

脉冲激光扫描淀积类金刚石薄膜

王秋良 王又青 安承武

(华中理工大学激光技术国家重点实验室, 武汉, 430074)

摘要: 采用能量密度为 $1.178 \times 10^9 \text{W/cm}^2$ 的 XeCl 准分子激光直接辐照高纯度的石墨靶, 并同时采用辅助放电, 在 $1 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 的真空环境中, 于温度为 80°C 的 Si(100) 的基片上淀积出类金刚石薄膜, Raman 光谱显示在 1330cm^{-1} 处出现较强的散射峰值; 对薄膜红外光谱进行测试, 其光谱在 2900cm^{-1} 处有吸收峰, 表明所淀积的类金刚石薄膜含有 C-H 键, 其 H 元素与 C 元素的比为 45%。薄膜的电阻率为 $1.89 \times 10^6 \Omega/\text{cm}$, 通过光吸收测得的该薄膜的能隙为 1.55eV 。

关键词: 脉冲激光 类金刚石薄膜 Raman 光谱

Pulsed laser scanning deposition of diamondlike thin films

Wang Qiuliang, Wang Youqin, An Chengwu

(National Laboratory of Laser Technology, HUST, Wuhan, 430074)

Abstract: The diamondlike thin films were prepared by irradiation on high pure graphite with a high energy density ($1.178 \times 10^9 \text{W/cm}^2$) laser (XeCl 308nm) in $1 \times 10^5 \text{Torr}$ vacuum. The Raman spectra shows the thin film has the properties of diamond, the scatter peak is 1330cm^{-1} . The IR spectra shows the thin film contained C-H bound, and the ratio of H to C is about 45%. The resistivity and optical energy gap of the thin film are $1.89 \times 10^6 \Omega/\text{cm}$ and 1.55eV , respectively.

Key words: pulsed laser deposition, diamondlike thin film, Raman spectra

引 言

类金刚石薄膜具有许多优良的特性, 例如, 有较强的硬度可以用于加工工具的包装材料, 较好的电绝缘特性, 极高的热导性能和化学稳定性, 因而可用于电子装置的传热材料, 此外它还具有较强的光学透明性可以用作光学窗口同时还具有半导体材料的特性。类金刚石薄膜目前被人们广泛地研究, 并有较好应用前景^[1,2]。制备类金刚石薄膜的主要方法有: 等离子体化学气相法 (CVD)^[3], 热解化学气相法^[4], 微波等离子体化学气相淀积^[5] 和激光淀积等方法^[6,7]。脉冲激光淀积薄膜因其能较好的控制材料的成分和特性, 设备简单和成膜速度较快而得到广泛的应用, 特别是在高温超导薄膜和类金刚石薄膜的制备方面显示出较好的特性。我们采用 XeCl 准分子激光器在高真空的环境下以较高的能量密度辐照高纯度的石墨靶材, 以产生出高能量的碳原子和碳离子, 同时在基片和靶材之间插入一个带有负 600V 偏压的环形电极, 在较低的基片温度下形成类金刚石薄膜, 通过 Raman 光谱分析表明在 1330cm^{-1} 有较强的散射峰, 红外 (IR) 光谱的测量表明: 在高真空环境下制备类金刚石薄膜含有 C-H 振动键以及含有 SP^3 键的类金刚石成分和 SP^2 键的类碳成分。

一、类金刚石薄膜的制备工艺

用于类金刚石薄膜淀积的真空系统于图 1 所示: 它是由准分子激光器、光学变换传输系

统、真空制膜系统和监测系统等四部分组成。激光器是 Lambda Physik 公司的 EMG201MSC 型 XeCl 准分子激光器, 激光波长为 308nm, 其脉冲宽度为 28ns, 单次脉冲输出的能量为 300mJ, 激光重复频率在 80Hz 的范围内连续可调。光学变换系统的功能是激光束通过它之后可以绕一半径旋转, 该扫描半径在 0~ 40mm 范围内可调, 扫描速率为 0~ 3.4cm/s。真空系统可达到 1×10^{-5} Torr, 基片的温度采用热电偶温度计监测。

