

激光功率密度对类金刚石膜结构性能的影响

彭鸿雁^{1)†} 周传胜¹⁾ 赵立新²⁾ 金曾孙³⁾ 张 冰¹⁾ 陈宝玲¹⁾ 陈玉强¹⁾ 李敏君¹⁾

¹⁾ (牡丹江师范学院物理系, 牡丹江 157011)

²⁾ (牡丹江大学, 牡丹江 157011)

³⁾ (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2004 年 8 月 6 日收到, 2005 年 2 月 3 日收到修改稿)

采用大功率高重复频率准分子激光溅射热解石墨靶制备了类金刚石膜, 研究了激光功率密度对膜的结构和性能的影响, 分析了膜的紫外可见透过谱及膜的带隙结构、Raman 谱和电子衍射图, 结果表明随着激光功率密度由 10^8 W/cm^2 提高至 10^{10} W/cm^2 , 膜的结构也由无定形非晶结构转变为纳米晶金刚石结构, 膜中的 sp^3 键含量及各项性能均有提高.

关键词: 激光功率密度, 类金刚石膜, 性能, 结构

PACC: 6410, 6855, 6860

1. 引 言

类金刚石膜具有很高的硬度和较小的摩擦系数、极高的电阻率、较高的电绝缘强度、良好的化学稳定性和优异的光学透过率等一系列独特性能, 在机械、电子、光学、声学、计算机等领域具有广泛的应用前景, 是当前国际上的一个重要研究课题^[1-5]. 目前已研究出多种类金刚石膜的制备方法, 其中利用脉冲准分子激光沉积是近年来备受瞩目的一种^[6-8].

激光溅射沉积类金刚石薄膜的机理和大量的实验结果都表明, 类金刚石膜的结构、性能随激光功率密度的提高和溅射粒子通量的增大而改善. 但受激光器功率和频率所限, 一般所能达到的能量密度约 $3-5 \text{ J/cm}^2$, 功率密度约 10^8-10^9 W/cm^2 , 脉冲重复频率 $5-50 \text{ Hz}$, 而在功率密度达 $\sim 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 、脉冲重复频率 200 Hz 以上的条件下沉积薄膜的情况尚未见报道. 为此, 我们利用黑龙江省光电技术研究所自行研制的大功率、高重复频率的脉冲 XeCl 准分子激光器开展了沉积类金刚石薄膜的研究. 从实验上摸索出大功率、高重复频率下沉积类金刚石膜的最佳条件, 比较了不同激光参数和工艺对薄膜结构性能的影响.

本文重点考察了聚焦在靶面上的激光功率密度对类金刚石膜沉积的影响, 根据类金刚石膜的沉积理论对实验结果进行了分析.

2. 实 验

沉积实验在黑省光电研究所的准分子激光溅射装置^[9]上进行. XeCl 准分子激光以 45° 角入射到高纯热解石墨靶面上, 溅射出的碳原子、原子团簇经绝热膨胀形成等离子体, 等离子体束定向喷射到靶对面的衬底上, 在衬底上沉积成膜. 衬底采用硅、石英片, 沉积前用乙醇、丙酮超声清洗, 再以去离子水冲洗, 经 N_2 吹干后放入沉积腔内, 在 Ar 气氛中辉光等离子体清洗 10min, 关闭辉光, 抽真空至 $\sim 10^{-5} \text{ Pa}$, 打开激光器进行沉积.

从前人的大量研究结果看, 聚焦在靶材表面上的激光束斑处的功率密度对类金刚石膜的沉积有较大的影响. 但这些一般都是在较低的激光重复频率下的结论, 为考察在高重复频率下激光功率密度对类金刚石膜沉积的影响情况, 我们在 300 Hz 的重复频率下, 通过改变激光器输出的单脉冲能量和聚焦到高纯热解石墨靶材上的束斑面积, 从而改变激光功率密度, 做了一组对比实验. 采用的激光功率密度

[†]E-mail: indjphy@163.com

分别为 10^8 W/cm^2 , 10^9 W/cm^2 , 10^{10} W/cm^2 , 衬底温度为室温, 沉积条件见表 1.

