜表面的微粒数量明显下降,薄膜表面的均方根粗糙度由单脉冲情况下的 7.44 nm 下降到了 1.34 nm,表面形貌改善幅度较大。该方法不需要额外的光学器件,避免了光路的复杂性和额外的能量损耗。

2.3 在等离子传输阶段进行微粒的筛除

1993 年法国路易斯尼尔实验室 Cherief 等^[30]利用如图 8 中所示的靶材和基片中间的可旋转挡板作为微粒过滤器,设置激光发射与挡板旋转同步。由于成膜粒子与微粒之间存在速度差,调节速度选择器,当角速度达到某一数值时,只有速度较快的粒子能通过挡板,而等离子体中质量较大、速度较慢的微粒不能通过挡板。利用此技术对金属铈 (Ce) 进行沉积实验,微粒的覆盖率可由 20% 下降到

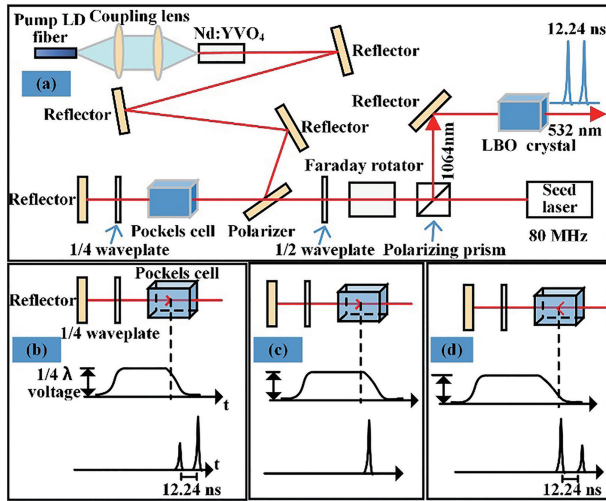


图 7 皮秒脉冲激光器的结构示意图和三种输出脉冲波形^[49]。(a)皮秒脉冲激光器的结构示意图；(b)~(d)不同加压时间下的输出脉冲波形

Fig. 7 Schematic diagram of the picosecond pulse laser and three output pulse shapes^[49]. (a) Schematic diagram of the picosecond pulse laser; (b)–(d) output pulse shapes at different voltage durations

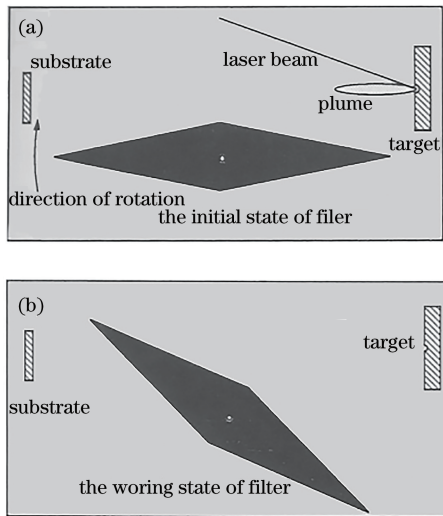


图 8 PLD 装置示意图(微粒过滤器置于靶材和基片中间)^[30]。(a)过滤器处于初始状态的沉积过程；(b)过滤器处于工作状态时的沉积过程

Fig. 8 Schematic diagram of the experimental set-up for PLD, in which the velocity selector filter is inserted between the target and the substrate^[30]. (a) Deposition process when the filter is in the initial state; (b) deposition process when the filter is in working state

0.2%。但这种方法结构复杂、调节不便,而且只能在激光频率不高的情况下才能实现微粒的过滤功能。2010年荷兰 PLD 设备制造商 Solmates 提出了具有类似结构的微粒过滤器,申请了相应的发明专

利,并将这种微粒过滤器实际投入到了生产中^[50]。

1995年德国 Gorbunov 等^[51]利用图 9 所示的对称双靶 PLD 装置,同时激发产生等离子体并让其交叉碰撞。交叉区域的等离子体密度足够大时,碰撞会使等离子体成膜粒子改变原有的运动方向,朝向基片运动。对于这两束等离子体羽辉,其前沿和后沿在交叉区域的等离子体密度不高,不存在明显的交互作用,其运动方向不会改变。相比于等离子体,微粒运动速度最慢,当运动到相互作用区时等离子体密度太低,微粒运动方向不会发生改变,故不能有效沉积到基片上,进而减少了薄膜中的微粒含量。实验表明:采用该方法沉积薄膜时 1~25 μm 尺寸的微粒密度由 10⁵ cm⁻²可以降至 10³ cm⁻²。2000年该课题组 Tselev 等^[52]在对等离子体空间特性及能量特性的实验研究中发现,使用这种方法,可以在减少微粒沉积的同时过滤掉高能量成膜粒子,使得成膜等离子体的平均能量是未交叉碰撞前的 30%~50%。为实现两个等离子体区域的有效相互作用,等离子体密度的最低要求为 1.4×10¹⁵ cm⁻³。等离子体能量的降低和对其密度的要求,一定程度上限制了该技术的应用范围。

