

超短脉冲准分子激光淀积类金刚石 薄膜的实验研究*

姚东升^{1), 2)} 刘晶儒¹⁾ 王丽戈¹⁾ 李铁军¹⁾ 俞昌旋²⁾ 詹如娟²⁾

1), 西北核技术研究所, 西安 710024
2), 中国科技大学近代物理系, 合肥 230026

摘 要 利用 KrF 超短脉冲激光器(248 nm, 500 fs, 10 mJ)开展了超短脉冲激光淀积类金刚石薄膜的实验研究, 薄膜生长速率 0.02 nm/pulse, 厚度 0.5~0.6 μm , 显微硬度 55 GPa, 光学透过率优于 90% (580~20 μm)。采用等离子体的时间-空间分辨的发射光谱技术, 给出了等离子体的粒子成份以及等离子体的时间-空间的演化图像, 以及在不同激光参数条件下等离子体特性的变化, 发现超短脉冲激光的等离子体有能量高、持续时间短(高通量)的特点, 适合类金刚石薄膜的淀积并有制备其他非晶态结构和纳米相薄膜材料的潜力。利用自行研制的离子探针原位诊断了在成膜条件下的粒子流的特性及其随激光参数等实验条件的变化, 其结果与发射光谱非常自洽。比较了不同激光参数条件下, 等离子体特性、粒子流特性及淀积类金刚石薄膜的结构和性能的变化, 并对短脉冲激光和靶相互作用过程和激光等离子体淀积类金刚石成膜的机理进行了讨论, 为进一步提高成膜质量走向实用化打下基础。

关键词 超短脉冲, 类金刚石薄膜, 等离子体羽。

1 引 言

从 1987 年脉冲激光烧蚀淀积(PLD)高温超导薄膜成功开始, 用这种方法制备铁电薄膜、氧化物薄膜、超硬膜、超薄膜等都有很大进展^[1~8], 类金刚石薄膜(DLC)具有良好的力学、热学、光学性能, 是非常有用的材料, 其硬度很高, 热导率和红外光学透过率都很好, 可用作导弹、飞机上红外光学窗口保护膜和刀具、磨具的超硬涂层等。1985 年 Nagel 等人最先报道用激光烧蚀淀积方法制备类金刚石薄膜, 十多年来在膜的制备技术、膜的结构和性能测试及膜的应用等方面取得许多成果。制备的类金刚石薄膜一般表面比较光滑, 厚度 0.1~5.0 μm , 硬度 20~78 GPa, 红外透过率 > 90%, 光学带隙 1.0~2.6 eV^[9~11], 并发现制备类金刚石特性的薄膜存在激光功率密度的阈值, 且用短波长激光阈值较低, 对成膜有利, 激光烧蚀产生的等离子体的特性和粒子的种类、能量等对 sp³ 键的形成至关重要^[10~13]。国内开展这方面的工作起步较晚, 大多停留在原理试验阶段, 真正走向实用化有许多关键问题需要解决, 如提

* 国家科委 863 高科技项目。

收稿日期: 1997-05-20; 收到修改稿日期: 1997-12-02

高类金刚石膜的质量和性能, 改善薄膜和基底的粘附力以及大面积均匀化等, 一方面必须加强试验工艺的摸索和改进, 另一方面更重要的是要对脉冲激光烧蚀靶的基本物理过程及类金刚石成膜机理进行深入的研究。西北核技术研究所从 1995 年开始用 XeCl 准分子激光淀积类金刚石膜的最高硬度为 23 GPa, 红外光学透过率好于 90%^[14], 从 1996 年 11 月利用从德国引进的超短脉冲准分子激光器开展超短脉冲淀积类金刚石薄膜的工作, 并且利用从美国 PI 公司购买的增强型电荷耦合探测器 (ICCD) 系统和自行研制的离子探针对脉冲激光烧蚀靶过程及产生的等离子体特性进行了比较系统的研究, 并对激光参数条件和等离子体特性与淀积类金刚石薄膜性能的关系和类金刚石成膜机理进行了初步的探索。