表 1 沉积类金刚石薄膜实验参数

功率密度/(W/cm^2)	10^8 , 10^9 , 10^{10}
激光器重复频率/Hz	300
靶材	高纯热解石墨
衬底	Si(100) 和石英玻璃
沉积时真空度/Pa	3×10^{-4}
衬底温度	室温
沉积时间/s	8~15

用 Raman 光谱和电子衍射方法分析了样品的微结构. Raman 分析用英国 Renishaw 公司的激光共聚焦 Raman 谱仪, 激发光波长为 Ar^+ 激光器的 514.5 nm 线, 用日本 HITACHI 公司 H-800 型透射电子显微镜和 X-650 型扫描电镜测量膜的电子衍射图和观察样品的表面形貌. 采用 SHIMADZU (岛津) UV-3100 紫外—可见光谱仪测量了石英衬底及类金刚石膜的紫外—可见范围的透过率, 由此计算出薄膜的吸收系数 $\alpha(\omega)$ 及光学带隙宽度 E_g .

3. 结果与讨论

3.1. 类金刚石薄膜的表面形貌、光学性能

类金刚石薄膜的颜色呈浅棕色, 中心区颜色略深, 表明中心区膜略厚. 表面光洁, 用低倍 SEM 观察了膜的表面形貌, 没有观察到明显的晶粒存在, 仅有少量石墨颗粒 ($1 \mu\text{m}$ 埋在薄膜中, 如图 1 所示). 石墨颗粒的存在是激光溅射法制备类金刚石薄膜时普遍遇到的问题, 它们是从石墨靶上溅射出来的.

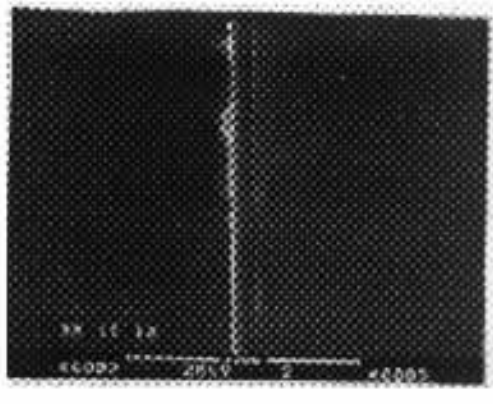


图 1 类金刚石膜剖面 SEM (标尺: $10 \mu\text{m}$)

在 Si 衬底上沉积 13s 的类金刚石薄膜, 测得膜厚约 $1 \mu\text{m}$, 由此算出膜的沉积速率达 250 nm/千脉冲 . 这一沉积速率远高于一般报道的 $50\text{--}60 \text{ nm/千脉冲}$ 的平均水平^[10].

图 2 表示激光功率密度分别为 10^{10} W/cm^2 , 10^9 W/cm^2 , 10^8 W/cm^2 时制备的类金刚石膜的紫外—可见光区的透过率.

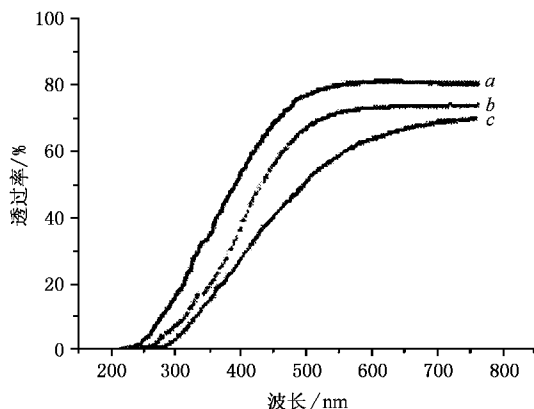


图 2 不同激光功率密度下沉积类金刚石薄膜的紫外—可见透过率 (曲线 a. 10^{10} W/cm^2 , b. 10^9 W/cm^2 , c. 10^8 W/cm^2)

从图中可以看出, 激光功率密度对类金刚石膜的透过率有明显的影响. 随着激光功率密度的提高, 类金刚石膜的透过率增加, 截止波长 (吸收边) 也随之向短波方向移动. 当激光功率密度为 10^8 W/cm^2 时吸收边波长约为 280 nm , 在 10^{10} W/cm^2 时膜的吸收边波长移至 240 nm , 向金刚石的吸收边 230 nm 靠近. 吸收边向短波方向移动表明产生电子带间直接跃迁所需的能量提高, 即膜的带隙宽度 E_g 增大.

