

文章编号: 1001-3806(2003)05-0443-04

## 脉冲激光沉积技术及其应用\*

陈传忠<sup>1</sup> 包全合<sup>1</sup> 姚书山<sup>1</sup> 雷廷权<sup>1,2</sup>( <sup>1</sup>山东大学材料科学与工程学院, 济南, 250061) ( <sup>2</sup>哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨, 150001)

**摘要:** 薄膜材料已在微电子元件、超导材料、生物材料等方面得到广泛应用, 为了得到高质量的薄膜材料, 脉冲激光沉积技术受到了广泛的关注。介绍了脉冲激光沉积技术的原理、特点, 综述了其在制备半导体、高温超导、类金刚石、铁电、生物陶瓷薄膜等方面的应用和研究现状, 展望了该项技术的应用前景。

**关键词:** 脉冲激光沉积; 薄膜; 应用; 研究现状

**中图分类号:** TN249 **文献标识码:** A

### Pulsed laser deposition and its application

Chen Chuanzhong<sup>1</sup>, Bao Quanhe<sup>1</sup>, Yao Shushan<sup>1</sup>, Lei Tingquan<sup>1,2</sup>( <sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan, 250061)( <sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001)

**Abstract:** Thin film materials have been widely used in micro-electronics, superconductor, and bioceramics materials. In order to obtain high quality thin films, deposition have attracted more attention. In this paper the principle, the characteristics of the pulsed laser deposition technique are introduced. Its applications in semiconductor, high temperature superconductor, diamondlike, ferroelectric and bioceramics thin films and its current research status are reviewed. The future application trend is prospected.

**Key words:** pulsed laser deposition; thin film; application; current research status

## 引言

随着现代科学和技术的发展, 薄膜科学已成为近年来迅速发展的学科领域之一, 是凝聚态物理学和材料科学的一个重要研究领域。功能薄膜是薄膜研究的主要方面, 它不仅具有丰富的物理内涵, 而且在微电子、光电子、宽禁带  $\sim$  族半导体材料、超导材料等领域具有十分广泛的应用。

长期以来, 人们发明了多种制膜技术和方法: 真空蒸发沉积、离子束溅射、磁控溅射沉积、分子束外延、金属有机化学气相沉积、溶胶-凝胶法等。上述方法各有特点, 并在一些领域得到应用。但由于其各有局限性, 仍然不能满足薄膜研究的发展及多种薄膜制备的需要。随着激光技术和设备的发展, 特别是高功率脉冲激光技术的发展, 脉冲激光沉积 (PLD) 技术的特点逐渐被人们认识和接受。1987

年, Dijkkamp 等人第一次成功地用高能准分子激光制备出高质量的高温超导薄膜<sup>[1]</sup>, 使这一技术获得了迅速发展, 成为被广泛采用和研究的制膜技术。

## 1 PLD 的原理

PLD 是将脉冲激光器所产生的高功率脉冲激光束聚焦作用于靶体材料表面, 使靶体材料表面产生高温及熔融, 并进一步产生高温高压等离子体 ( $T \sim 10^4$  K), 这种等离子体定向局域膨胀发射并在衬底上沉积而形成薄膜<sup>[2]</sup>。一般认为它可以分为 3 个过程。

### (1) 激光表面熔融及等离子体产生

高强度脉冲激光照射靶材时, 靶材吸收激光束能量并使束斑处的靶材温度迅速升高至蒸发温度以上而产生高温及熔融, 使靶材汽化蒸发。瞬时蒸发汽化的气化物质与光波继续作用, 使绝大部分电离并形成区域化的高浓度等离子体。等离子体一旦形成, 它又以新的机制吸收光能而被加热到  $10^4$  以上, 表现为一个具有致密核心的闪亮的等离子体火焰。

### (2) 等离子体的定向局域等温绝热膨胀发射

\* 山东省优秀中青年科学家奖励基金资助项目。

作者简介: 陈传忠, 男, 1963 年 2 月出生。博士, 教授。主要从事材料表面激光强化与改性研究。

收稿日期: 2003-01-17

靶表面等离子体火焰形成后,这些等离子体继续与激光束作用,进一步电离,使等离子体的温度和压力迅速升高,并在靶面法线方向形成大的温度和压力梯度,使其沿靶面法线方向向外作等温(激光作用时)和绝热膨胀(激光中止后)发射。此时,电荷云的非均匀分布也会形成相当强的加速电场。在这些极端条件下,高速膨胀过程发生于数十纳秒瞬间,具有微爆炸性质以及沿靶面法线方向发射的轴向约束性,可形成一个沿靶面法线方向向外的细长的等离子体区,即所谓的等离子体羽辉,其空间分布形状可用高次余弦规律  $\cos^n$  来描述,为相对于靶面法线的夹角,  $n$  的典型值为  $5 \sim 10$ ,随靶材而异。

### (3) 在衬底表面凝结成膜

作绝热膨胀发射的等离子体迅速冷却,遇到位于靶对面的衬底后即在衬底上沉积成膜。形核过程取决于基体、凝聚态材料和气态材料三者之间的界面能。临界形核尺寸取决于其驱动力。对于较大的晶核来说,它们具有一定的过饱和度,它们在薄膜表面形成孤立的岛状颗粒,这些颗粒随后张大并且接合在一起。当过饱和度增加时,临界晶核尺寸减小直至接近原子半径的尺寸,此时的薄膜的形态是二维的层状。