2 实验和结果

2.1 激光烧蚀淀积类金刚石薄膜的基本原理^[15]

脉冲激光淀积类金刚石薄膜的基本原理是高功率脉冲激光辐照碳靶, 形成的碳等离子体羽在基底表面凝结成类金刚石膜。高功率脉冲激光辐照靶材表面, 靶表面层材料吸收激光能量温度升高, 蒸发、气化并电离形成高温高密度等离子体层, 沿靶面法线方向向外膨胀, 在真空环境下可以认为是绝热自由扩散过程, 在靶面附近等离子体存在很高的密度梯度和压力梯度, 等离子体内能很快转换为等离子体粒子的动能, 离开靶面一段距离后, 等离子体的密度梯度和压力梯度大大降低, 等离子体粒子基本保持一定的速度飞行, 当等离子体粒子流到达基片表面时在基片表面凝结成核生长成膜。

2.2 实验装置

主要的实验配置如图 1 所示, 超短脉冲 KrF 准分子激光器 (248 nm, 10 mJ, 500 fs) 产生的激光束经传输和透镜聚焦, 和靶面成 45° 辐照到石墨 (含 C 99.99%) 靶上, 基片经超声清洗等预处理后放在靶的对面, 间距 2 cm~6 cm, 靶和基底都放在高真空镀膜室中, 真空度维持在 4×10^{-3} Pa 左右。激光能量和脉冲宽度用 PT-100 激光能量计和德国生产的自相关仪等测量, 激光打到靶上产生的等离子体利用美国 PI 公司生产的 ICCD 系统和自行研制的离子探针进行测量, 淀积薄膜的性能用显微硬度计和分光光度计等测试。

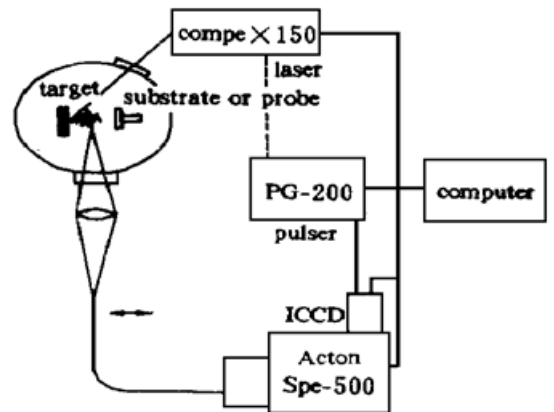


Fig. 1 Experimental setup

2.3 主要实验和初步结果

2.3.1 脉冲激光淀积类金刚石膜的实验

保持激光器的重复率为 5 Hz, 距靶 4 cm 的 Si 衬底上以不同激光能量下淀积薄膜, 结果如图 2 和 3 所示, 发现随着激光能量的提高, 薄膜的沉积速率增加, 薄膜的质量改善, 当激光能量为 4.5 mJ 时, 薄膜的显微硬度达到 55 GPa。淀积 1 个小时左右, 薄膜的厚度为 0.5~0.6 μm , 平均沉积速率为 0.02 nm/pulse。其次, 在普通玻璃和石英基底上淀积, 并对薄膜的光学特性进行测量, 结果如图 4, 可以看出镀膜前后光学透过率在红外波段变化不大, 膜层的透过率都好于 95%, 而在可见和紫外波段变化都较大, 在石英基底上加不加偏压变化不大, 在玻璃基底上有明显差异, 原因需要进一步研究。表 1 是膜层光学带隙的计算结果^[16]。和纳秒激光淀积薄膜的结果相比, 飞秒激光淀积的薄膜光学透过率在红外波段差异不大, 而

