

脉冲激光制备类金刚石薄膜及 原位激光等离子体发射光谱*

马玉蓉 郭 骅 方容川

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘 要 用 YAG 脉冲激光轰击真空室内的石墨靶, 可以形成包含碳素的激光等离子体, 并在硅或石英衬底上淀积形成某种类型的碳膜。用光学多道分析仪原位测量了激光等离子体的发射光谱, 给出反应空间可能存在的反应基团有碳原子、碳离子、碳分子等, 用拉曼光谱研究了薄膜的结构, 证明所形成的薄膜为类金刚石膜, 并得出碳原子和碳离子与薄膜的类金刚石结构有关。制备过程中, 氢的参与有利于薄膜中金刚石成分的形成。空间分辨的原位激光等离子体发射光谱表明, 在反应空间存在薄膜形成的最佳位置。

关键词 激光等离子体, 原位发射光谱, 类金刚石薄膜。

1 引 言

人工生长金刚石薄膜的主要方法是化学气相淀积(CVD), 这类方法一般需要碳氢原子比为 1% 左右的碳氢源、高温分解区以及 800°C 左右的衬底温区, 降低金刚石膜形成的衬底温度, 一直是人们努力解决的问题之一。

脉冲激光淀积 (PLD)^[1], 是近年发展起来的一种新型薄膜生长方法, 它的生长条件易于控制, 不需要碳氢源的高温分解区, 容易实现在较低温度下较高速率的薄膜生长, 这种方法已成功地用来制备类金刚石、非晶金刚石和金刚石薄膜^[2~4]。用脉冲激光淀积类金刚石膜在表面保护涂层方面获得广泛应用^[5]。但是, 对脉冲激光淀积过程的研究较少, 对脉冲激光淀积的成膜机制尚有争议。本文利用脉冲激光淀积方法制备类金刚石膜, 并原位研究了脉冲激光等离子体的发射光谱, 可了解有关薄膜形成的信息, 为制备合乎要求的薄膜提供依据。

2 实 验

本实验中, 制备类金刚石-金刚石薄膜的实验装置包括: YAG 激光器, 倍频晶体, 真空样品室, 在真空室中安置石墨靶, 硅或石英衬底架, 并在靶和衬底之间加直流偏压 (0~ 1500 V 可调)。使用 Nd³⁺-YAG 激光的 1.06 μm 及其倍频 0.53 μm 的输出, 激光的脉宽为 7~ 10 ns, 聚焦后作用到石墨靶上的功率密度约为 10⁹ W/cm²。激光脉冲作用到转动的高纯石墨靶上,

* 国家自然科学基金和国家科委 863 高技术项目资助课题。

收稿日期: 1999-02-02; 收到修改稿日期: 1999-08-16

溅射出来的碳原子和碳离子等基团在电场的加速下飞向衬底,与衬底表面原子键合、形核、生长成膜。

原位脉冲激光等离子体光发射谱检测系统包括:可移动的采样光纤,单色仪,光学多道分析仪(OMA),计算机和打印机。在脉冲激光轰击下,石墨中的碳键被切断,碳原子或原子团、碳离子或离子团脱逸出来,在偏压电场的作用下向衬底方向移动。同时在飞向衬底的过程中,发射出明亮的羽状闪光。用石英光纤把反应室内的等离子体光辐射耦合到多道分析仪系统,最后,发射光谱由计算机和打印机画出。在测量装置中,时间分辨为 1 ms,由于光纤探头尺寸的限制,其空间分辨率为 5 mm,移动光纤的位置,可以实现空间分辨测量,从而得到反应室内基团的空间分布。

