

用 YAG 激光制备类金刚石薄膜 及其光学折射率研究*

马玉蓉 王 昕 张江泉 郭 骅 方容川

(中国科学技术大学物理系, 结构分析开放实验室, 合肥 230026)

摘 要 用高功率的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 脉冲激光轰击真空室内的石墨靶, 形成激光等离子体雾状物质, 在硅衬底上沉积形成类金刚石薄膜. 用椭圆偏振光谱法测量不同衬底温度下制备的系列样品的厚度和折射率, 发现随着衬底温度的升高, 薄膜的厚度减小而折射率增大, 这种可以控制折射率变化的薄膜, 可能为光学增透增反膜的制备提供一种新方法.

关键词 类金刚石薄膜, 折射率, YAG 激光.

1 引 言

碳基薄膜分为氢化的和无氢的两种, 前者称为氢化非晶碳膜, 后者称为硬碳膜. 文献[1]报道了用溅射法在不加热衬底时制备的非晶碳膜具有类金刚石性质, 1977年出现了用等离子体化学沉积方法从碳氢化合物(CH_4)中制备出含氢的非晶碳膜也具有类金刚石的性质^[2], 一段时间内, 人们认为只有含氢的非晶碳膜才具有类金刚石性质, 并进行了不少研究^[3~5]. 近十年来, 随着各种制膜技术的发展, 特别是激光等离子体气相沉积技术在制备碳膜中的应用^[6], 使得无氢硬碳膜的研究迅速发展, 并已制备出具有良好类金刚石性质的非晶碳膜. 以碳为基础的功能薄膜受到人们重视, 是因为它有较高的硬度, 化学性能稳定, 高绝缘性和良好的导热性能. 在光学方面, 对红外直至可见光区有良好的透明性. 类金刚石膜的折射率介于金刚石和石墨之间, 这对制备光学增透膜和增反膜是非常有利的, 任何一个光学元件的光学增透膜与增反膜都需要满足折射率匹配条件, 即 $n_1 = (n_0 n_2)^{1/2}$, 其中 n_1 为薄膜折射率, $n_0 = 1$ 为空气折射率, n_2 为衬底折射率. 如果能够实现薄膜折射率在较大范围内可调, 则对许多元器件都可以做出满足上述条件的光学增透膜与增反膜. 由于类金刚石薄膜的上述优点, 这种光学薄膜可能具有广阔的应用前景.

用 YAG 激光等离子体气相沉积方法成功地制备出无氢类金刚石薄膜, 在不同衬底温度下制备出系列样品, 并对这些样品的性质及其光学折射率进行了研究.

* 国家科委 863 高科技项目.

收稿日期: 1993年3月1日; 收到修改稿日期: 1993年5月24日

2 薄膜的制备

激光等离子体气相沉积类金刚石薄膜的装置示于图 1. 其中 1 为真空室, 2 为激光器, 3 为石墨靶, 4 为电极, 5 为衬底, 6 为抽真空系统. $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 的激光波长为 $1.06 \mu\text{m}$, 脉宽 10 ns , 功率密度为 10^9 W/cm^2 , 频率 1 Hz . 强激光脉冲入射到高纯石墨靶上, 溅射出来的碳离子与离子团在电场加速下飞向硅衬底, 并与硅键合沉积成膜. 衬底由热丝加热, 用热电偶测量和控制温度. 当其它条件不变, 使衬底温度分别为 20°C , 100°C , 150°C , 200°C , 250°C , 制备出 5 种样品.

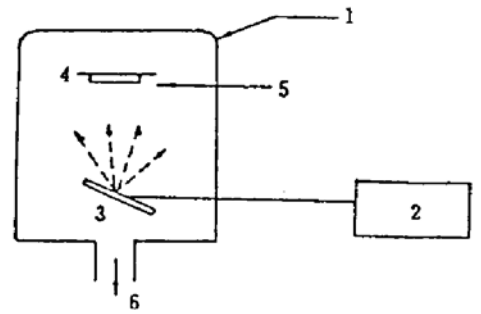


Fig. 1 Schematic diagram of the sample preparation system

3 测量结果与讨论

3.1 类金刚石性质的测试

为了确认薄膜的类金刚石性质, 用 ZC-36 型超高阻微电流测试仪测量了样品的电阻率为 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 它不同于石墨的导电性而接近于金刚石的绝缘性质. 用 SPEX1403 型激光喇曼光谱仪测量薄膜的红外喇曼光谱特性示于图 2. 可以看出, 5 个样品的喇曼光谱均呈现出类金刚石的特性, 即在非晶碳特征峰处 (1560 cm^{-1}) 有大的宽峰, 当衬底温度高达 200°C 时, 在表征金刚石成分的特征峰处 (1332 cm^{-1}) 也有一定成份出现, 当衬底温度升高到 500°C , 薄膜中的金刚石结构所占成分有所增加, 而非晶碳成分有所下降, 这说明温度升高有利于金刚石结构的生成.