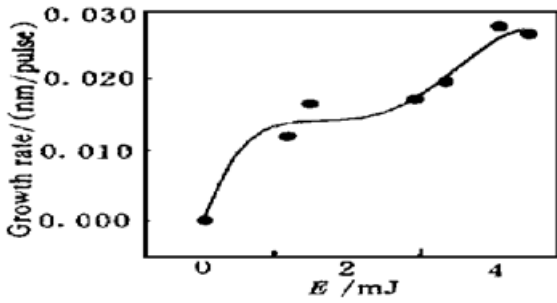


Fig. 2 Growth rate versus laser energy

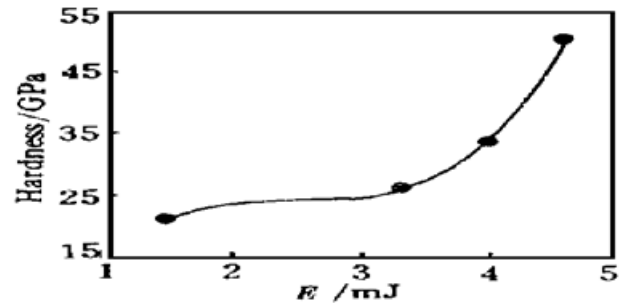


Fig. 3 Microhardness of the films versus laser energy

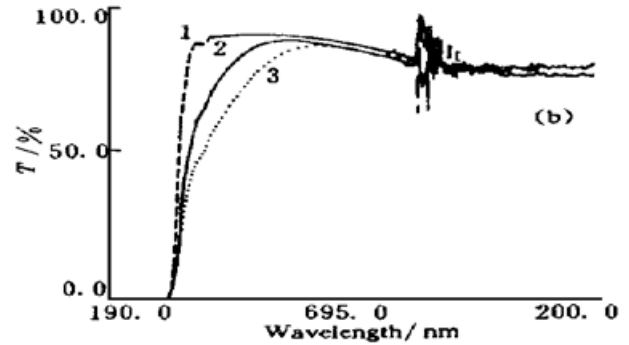
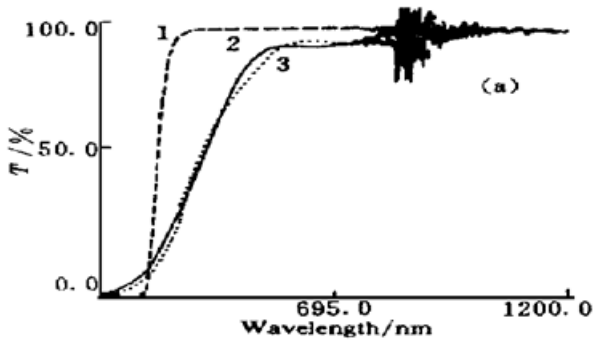


Fig. 4 Optical transmittance of the films deposited on (a) Si, (b) glasses

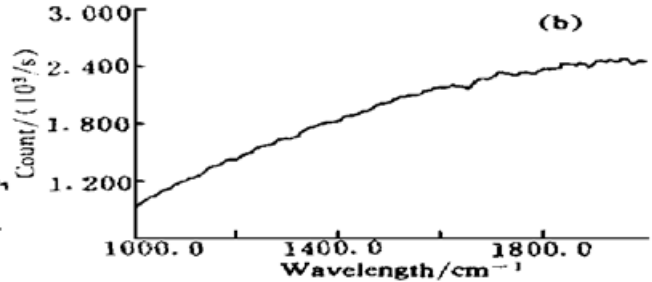
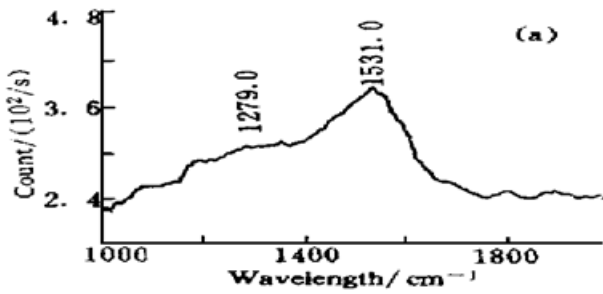