类金刚石膜的光隙带宽 E_g 可以通过 $\text{Tauc}^{[11]}$ 关系式由 $(\alpha E)^2$ 对光子能量 $E = h\nu$ 作图求出 (图 3), 其直线部分的延长线与横坐标的交点就是膜的带隙宽度 E_g . 从图中可以看出, 随着激光功率密度由 10^8 W/cm^2 提高到 10^{10} W/cm^2 , 类金刚石膜的带隙宽度由 1.0 eV 提高到 1.8 eV . 类金刚石膜的性能与膜的微观结构有密切关系, 尤其是膜的光学性能对结构非常敏感. E_g 的大小实际上反映了薄膜的金刚石性质的强弱^[12-14], 因此随着激光功率密度的提高, 膜的结构中的金刚石成分逐渐增加.

3.2. 类金刚石薄膜的结构

从膜的紫外—可见透过谱可以了解到有关膜的结构的一些信息. 透射谱中截止波长的位置实际上

反映了使电子产生带间直接跃迁的光子能量. 在接近半导体材料光学吸收边的光谱区域, 材料对光子的吸收主要是以带间跃迁方式进行的. 当入射光子能量超过带隙时, 即可产生带间跃迁, 这对应着图 2 中的截止波长位置. 除带间跃迁激发外, 缺陷引起

的带内能级之间的跃迁以及晶格振动等都可以引起入射光子的吸收, 它对应着较低的光子能量, 和图 3 中 T_{auc} 曲线在低能端与直线的偏离相对应. 随着激光功率密度的提高, 低能端偏离直线的程度增大, 这可能表明膜中缺陷增加, 膜的微结构有序程度减小.

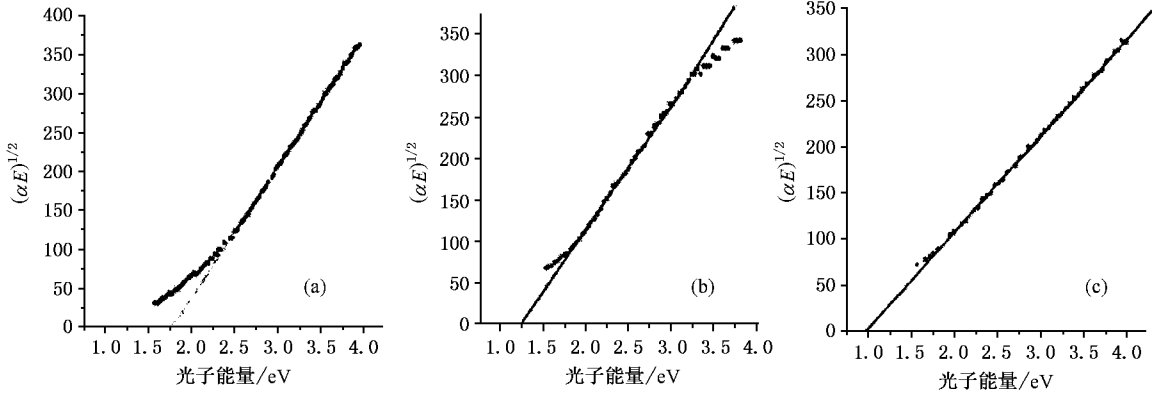


图 3 不同激光功率密度下沉积类金刚石膜的带隙宽度 (a) 10^{10} W/cm^2 , $E_g = 1.8 \text{ eV}$ (b) 10^9 W/cm^2 , $E_g = 1.2 \text{ eV}$ (c) 10^8 W/cm^2 , $E_g = 1.0 \text{ eV}$