3 测量结果与讨论

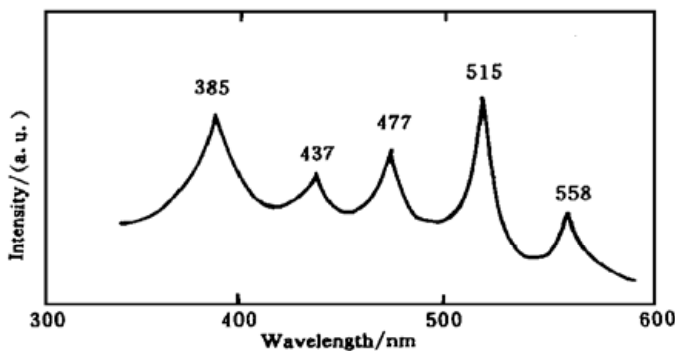


Fig. 1 Plasma emission spectrum of pulse laser ablation of graphite target in a vacuum chamber

本实验中,分别研究了两种情况下的“原位”脉冲激光等离子体发射光谱,以及淀积成薄膜后的“离位”拉曼光谱,后者被用来确定薄膜的结构。

首先,在真空室内不加任何气体的情况下,单纯用 YAG 激光轰击石墨靶,其典型的发射光谱如图 1 所示。

为了了解各个发射峰的起源,根据资料所给的数据,碳原子有关的能级图及可能的光学跃迁示于图 2^[6]。对照图 1 和图 2

可以得出:385 nm 的发射峰可能来自于碳原子中 $\dot{D}_2(2p5d) - \dot{P}_2(2p3s)$ 的跃迁,437 nm 的发光峰为碳原子的 $P_1(2p5p) - P_1(2p3s)$ 的发射,477 nm 峰为 $\dot{P}_2(2p4p) - \dot{P}_2(2p3s)$ 的辐射跃迁,在 515 nm 和 558 nm 处的发光峰,是由 C_2 的 $3\Pi_g - 3\Pi_u$ 跃迁引起^[7]。所有的发射谱峰都比较宽,这可能是由于各种基团在反应室中相互碰撞造成的谱线加宽。

其次,在激光轰击石墨靶时,在真空室内引入氢气,原位测量等离子体发射光谱和离位测量薄膜的拉曼光谱。通氢气时的激光等离子体瞬态发射光谱如图 3 所示。对比图 1 和图 3 可见,在无氢气参与时,碳原子的 437 nm、477 nm 的发射峰,比 515 nm 碳分子的发射峰强度弱得多,而有氢气参与时,碳原子的 437 nm、477 nm 的发射峰的相对强度大为增强,比 515 nm 峰约强 4 倍多。另外在 452 nm 处的发射峰明显可见,它被认定为碳离子 C^{2+} 的 $\dot{S}_1(2s5s) - \dot{P}_{1,2}(2s4p)$ 的辐射跃迁^[6],在 490 nm 附近还观察到一个很弱的发射峰,它可能是由碳原子 $\dot{S}_0(2s2p4p) - \dot{P}_1(2p3s)$ 的跃迁引起的。显然,反应室内引入氢气,增强了原子态碳的发射,抑制了碳分

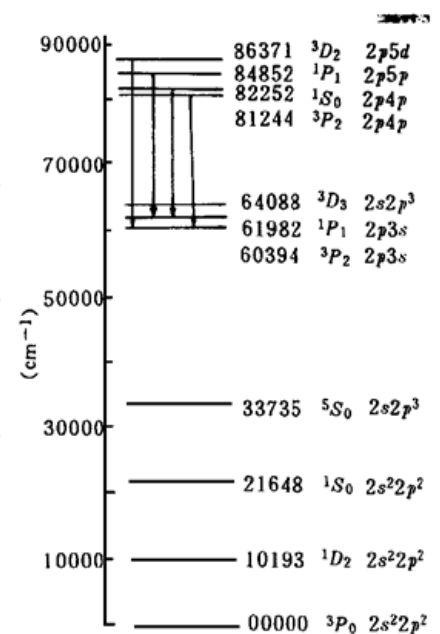


Fig. 2 Schematic diagram of energy levels and possible transitions in carbon atom