Fig. 5 Raman spectra of the films deposited by the laser of (a) 4.5 mJ, (b) 2 mJ

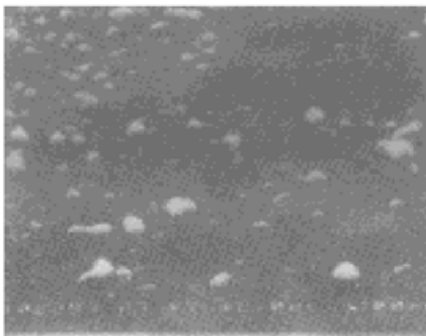


Fig. 6 Microphotograph of the film deposited by 4.5 mJ laser

在可见光波段飞秒激光淀积的薄膜明显优于纳秒的结果^[14]。图 5 是薄膜的拉曼光谱, 激光能量为 4 mJ 淀积的薄膜在 1530 cm⁻¹附近有一宽峰, 表明膜有典型的非晶结构, 而 2 mJ 时谱无明显特征。图 6 是激光能量为 4.5 mJ 时淀积的薄膜表面显微电镜照片, 可见薄膜是由很多线度在 100~ 500 nm 左右的球形和椭球形颗粒紧密堆积而成, 有一些线度在 500~ 1000 nm 的颗粒凸现, 这种结构与 C. B. Collins 观察到的纳米相的非晶金刚石膜很相似。

总之, 飞秒激光淀积的薄膜有比纳秒激光淀积得到的薄膜更好的类金刚石性能, 适合力学、光学等多方面的应用。但目前, 作者在 Si 基底上淀积的薄膜有碎裂和脱落的现象, 和基底的粘附力较差, 可能是由于基底表面处理不适当及基底薄膜间的结构性能不匹配引起, 需要继续改进和提高。当激光能量低于 1.5 mJ 时烧蚀速率明显下降, 薄膜的外观变黑, 膜的种类金刚石性能变差, 可见, 超短脉冲激光淀积类金刚石薄膜同样存在一个激光参数的阈值。在其它条件相同基底加还是不加偏压对成膜的结果影响不大, 这与其它作者的结果不一样^[10, 14], 其原因以

后探讨。

Table 1. Optical energy gap of the deposited films

bias voltage	energy gap of the deposited films	
	quartz substrate	glass substrate
- 500 V DC	1. 91 eV	2. 22 eV
0 V	1. 97 eV	1. 81 eV

2. 3. 2 脉冲激光等离子体特性研究

脉冲激光辐照靶产生的高温高密度等离子体在向基底扩散的过程中由于韧致辐射、复合辐射和大量的激发态粒子的存在有很强的连续辐射和线辐射产生^[18]，这些等离子体发射携带着等离子体许多信息，通过对等离子体发射光谱的测量可以研究等离子体特性及其时空变化过程。利用从PI公司购买的ICCD系统，用脉冲发生器触发激光器，同时相对触发信号延迟一段时间打开ICCD的快门，使ICCD与等离子体羽的出现同步，改变延迟的时间也就实现了时间分辨的测量，用一个透镜将等离子体羽通过光纤成像在光谱仪的狭缝上，移动光纤可以测量不同空间位置处的等离子体发射谱。典型的某一空间某一时间等离子体发射谱如图7所示，可以看出激光能量较高时，等离子体中主要粒子是C⁺，并有少量的C²⁺和C，而激光能量较低时有大量的C₂出现^[19, 20]。等离子体中特征发射谱的强度正比于该成份粒子的含量，图8是CII特征线随时间空间的变化，从中可以看出等离子体的时空演化图像，等离子体羽沿靶面法线方向向外扩张，等离子体的密度逐渐下降，持续时间变长，而且其中的离子成份逐渐复合，基本上与自由扩张模型相一致^[15]，从图9可得等离子体的最可几速度为 1×10^7 cm/s，相应的能量为600 eV。