为进一步证实上述结论, 我们测试了膜的 Raman 光谱. 图 4 给出了三种不同功率密度下制备膜的 Raman 谱, 它呈典型的类金刚石膜的 Raman 谱特征, 在 $1530\text{--}1590 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个宽峰, 在 $1320\text{--}1345 \text{ cm}^{-1}$ 附近有一个低的肩峰, 二者分别与类金刚石膜的 G 带和 D 带相对应. Dillon^[15]认为具有这种 Raman 谱的碳膜中含有一定量 sp^3 键. 因为微晶石墨特征峰 D 线位于 1350 cm^{-1} , G 线位于 1580 cm^{-1} , 当膜中含有键角无序和 sp^3 杂化时, 用计算机模拟 Raman 散射结果表明 Raman 峰位将向低波数移动, 移动量与 sp^3 键含量有关. 由图可见不同激光功率密度下膜的 Raman 谱形状相仿, 说明膜的微结构相似, 只是随着激光功率密度的提高, Raman 谱峰的位置向低波数方向移动了 $20\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$, 而且膜的 D 峰与 G 峰的相对强度比明显增加. 膜的 Raman 谱的 D

峰和 G 峰同时向小波数移动, 以及 D 峰与 G 峰相对强度比的增加都表明 sp^3 键含量的增加^[16], 这说明膜中的 sp^3 键含量随着激光功率密度的提高而增加. 类金刚石膜中同时含 sp^2 和 sp^3 键, 可能形成无序或短程有序等多种结构, 既可能是 sp^2 碳团簇镶嵌在无序 sp^3 碳基体中, 也可能是 sp^3 碳团簇镶嵌在无序 sp^2 碳的基体中. 为进一步判断膜的结构, 对 (a) (c) 两个样品进行了电子衍射测试. 电子衍射测量结果如图 5 所示, 可以看到激光功率密度为 10^8 W/cm^2 时膜的电子衍射图像呈弥散的圆斑, 表明了膜的非晶态结构. 而当激光功率密度达到 10^{10} W/cm^2 时膜的电子衍射图像由多个同心圆环组成, 为典型的多晶体电子衍射花样, 计算表明(相机常数 $20.08 \text{ mm}\text{\AA}$)衍射环从内到外分别与立方金刚石 (111) (200) (220) (311) (332) 面间距符合, 如表 3 所

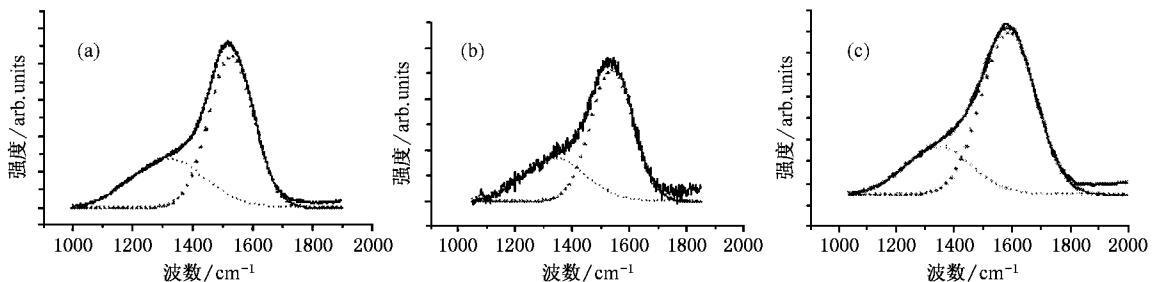


图 4 不同激光功率密度下沉积类金刚石膜的 Raman 谱 (a) 10^{10} W/cm^2 ; (b) 10^9 W/cm^2 ; (c) 10^8 W/cm^2

示.通常(200)(332)面本应消光,在这里出现的原因是由于二次电子衍射.由于原子对电子散射很强,在晶体内产生的衍射束有相当高的强度,这些强行射束可以看作是新的射线源,继续在晶体中产生二

次衍射,二次衍射会使有些结构因子等于零的禁止衍射在电子衍射图中出现^[17].上述结果说明膜中含金刚石微晶,膜的结构应为 sp^3 相微晶粒镶嵌在 sp^2 基体中.

