

XeCl(308 nm) 脉冲准分子激光淀积 类金刚石薄膜

李铁军 刘晶儒 王丽戈

(西北核技术研究所高功率准分子激光实验室, 西安 710024)

摘 要 利用 XeCl(308 nm) 脉冲准分子激光淀积技术在功率密度 $5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 、室温、真空度 10^{-3} Pa 的条件下, 制备出不含氢成分的一类金刚石薄膜, 研究了类金刚石薄膜的特性及其随制备工艺条件的变化规律。研究了激光诱导的碳等离子体发射光谱, 探讨了类金刚石薄膜的形成机理。

关键词 类金刚石薄膜, XeCl 激光, 脉冲激光淀积。

1 引 言

类金刚石薄膜可以分为含有氢成分的一类金刚石薄膜和不含氢成分的一类金刚石薄膜两种(本文中所指 DLC 薄膜为不含氢成分的一类金刚石薄膜)。含氢的一类金刚石薄膜中 sp^3 键主要是以 CH_3 键形式存在的, 由于薄膜中含有大量的氢成分(可达 30% 以上), 因此也称为非晶态碳氢薄膜(简称 $\alpha\text{-C:H}$)^[1]; 该薄膜的缺点是当温度升高时薄膜的结构常常会由于饱和 sp^3 键的氢原子逸出而遭到破坏^[2]。不含氢成分的一类金刚石薄膜中的 sp^3 键则全部是由碳原子组成的, 在结构上比 $\alpha\text{-C:H}$ 薄膜更加稳定, 因而引起了人们极大的兴趣。

1985 年, Nagel^[3] 首次报道了应用 Nd:YAG(1.06 μm) 激光淀积技术制备的一类金刚石薄膜, 并提出了制备出类金刚石薄膜所需的激光功率密度阈值为 $5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 。此后, 陆续报道了利用 Nd:YAG 二倍频激光(532 nm)^[4]、XeCl(308 nm)^[5]、KrF(248 nm)^[6]、ArF(193 nm)^[7] 激光制备类金刚石薄膜的结果。实验表明, 利用短波长的准分子激光制备类金刚石薄膜所需的激光功率密度阈值比长波长的红外激光小两个数量级^[5-7], 且薄膜质量较好, 因此准分子激光在制备类金刚石薄膜方面具有很大的优势。目前得到的一类金刚石薄膜最好结果是 1993 年美国西北大学 Xiong 利用 ArF(193 nm) 准分子激光在功率密度为 $5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 的条件下制备的一类金刚石薄膜, 该薄膜 sp^3 键含量达到 95%、显微硬度达到 38 GPa^[7]。

本文采用 XeCl(308 nm) 准分子激光消蚀高纯碳靶技术在室温、真空度为 10^{-3} Pa 的条件下, 制备出类金刚石薄膜, 测试和研究了薄膜的特性, 同时研究了类金刚石薄膜的最佳制备条件及碳等离子体发射光谱, 对制备实用化的一类金刚石薄膜有重要的实际意义。

2 实 验

实验装置如图1所示。脉冲激光源为自制的放电泵浦XeCl准分子激光器；通常激光器

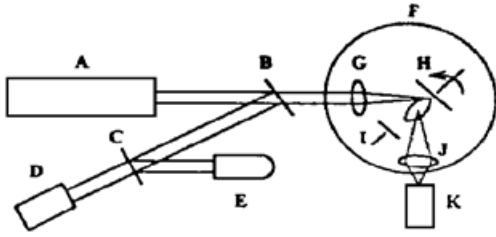


Fig. 1 Schematics of the experimental setup for XeCl pulse excimer laser deposition of DLC films

(a) XeCl pulse excimer laser (B) Beam splitter (C) Beam splitter (D) Energy meter (E) Photo diode (F) Vacuum chamber (G) Focus Len (H) Rotated graphite target (I) Substrate holder (J) Focus len (K) Quartz spectrometer