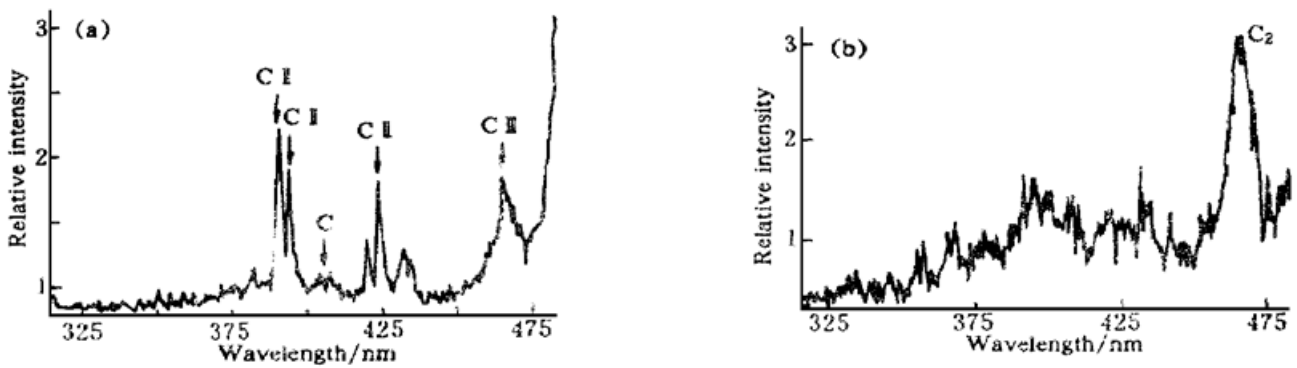


Fig. 7 Emission spectra of plasma generated by laser of (a) 4 mJ, (b) 1 mJ

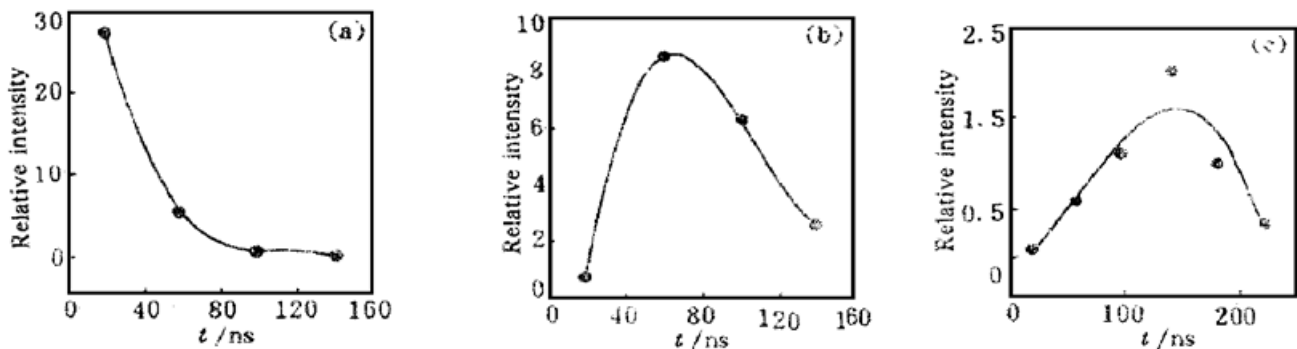


Fig. 8 Emission spectra of CII (426 nm) versus the time at the different distance from the target. (a) 0. 5 mm, (b) 6 mm, (c) 12 mm

2.3.3 等离子体粒子流特性

离子探针是一种重要的激光等离子体诊断方法^[21, 22], 特别对用于淀积薄膜的等离子体, 它具有简单直接的优点, 其基本原理就是用一收集极代替基片收集到达基片的等离子体离子流得到离子的飞行时间谱, 从中给出到达基片的粒子流的强度和速度等信息, 图 10 是典型的结果, 从图 11 可以看出在同一位置随着激光能量的升高, 离子流的强度增加, 飞行时间缩短, 而持续时间变窄, 即高激光能量时粒子流速度更快脉冲通量更强。

图 12 表明同一激光能量下随着飞行距离的增加离子的强度减弱, 持续时间变宽, 而且有双峰出现, 图 13 给出不同靶基底间距飞行时间的变化, 计算得到的粒子速度大约是 1×10^7 cm/s, 这些结果与发射光谱的结果是一致的。