表 2 Raman 谱数据

样品	D 峰				G 峰				I_D/I_G
	面积	中心	宽度	高度	面积	中心	宽度	高度	
(a)	2.088×10^6	1318	245	6783	3.965×10^6	1528	150	21087	0.52
(b)	2.308×10^5	1337	220	837	4.814×10^5	1538	149	2571	0.47
(c)	6.323×10^5	1345	228	2203	1.757×10^6	1587	187	7485	0.35

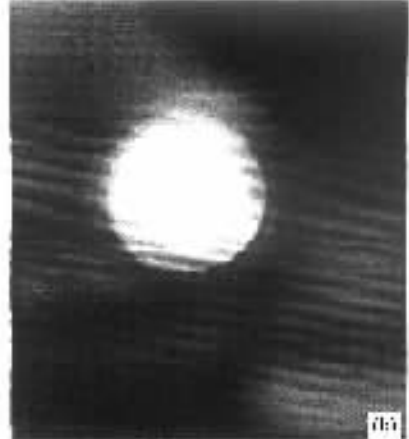
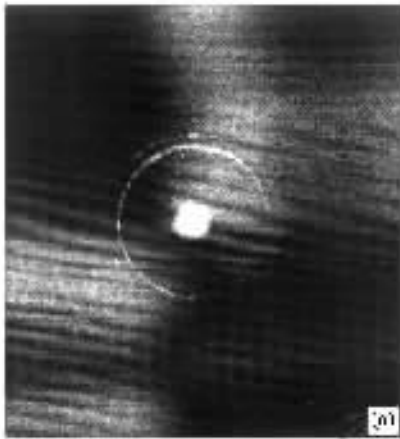
图 5 不同激光功率密度沉积类金刚石膜的电子选区衍射图像 (a) 10^{10} W/cm^2 (b) 10^8 W/cm^2

表 3 类金刚石膜与立方金刚石的晶面间距比较

hkl	环半径 /mm	类金刚石 /0.1nm	立方金刚石 /0.1nm
111	9.8	2.049	2.055
200	11.3	1.78	1.78
220	16.1	1.247	1.259
311	19.1	1.051	1.072
332	25.6	0.784	0.757

为进一步证实这一结论,用高倍 SEM 观察膜的表面,结果如图 6 所示,可以看到膜是由许多几十至一百纳米大小的球体紧密堆积在一起形成的,这种结构明显不同于多晶及非晶网络结构,它与 Collins^[18]及姚东升^[19]采用脉冲激光沉积的纳米相类金刚石膜的表面形貌很相似. Collins 将这种膜称为纳米晶金刚石膜.但是,需要说明的是前述 Raman 谱中未发现纳米晶金刚石膜的 1150 cm^{-1} 特征峰,考虑到 Raman 对金刚石结构的灵敏度仅为对石墨结构的 $1/50$,可能是膜中纳晶尺寸较小或含量较低,

Raman 谱中没反应出来.

由此可见,在 300 Hz 的高重复频率下,在 10^8 — 10^{10} W/cm^2 的功率密度范围内,膜的质量(sp^3 含量、光学透过性)随着激光功率密度的增大而提高,膜的结构也由非晶结构转变为纳米晶金刚石结构.

上述结果可用 Lifshitz 提出的高能碳等离子体沉积类金刚石薄膜的“表面下生长模型”^[20,21]作出解释.该模型内容:激光溅射出的大量碳原子(包括数个原子组成的团簇,下同)喷射到衬底表面时,由于具有较高能量(几十至数百 eV),可以越过衬底表面位垒进入衬底表面几个原子层以下,这一过程中碳原子不断与衬底原子碰撞,将能量传递给衬底原子,碳原子损失能量直至停在衬底中.这一过程时间极短,约 10^{-13} — 10^{-11} s .衬底原子获得能量,引起晶格振动,导致在原子尺度的区域内温度迅速增加,达 10^3 K 数量级,同时由于体积的局限和冲击波,前沿搅动微区压强高达数万个瞬时大气压.这样的高温高压条件恰处于碳相图中金刚石的稳定区内,使入射到衬底表面下的碳原子相互结合成无定型结构的