子的发射。在直流偏压辉光放电作用下, 氢气被分解成活性的氢原子或离子, 它们能够萃取碳分子基团, 使其变成碳原子或碳离子, 从而使得碳原子和碳离子的发射增强。

图 4 给出在保持其它制备条件不变的情况下, 通氢气与未通氢气制备的薄膜的拉曼散射光谱。其主要特征是在 1530 cm^{-1} 附近出现宽的散射峰, 在 1332 cm^{-1} 附近出现肩峰。然而, 加入氢气后薄膜的 1332 cm^{-1} 附近峰明显增强。

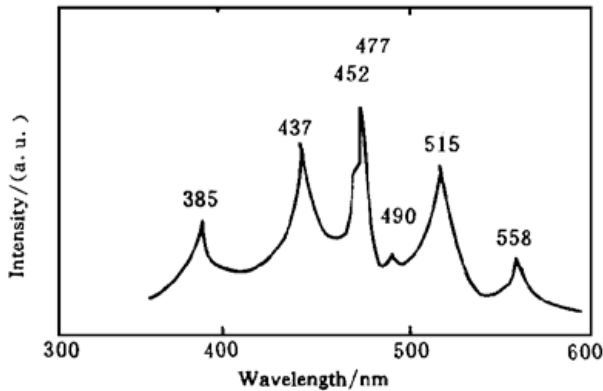


Fig. 3 Plasma emission spectrum of pulse laser ablation of graphite target in a vacuum chamber with hydrogen inlet

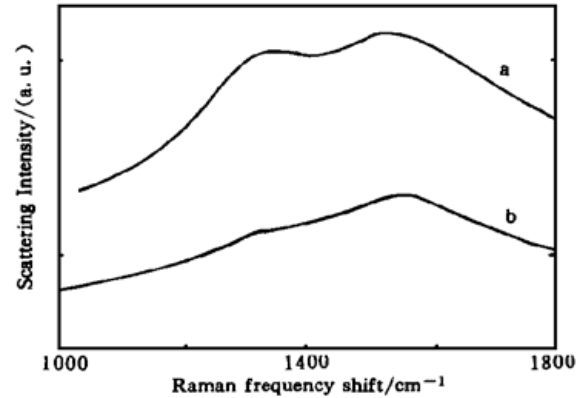


Fig. 4 Raman spectra of pulse laser deposited carbon films with a and without b hydrogen inlet in the preparation chamber

大家知道, 金刚石是由碳原子外层电子的 SP^3 杂化形成的 4 面体结构, 其 C-C 键振动的拉曼散射特征峰位于 1332 cm^{-1} , 而石墨是由 SP^2 杂化形成的 6 角层状结构, 每层中 C-C 键振动的特征拉曼散射峰位于 1530 cm^{-1} 。然而微晶石墨除了 1530 cm^{-1} 的散射峰以外, 在 1350 cm^{-1} 也出现散射峰^[8]。类金刚石膜可以说是金刚石和石墨结构的中间态。在原子排列上是无序的, 在电子结构上是 SP^3 和 SP^2 杂化碳的混合物, 其中 SP^3 碳形成无序网络框架, SP^2 碳以 6 原子环的形式聚集成类石墨畴, 镶嵌在 SP^3 碳的无序网络中。 SP^3 碳的成分可高达 50% 以上, 随着 SP^3 碳的成分的增加, 薄膜的性质更类似于金刚石^[9]。很多研究者证明, 原子碳, 特别是碳离子负责形成类金刚石膜中的金刚石成分^[10], 而 C_2 基团与膜中的石墨成分有关^[11]。原子氢除了还原 C_2 基团成碳原子以外, 还有稳定碳原子中的 SP^3 结构的作用^[12]。由此不难看出, 用 YAG 激光器轰击石墨靶形成的是类金刚石薄膜。氢气的引入, 提高了薄膜中的金刚石成分。