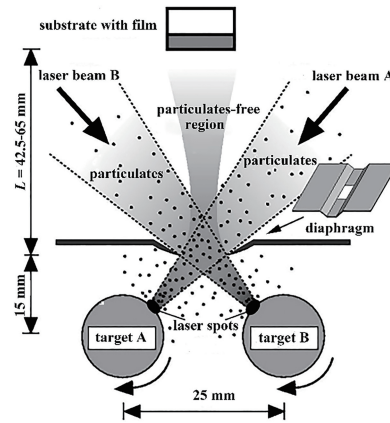


图 9 对称双靶 PLD 装置^[52]

Fig. 9 Experimental set-up of symmetric dual target PLD^[52]

1997年日本防卫大学 Inoue 等^[53]利用图 10 所示的离轴沉积装置沉积二氧化钽(TaO₂)薄膜。靶面前方平行放置一个带孔的挡板,将基片摆放于偏离靶面法向 30°~60°之间的区域,且使基片表面与挡板平面垂直。原本朝向基片运动的微粒会被挡板遮挡,其中通过小孔的微粒沿直线运动,而通过小孔的等离子体粒子与腔内气体发生碰撞通过散射运动沉积到基片,最终使所制备的薄膜表面的微粒密度为 10² cm⁻²量级。这种方法的缺点是必须存在一定的气压才能发生有效的散射,且沉积效率不高。

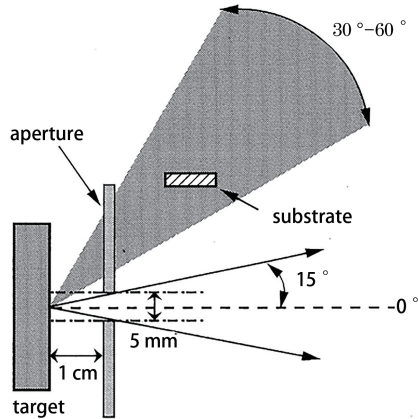


图 10 离轴激光沉积装置^[53]

Fig. 10 Experimental set-up of the off-axis laser deposition^[53]

1997 年爱尔兰都柏林圣三一大学 Jordan 等^[54]利用图 11 所示带有磁场弯管的 PLD 装置对微粒进行滤除。磁场弯管内磁感应强度 B 小于 100 mT, 激光烧蚀靶材产生的等离子体通过磁场弯管时, 被磁化的电子作拉莫尔回旋运动, 同时牵引着带电离子按照设计的磁力线轨迹最终运动到基片上。不受磁场影响的电中性微粒只作直线运动, 打在磁场弯管壁上, 故不会沉积到基底上。制备的铜膜结果显示微粒能够得到有效的抑制和消除。2002 年加拿大阿尔伯塔大学 Tsui 等^[55]也使用类似的磁过滤装置制备了光滑铜薄膜和碳薄膜, 证实了此技术去除等离子体中微粒的效率较高。这种磁过滤技术目前在真空电弧沉积法中应用较为成熟, 国际顶尖的新加坡 Nanofilm 公司就基于此技术开发并生产出真空电弧沉积设备, 用于制备高质量类金刚石薄膜^[4, 56]。

1998 年美国国家标准技术局 Schenck 等^[17]提出超音速气体喷流技术沉积技术, 利用主要成膜粒子

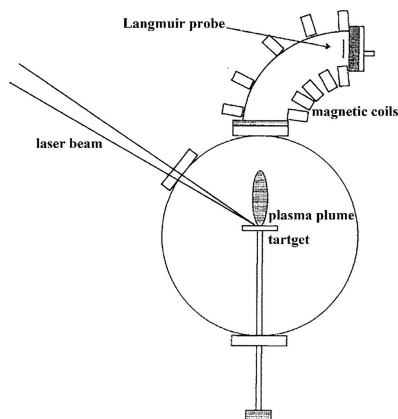


图 11 带有磁场弯管的 PLD 装置^[54]