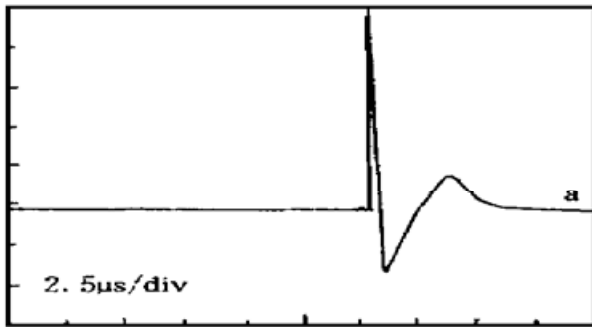


Fig. 10 Typical signal of ion probe

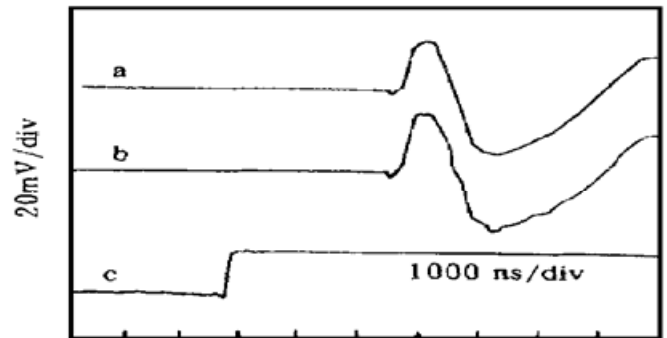


Fig. 11 The flying time spectra under the different laser energy (a: 2 mJ, b: 3 mJ, c: trigger signal)

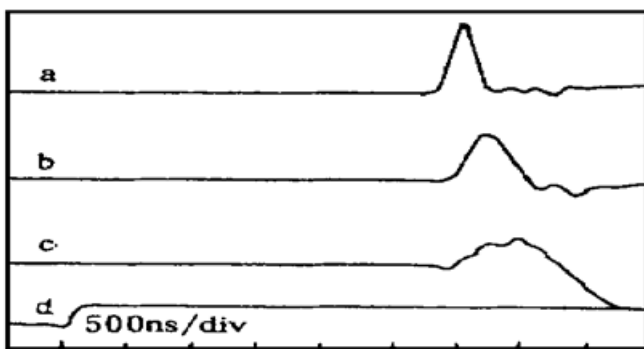


Fig. 12 The flying time spectra at the different distance from the target (a: 2.5 cm, b: 4.5 cm, c: 6.5 cm) (Ordinate: a: 300 mV/div, b: 100 mV/div, c: 20 mV/div, d: trigger signal)

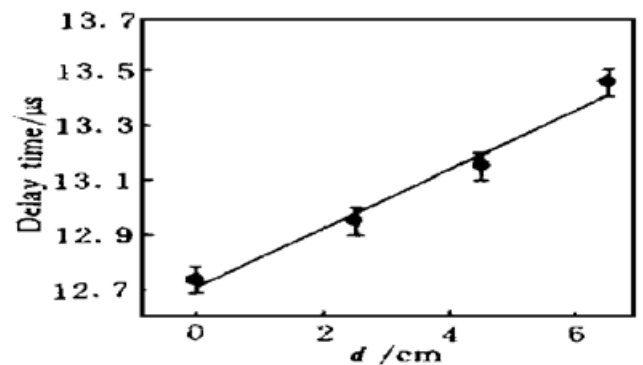


Fig. 13 The flying time of ions versus the distance from the target

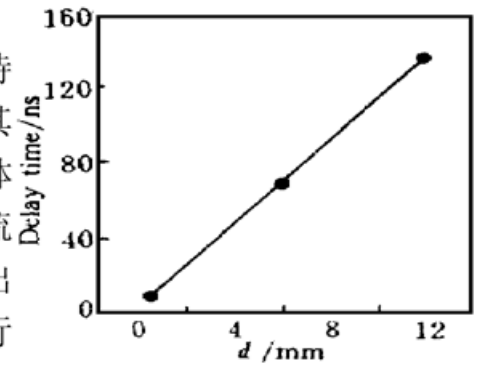


Fig. 9 The most probable delay time of CII (426 nm) versus the distance from the target