以 1 Hz 重复频率工作，能量为 100 mJ，脉宽 20 ns；采用虚共焦非稳腔方式工作，功率密度可达 $5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ ；激光能量由 PT-1A 能量计测量，脉宽由 GD-40 光电二极管测量。薄膜淀积室为 $\phi 350 \text{ mm} \times 650 \text{ mm}$ 不锈钢真空容器，真空度 10^{-3} Pa 。靶材为高纯石墨(纯度优于 99.99%)并由电动机托带以每分钟 1.8 转旋转。衬底台平行放置于距靶面 23 mm 的位置，衬底台与靶之间加 0~ - 1000 V 负偏压。激光束经石英透镜聚焦以 45° 角入射于石墨靶表面，产生碳等离子体，碳等离子体内离子在偏压的作用下飞向衬底，在其表面沉积形成类金刚石薄膜。衬底采用单晶硅、石英玻璃、K₉ 玻璃、KBr、Ni-Ir 合金、钽、钛等。淀积 3 小时(10800 个脉冲)后，得到厚度为 $0.5 \mu\text{m}$ 的类金刚石薄膜。

本实验制备类金刚石薄膜典型的工艺条件为：-

500 V 偏压、激光功率密度 $5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 。

3 类金刚石薄膜特性分析

3.1 概 况

通常，在单晶硅、石英玻璃、K₉ 玻璃等衬底上制备的类金刚石薄膜呈镜面状光滑，在薄膜的中心区域有金黄色光泽，在边缘区域呈现彩色的等厚干涉环。在典型工艺条件下制备的类金刚石薄膜均匀区面积为 1.2 cm^2 ，本实验采用施加环形对称电场技术已经使类金刚石薄膜的均匀区面积达到 2.1 cm^2 (其详细结果将另文发表)。

利用 DTC-890B⁺ 型万用表对类金刚石薄膜的面电阻率进行了测量，结果表明：淀积在各种衬底上的类金刚石薄膜均具有较高的电阻率，受工艺参数影响最小的是硅衬底，其值在 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右(Si 衬底的电阻率为 $7 \sim 15 \Omega \cdot \text{cm}$)。

当把类金刚石薄膜样品分别放入硝酸、盐酸、NaOH 及乙醇、丙酮等有机溶剂中浸泡 3~4 小时后没有任何表面形貌的变化，说明制备出来的类金刚石薄膜具有很好的化学惰性。

3.2 显微结构

图 2 为在典型工艺条件下制备的类金刚石膜表面扫描电镜照片(放大 2000 倍)。照片显示平滑的薄膜表面有一些微小的点状结构，对此作者认为是由于碳离子与薄膜的相互作用引起的；另外一个可能的原因是激光功率密度还不够高以致于在激光诱导的碳等离子体中还存在一些未离化成单个碳离子的碳离子团簇，这些碳离子团簇堆积在薄膜表面也会形成微小的点状结构。研究表明^[8]：飞秒(10^{-15})准分子激光(功率密度可达到 10^{12} W/cm^2 以上)制备的类金刚石薄膜具有比利用纳秒、皮秒激光制备的薄膜更好的微观表面结构。因此，提高激光功率密度是改善类金刚石薄膜表面形貌的有效途径之一。

实验也研究了偏压对类金刚石薄膜表面形貌的影响。图3为在激光功率密度 5×10^8

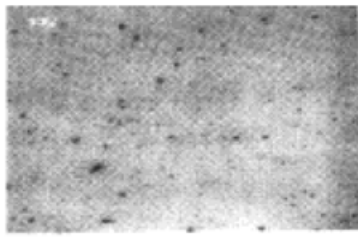


Fig. 2 Micrograph of the film deposited with -500 V dc bias

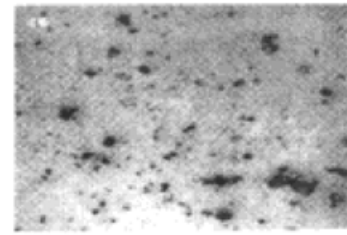


Fig. 3 Micrograph of the film deposited without dc bias

W/cm²、不加偏压的条件下制备的类金刚石薄膜扫描电镜照片(放大 2000 倍)。与图 2 比较可以看出,在有偏压的条件下制备的类金刚石薄膜表面的点状结构在尺寸和密度上明显比在不加偏压的条件下制备的类金刚石薄膜要小。这一现象有待于进一步的研究。

3.3 拉曼谱分析

图 4 为用法国 U-1000 型 Ar⁺ 激光拉曼光谱仪测得的类金刚石膜的拉曼光谱。可以看出它是一个峰值位于 1523 cm⁻¹ 左右的宽谱带,这一宽峰就是人们常称的类金刚石膜拉曼特征峰^[7, 9]。从拉曼光谱分析可知,类金刚石膜为失去长程有序对称性的非晶态结构;参考国外相关的实验和理论工作^[7, 10], 作者认为,类金刚石膜可能是由 sp³ 键(金刚石结构)和 sp² 键(石墨结构)以一定比例组成的无序网络非晶态结构。