Fig. 11 Schematic of the PLD with magnetic duct^[54]

与微粒的速度差, 通过气体喷流动能使微粒运动发生偏转, 所制备的 BaTiO_3 薄膜中微粒密度由 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 可以降至 $1.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。该技术微粒的去除效果不明显, 而且不适用于激光重复频率高的情况。

2000 年日本长冈技术科学大学 Marcu 等^[26, 57]利用图 12 所示的 PLD 装置进行钇钡铜氧 (YBCO) 薄膜制备。靶材和基片之间内置一挡板, 微粒会被直接阻挡, 而等离子体除一部分沉积到这个挡板之外, 还有一部分会像“水流”绕射过挡板最终到达基片。制备出的 YBCO 薄膜的 RMS 粗糙度可以由原来的 500 nm 优化到 4~5 nm, 沉积速率为原先的 1/7, 中心区域的薄膜厚度会比周围薄 12.5%~28.5%。该方法虽然去除微粒效果好, 但却是以牺牲沉积速率为代价。

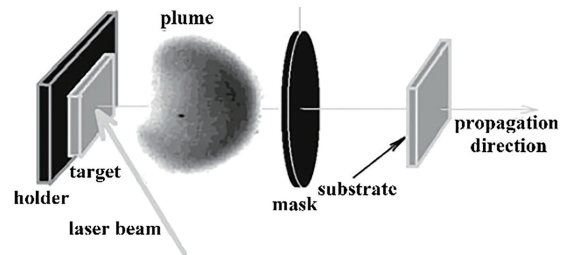


图 12 挡板法 PLD 装置^[57]

Fig. 12 Mask PLD experimental setup^[57]

2003 年日本长冈技术科学大学 Stafe 等^[57-58]利用图 13 所示的 PLD 装置, 通过等离子体反射技术制备超导薄膜。其原理在于与微粒相比, 等离子体更容易被平面反射。实验表明, 增加靶材-反射平面的距离有利于提高薄膜均匀度、降低粗糙度。该方法缺点在于沉积速率不高。

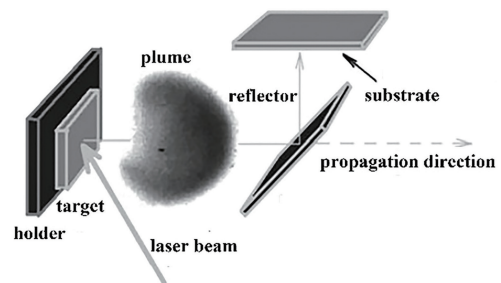


图 13 等离子体反射 PLD 装置^[57]

Fig. 13 Experimental setup for a PLD system using plasma reflection technique^[57]

3 PLD 微粒去除技术发展趋势

经过众多科研人员的不断努力, 微粒去除的机

理论和实验研究已经取得了巨大的进步,极大地促进了 PLD 在科研和工业上的应用。微粒控制技术分为三种思路:1)从源头上抑制微粒的产生;2)在等离子体开始阶段对微粒进行加热分解;3)在等离子体传输阶段进行微粒筛除。前两种思路不会牺牲沉积速率,其对激光能量和所溅射出的物质利用率较高,且等离子体能量不会下降,已渐渐成为去除微粒的主流趋势。

随着科研人员对薄膜质量要求的提升,探讨稳定、可靠和通用的微粒去除技术面临瓶颈。最佳的微粒去除技术是不使用复杂的机械装置,仅通过调节激光器自身状态就能减少初始激发物质中的内含微粒,通过激光-等离子体相互耦合就能使等离子体中的微粒受热分解。高重复频率的皮秒脉冲激光无疑是一种满足要求的理想激光光源:不仅单脉冲激发微粒的数量少,而且脉冲激光时间间隔短,有利于将微粒进一步耦合分解。皮秒脉冲激光相对于飞秒脉冲激光而言,不需要复杂的啁啾放大装置,激光器在体积、成本、操作上更具优势。丹麦 Picodeon 公司首先推出成熟的自动化皮秒 PLD 商用设备,1030 nm 激光的最大功率可达 150 W,重复频率可在 0.7~40 MHz 可调,借助前文所述的超短脉冲激光优势,其在制备高质量薄膜方面优势显著,可以在直径为 100 mm 的大尺度基底上制备出均匀光滑的 Al_2O_3 和 WO_3 薄膜,为 PLD 的商业化发展提供了新思路^[59-61]。目前皮秒激光器的功率因为工业应用需求还在不断的提升,脉冲串工作模式可以比较容易地通过内部器件来实现,故为皮秒 PLD 提供了更加广阔的应用前景。