3 总结和讨论

总之, 超短脉冲激光产生的等离子体温度密度很高, 到达基片表面的粒子流的能量很高, 通量很强。当激光能量高于 4 mJ 时, 在靶面附近等离子体几乎完全电离的, 到达基片表

面的碳离子速度达 1×10^7 cm/s, 这样的等离子体粒子流能够淀积良好类金刚石薄膜, 而且某些方面的性能比纳秒激光更好。和通常用于类金刚石膜淀积的纳秒激光相比, 超短脉冲激光具有脉宽更窄因而脉冲功率密度更高 (1×10^{13} W/cm²) 的特点, 靶吸收激光能量时由于热扩散造成的能量损失较小, 另外在这样高的光强辐照下靶材对激光的吸收可能会有其它的非线性效应发生, 使激光能量能更有效地耦合到靶上^[23~26], 因而靶表面层的温度更高, 产生高温高密度的等离子体和高能量高通量的粒子流。

不同激光能量淀积类金刚石膜的质量和性能表明类金刚石膜的形成不仅对激光功率密度阈值、而且对激光能量和能量密度都有一定要求。对脉宽约 500 fs 的 KrF 激光, 低于 1.5 mJ 时淀积的类金刚石薄膜性能明显下降, 相应的功率密度为 $(1 \sim 2) \times 10^{12}$ W/cm², 这个值比许多作者报道过的紫外准分子激光淀积类金刚石膜的功率密度阈值 $(1 \sim 5) \times 10^8$ W/cm²^[10~12] 要高得多, 但纳秒激光的能量和能量密度都在几十毫焦耳和几焦耳每平方米, 又比飞秒激光的能量和能量密度要高。可以看出影响类金刚石膜形成的激光参数像能量、能量密度和功率密度是互相关联的, 因为无论采用什么参数的激光, 其成膜的最终过程是一样的, 即激光产生的碳等离子体粒子流在基片表面凝结生长成膜, 因此直接决定薄膜结构的是碳等离子体粒子流的特性, 而不仅仅是某一个激光参数。为了淀积良好类金刚石特性的薄膜, 在选择激光参数时, 除了要提供较高的激光能量密度和功率密度外, 还要保证激光能量能够有效地和靶耦合, 产生强的等离子体流; 在淀积实际应用的薄膜时, 建立激光等离子体的诊断手段, 即时监测等离子体的特性, 对于保证薄膜的质量是非常重要的。

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. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(8) : 619~ 621
- [2] G. Koren, E. Polturak, B. Fisher *et al.*. Highly oriented as-deposited superconducting laser ablated thin films of Y₂Ba₂Cu₃O_{7-δ} on SrTiO₃, Zirconia and Si substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(24) : 2330~ 2332
- [3] M. Kanai, K. Horiuchi, T. Kawai. Effect of oxidation gases on the formation of Bi₂Sr₂CuO₆ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(25) : 2716~ 2718
- [4] X. D. Wu, A. Inam, T. Venkatsan *et al.*. Low temperature preparation of high T_c superconducting thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **52**(9) : 754~ 756
- [5] C. N. Afonso, F. Vega, J. Solis *et al.*. Laser ablation of Ge in an oxygen environment: plasma and film property. *Appl. Surf. Sci.*, 1992, **54**(1) : 175~ 179
- [6] G. L. Doll, J. A. Sell, C. A. Taylor *et al.*. Growth and characterization of epitaxial cubic boron nitride films on silicon. *Phys. Rev. (B)*, 1991, **43**(8) : 6818~ 6819
- [7] D. Craciun, V. Craciun. Reactive pulsed laser deposition of TiN. *Appl. Surf. Sci.*, 1992, **54**(1) : 75~ 77
- [8] A. V. Kulkarni, N. Mate, S. M. Kanetar *et al.*. Effects of nitrogen implantation on the mechanical properties of laser-deposited thin films of TiC and TiN on stainless steel. *Surf. Coat. Technol.*, 1992, **54/55**(3) : 508~ 515
- [9] 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
- [10] 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
- [11] Fulin Xiong, Y. Y. Wang, V. Leppert *et al.*. Pulsed laser deposition of amorphous diamond-like carbon films with ArF(193 nm) excimer laser. *J. Mater. Res.*, 1993, **8**(9) : 2265~ 2272
- [12] J. J. Cuomo, D. L. Pappas, J. Bruley *et al.*. Vapor deposition process for amorphous carbon films with sp³ fractions approaching diamond. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(4) : 1706~ 1711
- [13] D. T. Peeler, P. T. Murray. Dynamics of amorphous carbon film growth by pulsed laser deposition: Kinetic energy of the incident particles. *Diamond and Related Materials*, 1994, (3) : 1124~ 1127