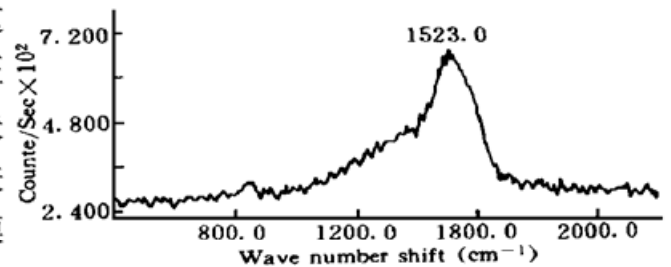


Fig. 4 Raman spectrum of DLC film

3.4 光学特性分析

3.4.1 红外特性

图 5 为用日本岛津公司 UV-365 分光光度计测得的 DLC/quartz(薄膜厚度为 180 nm, 石英衬底厚度为 2 mm)紫外到近红外透过率谱(波长范围 0.2 μm~ 2.5 μm), 可以看出,在 1 μm~ 2.5 μm 的近红外波段, DLC/quartz 具有较好的透明性,平均损耗小于 18%。

图 6 为用美国 Nicolet 公司 Magna-750 傅里叶红外光谱仪测得的 DLC/KBr(薄膜厚度为 180 nm, KBr 衬底厚度为 2 mm)红外透过率谱(波长范围 2.5 μm~ 20 μm), 其中 2330 cm⁻¹, 2345 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于空气中 CO₂ 分子的伸缩振动, 可以看出,在 2.5 μm~ 20 μm 的红外波段, DLC/KBr 具有良好的透明性,平均损耗小于 8%。红外光谱分析表明,对应于 CH₃(sp³) 键伸缩振动的位于 2962 cm⁻¹ 处的吸收峰在谱中没有出现,可知实验所制备的类金刚石薄膜中没有氢的成分。

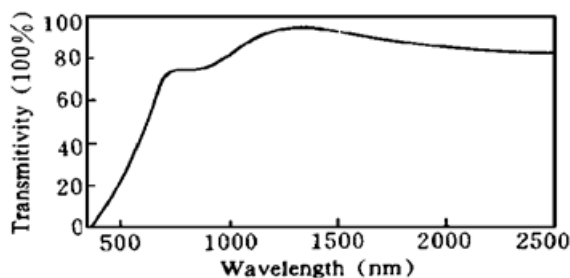


Fig. 5 UV to near IR transmittance spectrum of DLC/quartz

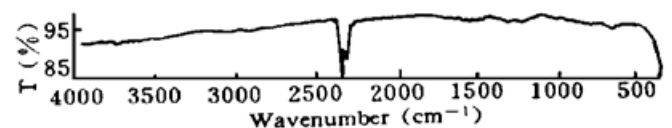


Fig. 6 Infrared transmittance spectrum of DLC/KBr

3.4.2 光学折射率

实验利用 AUDEL-III型激光自动椭偏仪测得在典型工艺条件下制备的 DLC/Si 薄膜对应波长 632.8 nm 的折射率为 2.6。偏压及激光功率密度对折射率的影响见图 7 和图 8。可以看出：在 0~ - 750 V 的偏压范围内，折射率随偏压的增大而增大，当偏压大于- 750 V 时，折射率随偏压的增加有减小的趋势。随着激光功率密度的增大，类金刚石膜折射率趋近于饱和。