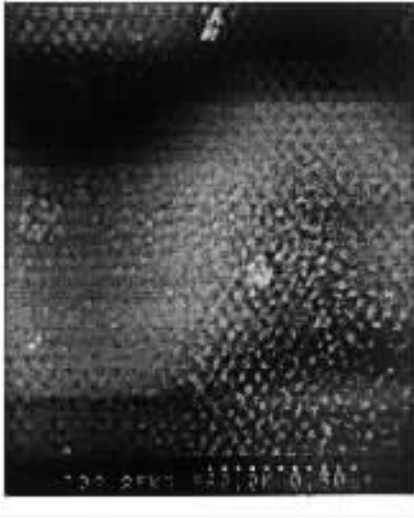


图 6 高倍 SEM 下类金刚石膜的表面

sp^3 键类金刚石膜. 这一过程是形成类金刚石膜的关键, 受许多因素影响, 如碳原子的能量、衬底温度等. 其中碳原子能量是影响膜的质量的重要因素. 实验表明, 类金刚石膜的生长要求碳原子能量在一定阈值范围内(几十至上百 eV), 过高和过低都将使膜石墨化.

但这一理论没有解释碳原子通量对成膜的影响. 对此, 姚东升根据他的飞秒脉宽激光沉积的实验结果进一步完善上述理论, 提出了“热池”生长模型^[22]. 他认为上述模型是针对单个沉积粒子与衬底原子的作用而言的, 当沉积粒子流的通量很大时, 在同一生长位置附近同时有许多粒子到达, 使生长层

的许多原子被同时激发, 形成局部“热池”. “热池”中的碳原子比单个碳原子时能够更充分地相互作用, 可能会产生一些集体效应, 使形成 sp^3 键的概率大大增加.

由上述生长模型, 聚焦在碳靶上激光束斑处的激光功率密度对膜的结构和性能的影响有二个方面, 一是溅射出的碳原子能量与束斑处功率密度有关^[23]. 在本文所采用的激光功率密度范围内, 碳原子的能量随激光功率密度的增大而增大, 在较高的功率密度下沉积出的膜中金刚石键含量较多. 另一方面, 束斑处激光功率密度越高, 碳原子溅射量越大, 膜的生长速度越快. 在大功率、高重复频率的激光作用下, 产生大量的碳原子, 形成高能量脉冲粒子流, 在生长区形成一个局部“热池”, 这些“热池”最终形成纳米晶金刚石.

4. 结 论

本文用大功率高重复频率脉冲准分子激光溅射制备出类金刚石薄膜, 研究了聚焦到靶面上的束斑处的激光功率密度对类金刚石膜沉积的影响. 结果表明, 随着激光功率密度由 10^8 W/cm^2 增加到 10^{10} W/cm^2 , 膜的品质提高, 微观结构发生明显变化, 由无定型结构转变为纳米晶金刚石镶嵌结构, 在 10^{10} W/cm^2 的功率密度下, 膜品质最好. 根据类金刚石膜的表面下生长模型及热池生长模型对上述结果进行了解释.

- [1] Li L H, Zhang H Q, Zhang Y H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1549 (in Chinese) 李刘合、张海泉、张彦华等 2001 物理学报 **50** 1549]
- [2] Cheng Y H, Wu Y P, Chen J G *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 83 (in Chinese) 程宇航、吴一平、陈建国等 1998 物理学报 **47** 83]
- [3] Zhang L, Ma H Z, Li H J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 883 (in Chinese) 张 兰、马会中、李会军等 2004 物理学报 **53** 883]
- [4] Yang S E, Yao N, Wang X P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 347 (in Chinese) 杨仕娥、姚 宁、王小平等 2002 物理学报 **51** 347]
- [5] Ma B X, Yao N, Yang S E *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2287 (in Chinese) 马丙现、姚 宁、杨仁娥等 2004 物理学报 **53** 2287]
- [6] Sharif Mohammad Mominuzzaman and Tetsuo Soga 2001 *Diamond and Related Materials* **10** 1839
- [7] Kovarik P, Bourdon E D B and Prince R H 1993 *Physical Review B* **48** 12123
- [8] Dikshit S J, Pramod Lele, Ogale S B *et al* 1996 *J. Mater. Res.* **11** 2236