等离子体的光发射谱主要由被激光轰击出来的原子、离子、分子从不同激发态跃迁产生的, 某一谱线的发射强度可以表示为

$$I_{ij} = N_i h \nu_{ij} A_{ij}, \quad (1)$$

其中 i, j 分别代表初态和终态的量子数, N_i 为初态粒子数, ν_{ij} 为辐射光频率, A_{ij} 为爱因斯坦自发跃迁几率, h 为普朗克常数。

对同一种基团的同一种跃迁而言, ν_{ij} 和 A_{ij} 均相同。因此在不同制备条件 (1) 和 (2) 下 (如通氢气或不通氢气), 某一谱线的发射强度比为

$$\frac{I_{ij}(1)}{I_{ij}(2)} = \frac{N_i(1)}{N_i(2)}, \quad (2)$$

即发射强度正比于初态的粒子数^[13]。这样, 可以用某一谱线的相对强度粗略估计这种基团数量的变化及对薄膜性质的影响。本实验测量了 477 nm 谱线在几种不同条件下的相对强度比 r , $r = 3, 7, 9, 12$, 这些不同样品的拉曼谱见图 5。可以看出, 随着 477 nm 谱线相对强度的

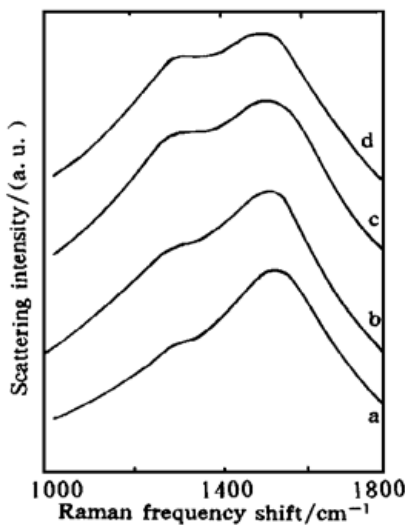


Fig. 5 Raman spectra of pulse laser deposited carbon films at different preparation conditions characterized by relative intensity ratio r of 477 nm emission line of C atom. Where $a r = 3$, $b r = 7$, $c r = 9$, $d r = 12$

上述实验结果表明,在脉冲激光沉积类金刚石-金刚石薄膜的过程中,要想提高金刚石含量,需要使 C_2 转化为原子态或离子态碳,氢的加入可以增强转换速率,这是由于原子氢对 C_2 的萃取效应。另外,提高激光的功率和光子的能量,也有利于金刚石成分的形成。

结 论 1) 用 YAG 脉冲激光轰击真空室内高纯石墨靶,制备出富含金刚石成分的一类金刚石薄膜; 2) 原位测量了制备过程中激光等离子体发射光谱,离位测量了薄膜的拉曼散射光谱,通过比较得出:碳原子和碳离子与类金刚石结构的形成相关; 3) 在反应室内引入氢气,提高了碳原子与碳分子的浓度比,从而增强薄膜中的金刚石成分; 4) 反应基团在反应室有一定的空间分布,选择最佳位置放置衬底,可以提高薄膜的质量。

变化,拉曼谱中的 1350 cm^{-1} 与 1530 cm^{-1} 散射峰的相对强度也跟着发生变化,发射谱线强度比值 r 增大,散射强度比 $I(1350)/I(1530)$ 也增大。激光轰击出来的碳原子,既可以形成石墨结构,也可以形成金刚石结构。图 5 说明,随着碳原子浓度的提高,薄膜中的金刚石成分相对增加。

在制备过程中,反应室内不同的位置,基团的浓度也可能不同。为此测量了在固定反应条件下,改变探测位置时 477 nm 谱线相对强度的变化,结果如图 6 所示。由图可见,当采样光纤离开石墨靶的距离增加时,477 nm 谱线的相对强度开始逐渐增强,在 10 mm 处达到极大值,根据图 5,此时的散射强度比 $I(1350)/I(1530)$ 也应当达到极大值,距离再增大时,发射峰的强度逐渐下降,散射强度比 $I(1350)/I(1530)$ 也具有同样的变化趋势。因此,在反应空间存在最佳的位置,在该处放置衬底,可以提高薄膜的金刚石成分。