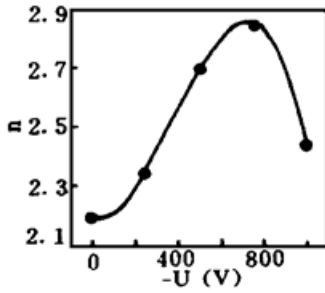


Fig. 7 Influence of dc bias on refractive index

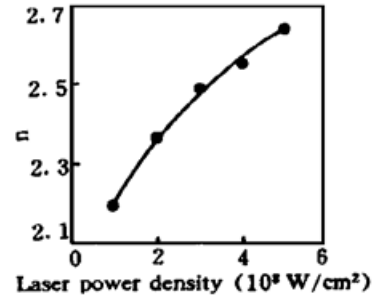


Fig. 8 Influence of laser power on refractive index

3.5 生长速率

薄膜的厚度由 AUDEL- III型激光自动椭偏仪测量得到，结果表明：实验自制备的类金刚石薄膜厚度为 0.5 μm(标准工艺条件，10800 脉冲)。实验研究了偏压对薄膜生长速率的影响(激光功率密度均为 5×10⁸ W/cm²)，如图 9 所示：当偏压小于- 500 V 时，生长速率随偏压的增加而增大，当偏压大于- 500 V 时，生长速率随偏压的增大而减小；在偏压为- 500 V 左右的条件下制备的类金刚石膜具有较高的生长速率。偏压太高，溅射几率也大大地增加，生长速率也会降低；偏压太低，离子动能较小，到达衬底的离子数较少，因而生长速率同样较低。因此偏压的大小是影响生长速率的一个重要因素。

此外，还研究了激光功率密度对薄膜生长速率的影响(偏压均为- 500 V)，如图 10 所示：激光的功率密度越高，薄膜的生长速率越高。因此激光的功率密度同样是影响薄膜的生长速率的重要因素。

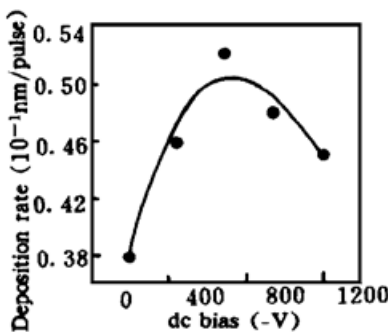


Fig. 9 Influence of dc bias on deposition rate

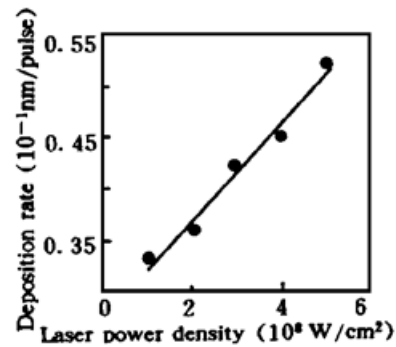


Fig. 10 Influence of power density on deposition rate

3.6 显微硬度

薄膜的显微硬度由 HS-500 显微硬度计测得，测量前用硅片进行了标定。结果表明：在硅衬底上制备的类金刚石薄膜显微硬度最高达到 23 GPa，相当于 SiC(22 GPa)和 Al₂O₃(24 GPa)^[5]。研究了偏压和激光功率密度对类金刚石薄膜显微硬度的影响，如图 11 和图 12 所示：在偏压- 500 V 的条件下制备的类金刚石薄膜显微硬度较高；随激光功率密度的增加，类金刚石薄膜的显微硬度呈线性增大的趋势。

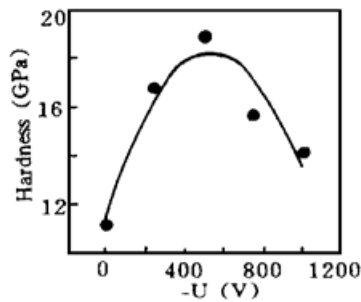


Fig. 11 Influence of dc bias on film hardness

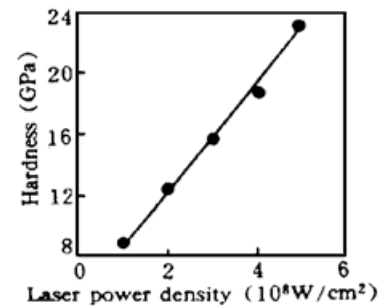


Fig. 12 Influence of laser power on film hardness

4 碳等离子体发射光谱

本实验利用英国 Hilger-Watts 石英棱镜光谱仪拍摄了在淀积类金刚石薄膜过程中激光诱导碳等离子体的发射光谱,如图 13 所示:可以看出,在碳等离子体中主要发光离子为 C^{1+} 、 C^{2+} 、 C^{3+} ,同时伴有电子的逆韧致辐射。实验还研究了碳等离子体的发射光谱随激光功率密度的变化(偏压均为 -500 V),发现:在激光功率密度低于 $3 \times 10^8\text{ W/cm}^2$ 的条件下,碳等离子体的发射光谱中没有出现 C^{3+} 离子的谱线,同时制备的薄膜特性变差;而在激光功率密度高于 $3 \times 10^8\text{ W/cm}^2$ 的条件下,制备的薄膜特性较好。作者认为 C^{3+} 离子在类金刚石薄膜形成过程中起着关键的作用。这一问题将在下面的部分讨论。