- [9] Peng H Y, Jin Z S, Li J J *et al* 2003 *Chem. J. Chinese Universities*. **11** 2048 (in Chinese) 彭鸿雁、金曾孙、李俊杰等 2003 高等学校化学学报 **11** 2048]
- [10] Peng H Y, Shen J J, Yang G L *et al* 2000 *Chinese J. Lasers* **9** 201
- [11] Tauc J, Grigorovic R and Vancu A 1966 *Phys. Status Solids* **15** 627
- [12] Lleinsorge B, Rodil S E, Adamopoulos G *et al* 2001 *Diamond and related Materials* **10** 965
- [13] Xiong F L, Wang Y Y and Chang R P H 1993 *Phys. Rev. B* **48** 8016
- [14] Savvides N J 1986 *J. Appl. Phys.* **58** 4133
- [15] Dillon R O, Woollam J A and Katkanant V 1984 *Phys. Rev. B* **29** 3484
- [16] Siverman D B, Lynds R and Anderson M R 1984 *Phys. Rev. B* **30** 870
- [17] Ji R B, Zhang Z L, Liu Z G *et al* 1995 *J. Xiamen University (Sci. Edition)* **34** 363 (in Chinese) 姬荣斌、张志林、刘祖刚等 1995 厦门大学学报(自然科学版) **34** 363]

- [18] Collins C B ,Davanloo F ,Lee T J *et al* 1993 *J. Vac. Sci. Technol.* B **11** 1936
- [19] Yao D S , Liu J R and Wang L G *et al* 1999 *J. Opt.* **19** 1999 (in Chinese) 姚东升、刘晶儒、王丽戈等 1999 *光学学报* **19** 1999]
- [20] Lifshitz Y 1990 *Physical Reviews* B **15** 10468
- [21] Lifshitz Y , Lempert G D and Grossman E 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2753
- [22] Yao D S 1999 *Paper for Dr. National University of Sci. & Tech.* 79 (in Chinese) 姚东升 1999 博士学位论文(中国科技大学研究生院,合肥 第 79 页]
- [23] Li Y J ,Zhang B L ,Xue Y C *et al* 1996 *Diamond & Eng. Abradant. Grind* **4** 23 (in Chinese) 李运钧、张兵临、薛运才等 1996 *金刚石与磨料磨具工程* **4** 23]

Effect of the laser power density on the properties and structures of the diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation of graphite

Peng Hong-Yan^{1)†} Zhou Chuan-Sheng¹⁾ Zhao Li-Xin²⁾ Jin Zeng-Sun³⁾
Zhang Bing¹⁾ Chen Bao-Ling¹⁾ Chen Yu-qiang¹⁾ Li Min-Jun¹⁾

¹⁾ Department of Physics , Mudanjiang Normal College , Mudanjiang 157011 , China)

²⁾ Mudanjiang University , Mudanjiang 157011 , China)

³⁾ State Key Laboratory for Superhard Materials , Jilin University , Changchun 130012 , China)

(Received 6 August 2004 ; revised manuscript received 3 February 2005)

Abstract

Diamond-like carbon films were deposited by high-frequency and high-power pulsed XeCl excimer laser ablation of pyrolytic graphite targets in a high vacuum chamber at room temperature. The effects of the laser power density on the properties and structures of the films were studied by setting the laser power density on the target at 10^8 , 10^9 and 10^{10} W/cm² . The optical transparency and the optical band gap as well as the electron diffraction patterns and Raman spectra of the films were investigated. The results demonstrated that the structures of the films varied from amorphous to nanocrystalline diamond with the laser power density increasing from 10^8 to 10^{10} W/cm² .

Keywords : laser power density , diamond-like carbon films , properties , structures

PACC : 6410 , 6855 , 6860

[†]E-mail : mdjphy@163.com