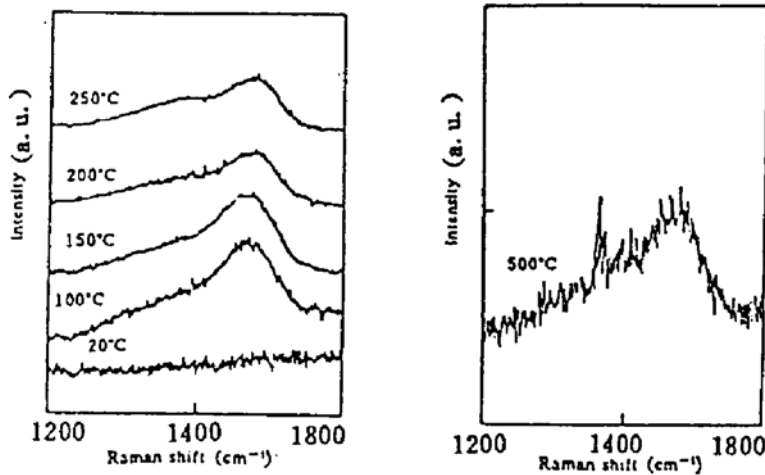


Fig. 2 Raman spectra of diamond-like Carbon films

3.2 薄膜厚度与光学折射率测试

用椭圆偏振光法测量薄膜厚度和折射率, 这种方法的测量精度高, 操作方便, 不损伤样品. 当一束偏振光由空气 (n_0) 入射到薄膜 (n_1) 时, 遇到衬底 (n_2) 反射回来, 通过测量反射光中偏振状态的变化, 也就是说, 通过测量椭圆偏振参数 Ψ 和 A , 再通过查表得出薄膜的厚度与折射率. 图 3 给出消光法椭圆偏测试装置图, 其中 1 为 He-Ne 激光器, 2 为起偏器, 3 为 $1/4$ 波片, 4, 7 为光栏, 5 为控制台和样品, 6 为检偏器, 8 为光电倍增管, 9 为放大指示系统. 测量时, 转动起偏器和检偏器, 使光电倍增管的输出最小, 此时反射光为偏振光, 记录起偏角和检偏角

的数值, 计算椭圆偏振参数 Ψ 、 A , 查表得到膜厚 d 和折射率 n_1 , 测试结果见图 4. 可见, 薄膜的折射率随制备时衬底温度的升高而增加, 而薄膜的生长速度有所降低, 当衬底温度继续升高时, 这一规律有延续下去的趋势. 不同的元器件对折射率的不同要求, 可以在不同范围内选择不同制备条件予以实现. 折射率的测量结果与喇曼光谱所得结果表明, 薄膜中金刚石成分越高, 其折射率也就越大.