4 结 论

虽然普遍认为 PLD 技术中微粒是不可避免的,微粒是激光与物质相互作用的固有产物,但是依然有科研人员不断地提出新思想和新思路来克服这个阻碍 PLD 应用的难题,此问题有望得到彻底解决,进一步促进 PLD 科研和商业化发展,加快材料科学和凝聚态物理学的研究速度。

参 考 文 献

[1] Dijkkamp D, Venkatesan T, Wu X D, et al. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(8): 619-621.

[2] Gamaly E G, Rode A V, Luther-Davies B. Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part I: theoretical considerations [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(8): 4213-4221.

[3] Eason R W, May-Smith T C, Sloyan K A, et al. Multi-beam pulsed laser deposition for advanced thin-film optical waveguides [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, 47(3): 034007.

[4] Cheng Y, Lu Y M, Guo Y L, et al. Development of function films prepared by pulsed laser deposition technology [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(12): 120003.
程勇, 陆益敏, 郭延龙, 等. 脉冲激光沉积功能薄膜的研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(12): 120003.

[5] Gontad F, Cesaria M, Klini A, et al. Droplet distribution during sub-picosecond laser deposition of gold nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2017, 419: 603-613.

[6] Cheng Y, Lu Y M, Huang G J, et al. Pre-research on the diamond-like carbon film prepared by magnet-assistant pulsed laser deposition [J]. Infrared and Laser Engineering, 2019, 48(11): 1117002.
程勇, 陆益敏, 黄国俊, 等. 磁场辅助激光沉积类金刚石膜初探 [J]. 红外与激光工程, 2019, 48(11): 1117002.

[7] van de Riet E, Nillesen C J C M, Dieleman J. Reduction of droplet emission and target roughening in laser ablation and deposition of metals [J]. Journal of Applied Physics, 1993, 74(3): 2008-2012.

[8] Luther-Davies B, Kolev V Z, Lederer M J, et al. Table-top 50-W laser system for ultra-fast laser ablation [J]. Applied Physics A, 2004, 79(4/5/6): 1051-1055.

[9] Peng M D, Lu W E, Xia Y, et al. Study on preparation and properties of superconducting niobium films by pulsed laser deposition [J]. Materials Reports, 2018, 32(S1): 105-109.
彭明娣, 卢维尔, 夏洋, 等. 脉冲激光沉积技术制备超导铌薄膜及其特性研究 [J]. 材料导报, 2018, 32(S1): 105-109.

[10] Mo G K, Liu J H, Zou Z L, et al. Preparation of low-resistivity GZO thin films using pulsed laser deposition and investigation of optoelectronic properties [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(10): 1003001.
莫观孔, 刘家辉, 邹卓良, 等. 脉冲激光沉积法制备低阻掺镓氧化锌薄膜及其光电性能 [J]. 中国激光,