- [14] 李铁军, 刘晶儒, 王丽戈. XeCl (308 nm) 准分子激光沉积类金刚石薄膜. 光学学报, 1997, **17**(3): 331~ 337
- [15] R. K. Singh, J. Narayan. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model. *Phys. Rev.*, 1990, **41**(12): 8843~ 8859
- [16] 何宇亮, 陈光华, 张仿清编. 非晶态半导体物理学, 北京: 高等教育出版社, 1990, 290~ 291
- [17] C. B. Collins, F. Davanloo, D. R. Jander *et al.*. Microstructure of amorphous diamond films. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(11): 7862~ 7870
- [18] G. Bekefi. *Principles of Laser Plasma*, New York, John Wiley & Sons. Inc, 1976, 549~ 605
- [19] A. A. Radzig, B. M. Smirnov. *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1985, 316~ 391
- [20] H. K. Griem. *Plasma Spectroscopy*, New York: McGraw-Hill, 1964, 325~ 334
- [21] 项志遴, 俞昌旋. 高温等离子体诊断方法, 上海: 上海科学技术出版社, 1982, 134~ 135
- [22] P. Mukherjee, P. Sakthivel, K. Ahmed *et al.*. Study of ion activation in the in situ low-temperature laser deposition of superconducting YBa₂Cu₃O_{7- δ} films. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(2): 1205~ 1208
- [23] I. Lyubomirsky, C. Durfee, H. M. Milchberg. Hydrodynamic evolution and radiation emission from an impulse heated solid density plasma. *Proc. SPIE*, 1991, **1413**: 108~ 111
- [24] M. D. Rosen. Scaling laws for femtosecond laser-plasma interactions. *Proc. SPIE*, 1990, **1129**: 160~ 167
- [25] T. Katsouleas, W. B. Mori, J. M. Dawson *et al.*. Physics of plasmas with short pulse lasers. *Proc. SPIE*, 1990, **1229**: 98~ 106
- [26] M. Von Allmen. *Laser-Beam Interactions with Materials Physical Principles and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1987, 48~ 62

Deposition of Diamond-Like Carbon Film by Ultrashort Pulsed Excimer Laser

Yao Dongsheng^{1, 2} Liu Jingru¹ Wang Lige¹ Li Tiejun¹
Yu Changxuan² Zhan Rujuan²

[¹, North-West Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024

[², Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

(Received 20 May 1997; revised 2 December 1997)

Abstract Diamond-like carbon (DLC) films have been deposited by ultrashort pulsed excimer laser (KrF 248 nm, 500 fs, 10 mJ). The film depth is 0.5 μm , the growth rate is 0.3~ 0.4 $\mu\text{m}/\text{h}$, the microhardness is 55 GPa, the optical transmittance is better than 93% (580 nm~ 3 μm). With the temporal and spatial emission spectra, the property of plasma plume generated by the ultrashort pulsed laser and its variation with the laser parameters have been investigated. The velocity of plasma plume is very high (1×10^7 cm/s), the duration is very short (200~ 300 ns), so the plasma flux is intensive and this is suitable to deposit DLC and other metastable material. We have used the ion probe to measure the plasma ion flux, the result is consistent with that of the emission spectra. Under different laser parameter, DLC films were deposited and the effect of laser parameter and plasma flux on the deposited film have been compared. The characteristic of the interaction of ultrashort pulse with the target and the formation of DLC by laser plasma have been discussed.

Key words ultrashort pulse, diamond-like carbon films, plasma plume.