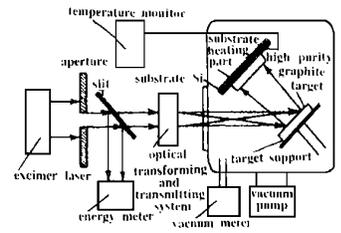


Fig. 1 The system of diamond-like thin film scanning laser deposition

Table The conditions of diamond-like thin film deposition

laser	XeCl, 308nm, 4.0eV photons
pulse duration	28ns
repetition frequency	10Hz
pulse energy	300mJ
power density	$1.178 \times 10^9 \text{W/cm}^2$
spot size	9.09mm^2
target	high purity(99.99%) graphite plate (f20cm, thickness 2.5cm)
substrate	Si(100)
substrate temperature	80°C
target-substrate distance	4.0cm
background pressure	$1.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$
deposition time	10~ 15min

靶材为直径 f20mm、厚 25mm 的高纯石墨碳(99.99%), 基片和靶材之间的间隔为 40mm。同时在基片和靶材之间插入一个带有 600V 负偏压的环形电极以限制离子团到达基片表面, 并使等离子体能充分电离。基片的加热是采用碘钨灯加热到所要求的温度。从准分子激光器出来的激光以一定的速率旋转以产生大面积均匀的类金刚石薄膜, 同时也可以避免靶材不均匀过热。我们采用硅 Si(100) 为基片, 基片在酒精内用超声

波清洗 30min 后再在蒸馏水中清洗, 再用氮气吹干。当基片放于真空室内, 基片立即被加热到 200~ 300°C, 以蒸发水分和激发基片表面, 再冷却到淀积类金刚石薄膜所要求的温度。类金刚石薄膜的淀积条件列于附表。

二、实验结果

我们采用激光波长为 514.5nm 的氩离子激光器作为 Raman 光谱分析的光源, 采用美国 OMAIV 对所沉积的薄膜进行了 Raman 光谱研究。图 2 显

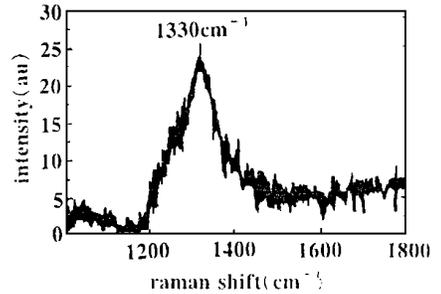


Fig. 2 The Raman spectrum of the diamond-like thin film at substrate temperature of 80°C

示基片温度为 80°C 类金刚石的 Raman 光谱, 由图可见在 1330cm^{-1} 的附近有较强的 Raman 光谱的峰值, 这正与金刚石的 SP^3 键的特征 Raman 光谱相匹配^[6]。因而在薄膜中存在有金刚石相。

我们对在高真空下淀积的类金刚石薄膜进行了红外光谱测量。图 3 示出了在 $2000 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$ 的波段范围内红外光谱图, 由图可见在中心波数为 2900cm^{-1} 出现吸收峰值, 这是 C-H 键的特征振动谱。分析表明, 各种不同的 C-H 键振动对于中心波数为 2900cm^{-1} 吸收带的贡献主要来自 SP^2 和 SP^3 两类 C-H 键^[5], 这

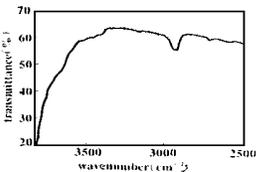


Fig. 3 The IR spectrum of the diamond-like thin film at substrate temperature of 80°C

显示在我们淀积的薄膜中含有类金刚石成分(SP^3) 和类碳成分(SP^2); 同时也表明即使在高真空($1 \times 10^{-5} \text{Torr}$) 下淀积的类金刚石薄膜也含有 H 元素, 由公式 $n_H = A_s \cdot \int \alpha(\omega) d\omega$ 可算得

H 元素的浓度为 $7.53 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 其中 $A_s = 8.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-1}$, $\alpha(\omega)$ 是吸收系数, ω 是波数, 相应的 H/C 之比近似为 $0.45^{[6]}$ 。类金刚石薄膜中 H 元素的主要来源可能是靶材中的水份在能量激光的作用下发生分解而产生, 并在沉积过程中与碳离子结合而形成 C-H 键。