- 2019, 46(10): 1003001.
- [11] Liang L R, Wei A X, Mo Z. Bi_{3.95}Er_{0.05}Ti₃O₁₂ thin films synthesized by pulsed laser deposition technique and their dielectric properties at room temperature [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45 (9) : 0902002.
梁立容, 魏爱香, 莫忠. 室温脉冲激光沉积法合成 Bi_{3.95}Er_{0.05}Ti₃O₁₂ 薄膜及其介电性能研究 [J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0902002.
- [12] Greer J A. History and current status of commercial pulsed laser deposition equipment [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, 47(3): 034005.
- [13] Greer J A, Tabat M D. Large-area pulsed laser deposition: techniques and applications [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1995, 13(3): 1175-1181.
- [14] Rode A V, Luther-Davies B, Gamaly E G. Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part II: experiments on laser deposition of amorphous carbon films [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(8): 4222-4230.
- [15] Fähler S, Störmer M, Krebs H U. Origin and avoidance of droplets during laser ablation of metals [J]. Applied Surface Science, 1997, 109/110: 433-436.
- [16] Weaver I, Lewis C L S. Polar distribution of ablated atomic material during the pulsed laser deposition of Cu in vacuum: dependence on focused laser spot size and power density [J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79(9): 7216-7222.
- [17] Schenck P K, Vaudin M D, Bonnell D W, et al. Particulate reduction in the pulsed laser deposition of Barium titanate thin films [J]. Applied Surface Science, 1998, 127/128/129: 655-661.
- [18] Braun S, Dietsch R, Haidl M, et al. Mo/Si-multilayers for EUV applications prepared by Pulsed Laser Deposition (PLD) [J]. Microelectronic Engineering, 2001, 57/58: 9-15.
- [19] Sakai S, Takahashi M, Motohashi K, et al. Large-area pulsed-laser deposition of dielectric and ferroelectric thin films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2007, 25(4): 903-907.
- [20] Doughty C, Findikoglu A T, Venkatesan T. Steady state pulsed laser deposition target scanning for improved plume stability and reduced particle density [J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(10): 1276-1278.
- [21] Wagner F X, Scaggs M, Koch A, et al. Epitaxial HTS thin films grown by PLD with a beam homogenizer [J]. Applied Surface Science, 1998, 127/128/129: 477-480.
- [22] Rong F X. Liquid target pulsed laser deposition [J]. Applied Physics Letters, 1995, 67(7): 1022-1024.
- [23] Szörényi T, Kántor Z, Tóth Z, et al. Pulsed laser deposition from solid and molten metals [J]. Applied Surface Science, 1999, 138/139: 275-279.
- [24] Kántor Z, Geretovszky Z, Szörényi T. Pulsed laser deposition of metals at target temperatures close to the melting point [J]. Applied Physics A, 1999, 69 (1): S617-S619.
- [25] Ristoscu C, Ghica C, Papadopoulou E L, et al. Modification of AlN thin films morphology and structure by temporally shaping of fs laser pulses used for deposition [J]. Thin Solid Films, 2011, 519 (19): 6381-6387.
- [26] Marcu A, Grigoriu C, Jiang W H, et al. Pulsed laser deposition of YBCO thin films in a shadow mask configuration [J]. Thin Solid Films, 2000, 360 (1/2): 166-172.
- [27] Popescu A C, Duta L, Dorcioman G, et al. Radical modification of the wetting behavior of textiles coated with ZnO thin films and nanoparticles when changing the ambient pressure in the pulsed laser deposition process [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(6): 064321.
- [28] Dai S J, Yu J, Mo Z Q, et al. Uniform and smooth molybdenum film produced through picosecond pulsed laser deposition [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2019, 37(6): 061506.
- [29] Siew W O, Yap S S, Yong T K, et al. Effects of phase explosion in pulsed laser deposition of nickel thin film and sub-micron droplets [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 2775-2778.
- [30] Cherief N, Givord D, Liénard A, et al. Laser ablation deposition and magnetic characterization of metallic thin films based on rare earth and transition metals [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1993, 121(1/2/3): 94-101.
- [31] Witanachchi S, Ahmed K, Sakhivel P, et al. Dual-laser ablation for particulate-free film growth [J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(12): 1469-1471.
- [32] Mukherjee P, Chen S D, Cuff J B, et al. Evidence for the physical basis and universality of the elimination of particulates using dual-laser ablation. II. Dynamic time-resolved target reflectivity of metals and film growth of Zn [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(4): 1837-1844.