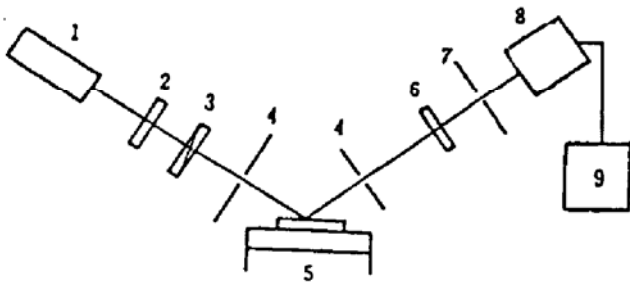


Fig. 3 Schematic diagram of ellipsometric experiment

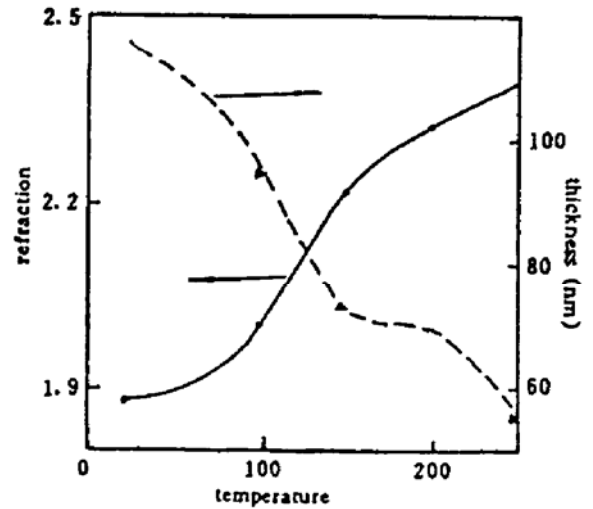


Fig. 4 Dependence of film thickness and refractive index on the substrate temperature

Grill 等人曾经测量过用化学气相沉积方法制备的类金刚石薄膜的折射率随衬底温度的变化关系^[7], 结论是在 400 °C 以上, 折射率才会随温度升高而增大. 本文关于激光法制备的无氢类金刚石膜折射率的测量表明, 衬底温度在 50 °C 以上, 折射率就有较为明显的增加, 即衬底温度的升高对金刚石 SP^3 结构的形成有促进作用. 因为衬底温度升高时, 碳原子在到达衬底后仍较活泼, 可以在衬底表面移动, 逐步填充薄膜表面的空隙, 饱和其它碳原子的悬键, 生成较稳定的金刚石的 SP^3 杂化结构, 而当衬底温度较低时, 碳原子活泼性较低, 在表面移动性较差, 则较多地沉积成类似层状的石墨 SP^2 杂化结构.

4 结 论

- 1) 用激光等离子体方法在较低衬底温度下制备出无氢类金刚石薄膜;
- 2) 薄膜的高电阻率和喇曼光谱说明, 这种材料的性质接近于金刚石. 具有类金刚石性质;
- 3) 随着制备时衬底温度的升高, 薄膜的金刚石成分增多, 膜厚减小, 折射率增大;
- 4) 可以根据不同要求, 变化和控制在衬底温度的高低, 制备出不同折射率的类金刚石薄膜, 以适应增透增反膜对折射率匹配的要求.

参 考 文 献

- [1] S. Aisenberg, R. Chabot, Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon. *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**(7): 2953~2958
- [2] S. M. Ojha, L. Holland, Some characteristics of hard carbonaceous films, *Thin Solid Films*. 1977, **40**(1): 31~32
- [3] D. A. Anderson, The electrical and optical properties of amorphous carbon prepared by the glow discharge technique. *Phil. Mag.*, 1977, **35**(1): 16~17
- [4] B. Meyerson, F. W. Smith, Electrical and optical properties of hydrogenated amorphous carbon films. *J.*

Non-Cryst. Sol., 1980, **35/36**(1) : 435~440

- [5] C. Weissmantel, Ion-based growth of special films; techniques and mechanisms. *Thin Solid Films*, 1982, **92** (1/2) : 55~63
- [6] Tetsuya Sato, Shigeo Furuno, Satoshi Iguchi *et al.*, Deposition of diamond-like carbon films by pulse-laser evaporation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, **26**(9) : 1487~1488
- [7] A. Grill, V. Patel, B. S. Meyerson, Optical and tribological properties of heat-treated diamond-like carbon. *J. Mater. Res.*, 1990, **5**(11) : 2531~2537

A Study of Optical Refractivity in Diamond-Like Carbon Films Prepared by YAG Laser Technique

Ma Yurong Wang Xin Zhang Jiangquan Guo Hua Fang Rongchuan

(Department of Physics, Structure Research Laboratory, University of Science and
Technology of China, Hefei 230026)

(Received 1 March 1993; revised 24 May 1993)

Abstract Using a high power pulse YAG laser to impinge on a graphite target in a high vacuum chamber, producing foggy-like matter of laser plasma in the space of the chamber, diamond-like carbon thin films can be deposited on the Si substrate.

The refractivity of the films prepared at different substrate temperature was measured by ellipsometry. It was found that as the substrate temperature increased the thickness of the film decreased but the refractivity raised. This indicates a method to produce films with changeable refractivity to meet the requirement of optically enhanced transmission or reflection.

Key words diamond-like film, refractive index, YAG-laser.