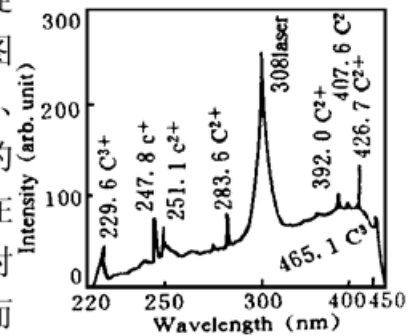


Fig. 13 Carbon plasma emission spectrum
(Laser power density $5 \times 10^8\text{ W/cm}^2$)

5 讨 论

脉冲激光淀积技术(Pulsed Laser Deposition)是近年来发展起来的新兴技术,由于整个制备过程可以在高真空状态下进行,从而能使制备的薄膜与淀积源材料保持相同的化学成分,所以利用脉冲激光淀积技术制备出来的类金刚石薄膜可以保证不含有氢的成分及其它杂质,因此在制备类金刚石薄膜方面脉冲激光淀积技术比化学气相淀积、离子束溅射等其它制备技术更具有优势。

一般认为,类金刚石薄膜的优良特性是激光淀积中非平衡过程的结果,例如原子和电子的高激发效率、离子的高速喷射以及快速弛豫。这些非平衡过程导致了在衬底表面形成了具有很多独特性质的处于亚稳态的薄膜。研究工作表明^[6]:等离子体中离子的能量和种类是决定类金刚石薄膜性质的关键因素,而这两者都依赖于激光的波长和功率密度。

准分子激光由于其波长短、光子能量高、脉宽窄、功率密度高的特点,在类金刚石薄膜的制备方面比波长较长的激光具有更大的优势。作为比较,表 1 列出了利用不同波长激光制备类金刚石薄膜得到的结果。可以看出:利用准分子激光制备类金刚石薄膜所需的激光功率密度仅为 10^8 W/cm^2 ,比红外激光(10^{10} W/cm^2)^[3]小两个数量级,而且制备出来的类金刚石薄膜特性较好。到目前为止,作者利用 XeCl(308 nm)准分子激光已经得到显微硬度 23 GPa 的类金刚石薄膜。

Table 1. Comparison of results of DLC film deposited with different laser

country	laboratory	deposition condition	film character	time	reference
U. S. A	University of Texas	Nd: YAG (532 nm), 5×10^{11} W/cm ²	HV = 13~ 27 GPa, 75% sp ³ , DLC	1989	[4]
U. S. A	University of North Carolina	XeCl (308 nm), 1.2×10^8 W/cm ² , plus a high current discharge	HV = 19~ 27 GPa, DLC	1989	[5]
U. S. A	IBM Research center	KrF (248 nm), 1.4×10^8 W/cm ²	85% sp ³ , DLC	1991	[6]
U. S. A	Northwest University	ArF (193 nm), 5×10^8 W/cm ²	HV = 30~ 38 GPa, 95% sp ³ , DLC	1993	[7]
P. R. C	Northwest Institute of Nuclear Technology	XeCl (308 nm), 5×10^8 W/cm ² , plus dc bias	HV = 15~ 23 GPa, DLC	1995	this work

实验中注意到偏压对类金刚石薄膜的特性影响很大。偏压的作用主要是加速带电的碳离子，所以在类金刚石薄膜的形成过程中偏压实际上是通过高能碳离子起作用的，也就是说，这一过程是离子的动能过程。离子的动能太低，与衬底表面原子的相互作用较弱，形成的薄膜特性就较差；离子的动能太高，与衬底表面原子的相互作用较强，即与正在生长的薄膜表面相互作用也会加强，形成对薄膜的刻蚀，也不能得到高质量的薄膜。因此，只有施加适当大小的偏压，即离子具有适宜的动能，才能得到高质量的类金刚石薄膜。

实验中还发现，在激光功率密度低于 3×10^8 W/cm² 的条件下，碳等离子体的发射光谱中没有出现 C³⁺ 的谱线，此时制备的薄膜特性变差；而在激光功率密度高于 3×10^8 W/cm² 的条件下，制备的薄膜特性较好。由此作者认为在本实验条件下(XeCl 准分子激光、室温、真空度 10^{-3} Pa) 制备类金刚石薄膜的激光功率密度阈值为 3×10^8 W/cm²。