- [33] Mukherjee D, Hyde R, Mukherjee P, et al. Advantages of dual-laser ablation in the growth of multicomponent thin films [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2012, 1464: 325-335.
- [34] Prentice J J, Grant-Jacob J A, Kurilchik S V, et al. Particulate reduction in PLD-grown crystalline films via bi-directional target irradiation [J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(2): 1-8.
- [35] Amoruso S, Ausanio G, Bruzzese R, et al. Characterization of laser ablation of solid targets with near-infrared laser pulses of 100 fs and 1 ps duration [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(13): 4863-4870.
- [36] Ristoscu C, Socol G, Ghica C, et al. Femtosecond pulse shaping for phase and morphology control in PLD: Synthesis of cubic SiC [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(13): 4857-4862.
- [37] Amoruso S, Ausanio G, Barone A C, et al. Nanoparticles size modifications during femtosecond laser ablation of nickel in vacuum [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(4): 1012-1016.
- [38] Liu J R, Bai T, Yao D S, et al. Study on pulsed excimer laser deposited films [J]. *High Power Laser & Particle Beams*, 2002, 14(5): 646-650.
刘晶儒, 白婷, 姚东升, 等. 脉冲准分子激光淀积薄膜的实验研究 [J]. *强激光与粒子束*, 2002, 14(5): 646-650.
- [39] Gamaly E G, Rode A, Uteza O, et al. Control over a phase state of the laser plume ablated by femtosecond laser: spatial pulse shaping [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(5): 2250-2257.
- [40] Salminen T, Hahtala M, Seppälä I, et al. Pulsed laser deposition of yttria-stabilized zirconium dioxide with a high repetition rate picosecond fiber laser [J]. *Applied Physics A*, 2010, 98(3): 487-490.
- [41] Salminen T, Hahtala M, Seppälä I, et al. Picosecond pulse laser ablation of yttria-stabilized zirconia from kilohertz to megahertz repetition rates [J]. *Applied Physics A*, 2010, 101(4): 735-738.
- [42] Pervolaraki M, Mihailescu C N, Luculescu C R, et al. Picosecond ultrafast pulsed laser deposition of SrTiO₃ [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 336: 278-282.
- [43] Teghil R, Santagata A, de Bonis A, et al. Applications of ultra-short pulsed laser ablation: thin films deposition and fs/ns dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Physica Scripta*, 2008, 78(5): 058113.
- [44] György E, Mihailescu I N, Kompitsas M, et al. Deposition of particulate-free thin films by two synchronised laser sources: effects of ambient gas pressure and laser fluence [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 446(2): 178-183.
- [45] Krstulović N, Salamon K, Modic M, et al. Dynamics of double-pulse laser produced titanium plasma inferred from thin film morphology and optical emission spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 107: 67-74.
- [46] Krstulović N, Čutić N, Milošević S. Cavity ringdown spectroscopy of collinear dual-pulse laser plasmas in vacuum [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(3): 271-277.
- [47] Murakami M, Liu B, Hu Z D, et al. Burst-mode femtosecond pulsed laser deposition for control of thin film morphology and material ablation [J]. *Applied Physics Express*, 2009, 2: 042501.
- [48] Thelander E, Rauschenbach B. Influence of burst pulses on the film topography in picosecond pulsed laser deposition of LaAlO₃ [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, 356: 012015.
- [49] Dai S J, Yu J, Mo Z Q, et al. Influence of double pulse ablation on the film topography in picosecond pulsed laser deposition of nickel [J]. *Applied Physics Express*, 2020, 13(3): 035505.
- [50] Broekmaat J J, Dekkers J M, Janssens J A, et al. Heat shield and filter: EP20100170223 [P]. 2010-07-21.
- [51] Gorbunov A A, Pompe W, Sewing A, et al. Ultrathin film deposition by pulsed laser ablation using crossed beams [J]. *Applied Surface Science*, 1996, 96/97/98: 649-655.
- [52] Tselev A, Gorbunov A, Pompe W. Cross-beam pulsed laser deposition: General characteristic [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(6): 2665-2672.
- [53] Inoue N, Ozaki T, Monnaka T, et al. A new pulsed laser deposition method using an aperture plate [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, 36: 704-709.
- [54] Jordan R, Cole D, Lunney J G. Pulsed laser deposition of particulate-free thin films using a curved magnetic filter [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 109/110: 403-407.
- [55] Tsui Y Y, Minami H, Vick D, et al. Debris reduction for copper and diamond-like carbon thin films produced by magnetically guided pulsed laser

- deposition [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2002, 20(3): 744-747.
- [56] Cheng Y. Technology of diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition [M]. Beijing: Science Press, 2017: 302-305.
程勇. 脉冲激光沉积类金刚石膜技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2017: 302-305.
- [57] Stafe M, Marcu A, Puscas N. Pulsed Laser Ablation of Solids Basics, Theory and Applications [M]. Heidelberg: Springer, 2014: 175-181.
- [58] Marcu A, Grigoriu C, Jiang W, et al. Deposition parameters influences in pulsed laser deposition by plume reflection [J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 5227: 312-317.
- [59] Liimatainen J, Kekkonen V, Piirto J, et al. Ultra short pulsed laser deposition technology for industrial applications [J]. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2015, 5(5/6): 196-205.
- [60] Kekkonen V, Chaudhuri S, Clarke F, et al. Picosecond pulsed laser deposition of metal-oxide sensing layers with controllable porosity for gas sensor applications [J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(3): 1-7.
- [61] Huotari J, Kekkonen V, Puustinen J, et al. Pulsed laser deposition for improved metal-oxide gas sensing layers [J]. *Procedia Engineering*, 2016, 168: 1066-1069.