既然类金刚石薄膜具有半导体材料的特性, 因此存在能隙 E_{opt} , 通常类金刚石薄膜的 E_{opt} 值约为 $0.8 \sim 1.8 \text{ eV}^{[5]}$ 。为了得到薄膜的能隙 E_{opt} , 在 $190 \sim 1300 \text{ nm}$ 光波段范围内, 我们测量了光的吸收系数与波长的关系(见图 4), 由薄膜对光的吸收系数与波长的关系, 通过公式^[5,7,8,9]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{\text{opt}}) \quad (1)$$

可以得到 E_{opt} 为 1.55 eV , 其中 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, B 是一常数, E_{opt} 是有效光能隙, ν 是光频率。

以银胶为电极用高电阻测试仪测得类金刚石薄膜的电阻率为 $1.89 \times 10^6 \Omega/\text{cm}$, 表明该薄膜的特性明显不同于碳膜。为测量薄膜的化学稳定性, 我们将薄膜放置于 $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:1$ 的溶液中, 发现薄膜并没有被这种强酸溶液所腐蚀。薄膜的硬度的测定采用压头刻划薄膜表面的方法进行测量, 我们对在不同基片温度($160, 200, 470$ 和 610°C 等)下(其它工艺条件相同)所沉积的薄膜进行了研究, 发现施加同样的外力去刻划薄膜表面, 仅在 80°C 基片温度下沉积的薄膜没有被划破, 测量表明该薄膜硬度接近石英。我们在空气中对 160°C 条件下沉积的薄膜进行激光辅助照(XeCl 准分子激光, 能量密度为 $4.7 \times 10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$, 重复频率为 6 Hz), 当辐照时间为 1.5 min 时, 发现其硬度有明显增大; 如果再次增加激光辐照时间达 30 min 时, 发现薄膜的硬度下降而且薄膜的电阻急剧减小, 这可能是由于长时间的激光辐照使薄膜的表面温度升高达到碳化温度, 使类金刚石薄膜碳化的结果。

三、结 论

采用较低的基片温度和辅助放电的方法, 在高真空的环境中采用高能量密度的 XeCl 激光辐照高纯度的石墨靶材制备出类金刚石薄膜。该薄膜的 Raman 光谱显示在 1330 cm^{-1} 出现较强的散射峰值, 薄膜的红外吸收光谱测试表明在 2900 cm^{-1} 处有吸收峰, 这意味着所沉积的类金刚石薄膜中含有 C-H 键, 其 H 元素与 C 元素之比为 45% 。薄膜的电阻率为 $1.89 \times 10^6 \Omega/\text{cm}$, 通过光吸收测得的能级为 1.55 eV 。

参 考 文 献

- 1 May P W. *Sciences*, 1995; 327: 101
- 2 Spear K E, Dismikes J P. *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley, 1994
- 3 Jing J, Liu C. *SPIE*, 1991; 1519: 717
- 4 Baranauskas V, Fukui M, Rodrigues C R *et al.* *A P L*, 1992; 60: 1567
- 5 Couder P, Catherine Y. *Thin Solid Film*, 1987; 146: 93
- 6 Kojima H, Kako H. *Japan J A P*, 1985; 24: 1432
- 7 Voevodin A A, Laube S J P, Walck S D. *J A P*, 1995; 18: 4123
- 8 Polo M C, Cifre J, Sanchez G *et al.* *A P L*, 1995; 67: 485
- 9 Xiang J, Zheng Z, Liao C. *SPIE*, 1991; 1519: 683

* * *

作者简介: 王秋良, 男, 1967 年出生。副教授, 留日博士后。现从事激光沉积薄膜研究。

收稿日期: 1996-10-08 收到修改稿日期: 1997-08-06

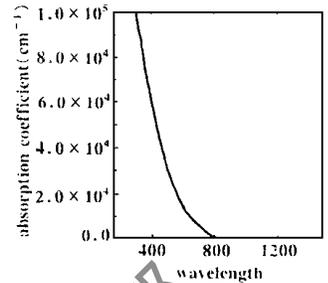


Fig. 4 The absorption coefficient of the thin film versus wavelength