注意到 C³⁺ 离子具有三个悬挂空键，而在 sp³ 键中每个碳原子是与周围三个碳原子以共价键连接的，因此在类金刚石薄膜的淀积过程中，C³⁺ 离子会比其它价态的碳离子更容易形成 sp³ 键。作者认为提高 C³⁺ 离子在等离子体中所占的比例很有可能会改善类金刚石薄膜的特性，这依赖于激光的光子能量和功率密度。准分子激光光子能量较高，因此比较容易把碳原子激发到 C³⁺ 离子，功率密度的提高可以使 C³⁺ 离子在等离子体中的比例大大提高，从而提高形成 sp³ 键的几率。从这一点上讲准分子激光在制备类金刚石薄膜等功能材料方面具有很大的优势。综上所述，作者认为，C³⁺ 离子在类金刚石薄膜形成过程中起着非常关键的作用。

结 论 本文利用 XeCl(308 nm) 准分子激光在室温、真空度为 10^{-3} Pa、功率密度为 5×10^8 W/cm² 的条件下，制备出膜厚为 0.5 μm、不含氢成分类金刚石薄膜。分析结果表明：薄膜具有中心在 1523 cm⁻¹ 的类金刚石薄膜拉曼特征峰，为非晶态结构；在 2.5 μm~ 20 μm 的红外波段，具有良好的透明性，平均损耗小于 8%；对应波长 632.8 nm 的光学折射率为 2.6；显微硬度达到 23 GPa；电阻率高于 10^{12} Ω·cm；具有良好的化学惰性。

在本实验条件下制备类金刚石薄膜的激光功率密度阈值为 3×10^8 W/cm²，最佳偏压条件为 -500 V。作者认为，C³⁺ 离子在类金刚石薄膜形成过程中起着非常关键的作用。

继续的工作将致力于解决类金刚石薄膜的均匀性以及大面积化问题，为实用化奠定技术基础。

参 考 文 献

- [1] 夏义本, 安其霖, 居建华等, α -C:H 薄膜及其在硅太阳能电池上作增透膜的研究. 物理学报, 1993, **42**(1): 46~ 50
- [2] 吴 鹏, 于明湘, 刘买利等, 红外激光材料上的非晶碳氢膜及其激光破坏. 应用激光, 1988, **8**(5): 200~ 205
- [3] C. L. Marquardt, R. T. Williams, D. J. Nagel, Diamond-like films produced by a laser ablation source of carbon ions. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Pittsburgh, PA, 1985, **38**: 325~ 328
- [4] F. Davanloo, E. M. Juengerman, D. R. Jander *et al.*, Amorphous diamond films produced by a laser plasma source. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(4): 2081~ 2087
- [5] J. Krishnaswamy, A. Rengan, J. Narayan *et al.*, Thin-film deposition by a new laser ablation and plasma hybrid technique. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**(24): 2455~ 2457
- [6] D. L. Pappas, K. L. Saenger, J. Bruley *et al.*, Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(11): 5675~ 5684
- [7] F. L. Xiong, Y. Y. Wang, V. Leppert *et al.*, Pulsed laser deposition of amorphous diamond-like carbon films. *J. Mater. Res.*, 1993, **8**: 2265~ 2272
- [8] F. Muller, K. Mann, P. Simon *et al.*, A comparative study of thin films by laser induced PVD with femtosecond and nanosecond laser pulses. *Proc. SPIE*, 1993, **1858**: 464~ 475
- [9] S. Aisenberg, R. Chabot, Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon. *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**(7): 2953~ 2958
- [10] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds *et al.*, Modeling studies of amorphous carbon. *Phys. Rev. B.*, 1984, **30**(2): 870~ 875

Pulsed Laser Deposition of Diamond-Like Carbon Film with XeCl (308 nm) Laser

Li Tiejun Liu Jingru Wang Lige

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024)

(Received 4 February 1996; revised 3 June 1996)

Abstract Hydrogen-free Diamond Like Carbon (DLC) films have been deposited by XeCl(308 nm) pulsed laser ablation of graphite targets with a base pressure of only 1×10^{-3} Pa. The deposition process is performed with a laser power density of 5×10^8 W/cm² at room temperature. Properties of the films and the effects of a variety of process parameters on the film properties have been investigated. The emission spectra of laser induced plasma and the key factors in the process of DLC film deposition are discussed.

Key words diamond-like carbon film, XeCl laser, pulsed laser deposition.