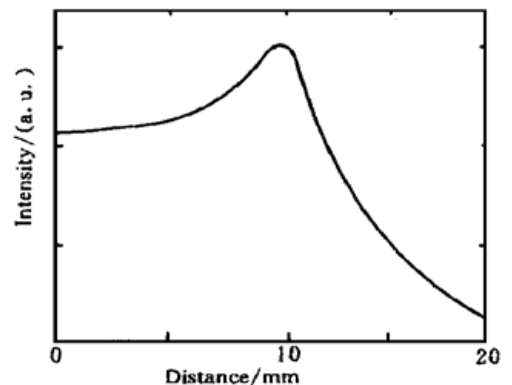


Fig. 6 Variation of 477 nm emission line of C atom as a function of the probing position from the graphite target in the reaction chamber

参 考 文 献

- [1] Sato T *et al.*. Diamond-like carbon films prepared by pulse laser evaporation. *Appl. Phys. (A)*, 1988, **45** (3) : 355~ 360
- [2] Pappas D L. Pulse laser deposition of diamond-like films. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71** (11) : 5675~ 5684
- [3] Collins C B. Amorphous diamond films prepared by laser ablation. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1993, **285** : 547~ 548
- [4] Polo M C. Diamond films deposited by pulse laser ablation of graphite target. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67** (4) : 485~ 487
- [5] Voevodin A A, Donley M S, Zabinski J S. Pulse laser deposition of diamond-like carbon wear

- protective coatings: A review. *Surface & Coatings Technology*, 1997, **92** (1-2) : 42~ 49
- [6] Moore C E. Atomic energy levels. *Nat. Stand. Ref. Dat., Nat. Bur. Stand. (US)*, 1971, **35/V. I** : 22~ 23
- [7] 赫兹堡 G 著. 王鼎昌译. 分子光谱与分子结构. 第一卷, 双原子分子光谱, 北京: 科学出版社, 1983.
- [8] Shroder R E, Nemanich R J. Analysis of the composite structures in diamond thin film by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. (B)*, 1990, **41** (6) : 3738~ 3745
- [9] 马玉蓉, 王 昕, 张江泉等. 用 YAG 激光制备类金刚石薄膜及其光学折射率研究. *光学学报*, 1994, **14** (12) : 1294~ 1297
- [10] Yamamoto K, Koga Y, Fujiwara S *et al.*. The fraction of SP³ bonding in carbon thin film prepared using pulse laser deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, Part 2-Letters, **36**: **10**(A) : L1333~ L1335
- [11] Harilal S S, Issac R C, Bindhu C V *et al.*. Fine structure in the time of flight distribution of C₂ in laser produced plasma from graphite. *Pramana-J. Phys.*, 1997, **49** (3) : 317~ 322
- [12] Bourdon E B D, Prince R H. Growth mechanisms of diamond-like film formed by laser ablation of graphite. *Appl. Surf. Sci.*, 1991, **48/49** : 55~ 58
- [13] Tochikubo F, Makabe T, Katuta S *et al.*. Study of the structure of ratio frequency glow discharges in CH₄ and H₂ by spatiotemporal optical emission spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71** (5) : 2143 ~ 2150

Preparation of Diamond-Like Carbon Films by Pulse Laser Deposition and *in situ* Laser Plasma Emission Spectroscopy

Ma Yurong Guo Hua Fang Rongcuan

(Department of Physics, The University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 2 February 1999; revised 16 August 1999)

Abstract Using YAG pulse laser ablation of a graphite target in vacuum chamber, laser plasma including carbon species can be produced, and a kind of carbon thin films can be formed on the silicon or quartz substrates. The possible radicals and their spatial distribution in the reaction chamber were probed by *in situ* optical emission spectroscopy of the laser plasma using optical multi-channel analyzer. The structure of the films was analyzed by Raman spectroscopy. It reveals that the films are diamond-like structure, and the atomic carbon and carbon ions are responsible for the formation of diamond-like structure of the films. The inlet of hydrogen in the reaction chamber much enhances the diamond component in the films. The spatial resolved optical emission spectroscopy indicates that there is a optimum position for the film formation in the reaction chamber.

Key words laser plasma, *in situ* emission spectroscopy, diamond-like carbon film.