## 2 PLD 的特点

由脉冲激光沉积的独特物理过程,和其它制膜技术相比,主要有下述优点<sup>[3]</sup>:(1)适用于多组元化合物的沉积,激光法的非选择一致蒸发有利于沉积此类薄膜;(2)可以蒸发金属、半导体、陶瓷等无机材料,有利于解决难熔材料的薄膜沉积问题;(3)能够沉积高质量纳米薄膜,高的离子动能具有显著增强二维生长和显著抑制三维生长的作用,促进薄膜的生长沿二维展开,因而能获得连续的极细薄膜而不形成分离核岛;(4)沉积温度低,可以在室温下原位生长取向一致的织构膜和外延单晶膜;(5)换靶装置,便于实现多层膜的及超晶格的生长,多层膜的原位沉积便于产生原子级清洁的界面。

作为一种新生的沉积技术脉冲激光沉积也存在以下有待解决的问题:(1)对相当多材料,沉积的薄膜中有熔融小颗粒或靶材碎片,这是在激光引起的爆炸过程中喷溅出来的,这些颗粒的存在大大降低了薄膜的质量,事实上,这是 PLD 迫切需要解决的关键问题;(2)限于目前商品激光器的输出能量,尚未有实验证明激光法用于大面积沉积的可行性,但这在原理上是可能的;(3)平均沉积速率较慢,随淀

积材料不同,对  $1000\text{mm}^2$  左右沉积面积,每小时的沉积厚度约在几百纳米到  $1\mu\text{m}$  范围;(4)鉴于激光薄膜制备设备的成本和沉积规模,目前看来它只适用于微电子技术、传感器技术、光学技术等高技术领域及新材料薄膜开发研制。随着大功率激光器技术的进展,其生产性的应用是完全可能的。

## 3 PLD 薄膜制备技术的研究现状

### 3.1 半导体薄膜

宽禁带  $\sim$  族半导体薄膜一直被认为是制作发射蓝色和绿色可见光激光二极管和光发射二极管的材料<sup>[4]</sup>。目前,  $\sim$  族化合物薄膜主要是通过分子束外延 (MBE) 和金属有机化学气相外延 (MOVPE) 合成<sup>[5]</sup>。由于实验设备的昂贵和复杂,以及一些问题难以克服,限制了此种薄膜的研究和应用,因此人们尝试用 PLD 方法合成此种薄膜。许宁等成功地用脉冲激光沉积法在 GaAs(100) 衬底上生长出 ZnSe 薄膜,并用 AFM 观察了其表面形貌。通过对激光溅射团束的四极质谱分析表明溅射团束主要由 Zn, Se, ZnSe 组成,由此可以推断 ZnSe 薄膜是以二维方式生长的<sup>[6]</sup>。

AlN, GaN, InN 等宽能隙结构半导体材料,由于其高效率可见性和紫外光发射特性而在全光器件方面具有很好的应用前景。其中,AlN 还具有高热导率、高硬度以及良好的介电性质、声学性质和化学稳定性,可望在短波光发射和光探测、表面声学、压电器件等方面得到广泛应用<sup>[7]</sup>。但传统方法制备 AlN 薄膜结晶度很差,用 PLD 方法可以制备出高质量的 AlN 薄膜。凌浩等用脉冲激光沉积方法制备了 AlN 薄膜,并用多种手段对膜层的形貌、成分和结构进行了观察、分析和表征,同时观察了沉底温度和退火温度底的影响<sup>[8]</sup>。

### 3.2 高温超导薄膜

自从氧化物高温超导体发现以来,人们就开始了探索其在强电方面的应用。但由于高温超导材料的陶瓷本性,难以制成可以弯曲的、具有良好柔韧性的带材,限制了它在很多方面的应用。为了解决这一难题,人们考虑直接把高温超导薄膜直接沉积到金属基片上。早在 1987 年,就有人就用脉冲激光沉积技术成功地制备出高质量的高温超导薄膜<sup>[1]</sup>。对于 Y 系薄膜材料,要达到可供实用化的高临界电流密度,就必须使 YBCO 材料的织构高度取向一致并克服金属基底与 YBCO 材料之间的相互扩散问题<sup>[9~11]</sup>。人们一般采取在金属基底上先沉积一层

或几层具有高度织构且化学性质稳定的缓冲层,然后外延生长 YBCO 薄膜。YBCO 类高温超导薄膜的超导电性对薄膜的结构十分敏感,只有 C 轴向取的超导薄膜才能显示出良好的超导电性。王荣平等<sup>[12]</sup>在立方织构的 Ni 基带上沉积掺 Ag 的 YBCO 薄膜,其临界电流密度达到  $1.15\text{MA}/\text{cm}^2$ 。Taki 等分别研究了用 YBCO 薄膜在 Pt 缓冲层上的生长,发现无论用  $\text{SiO}_2$  还是  $\text{MgO}$  作为基底,随着缓冲层厚度的增加,薄膜的超导性随之增加<sup>[13]</sup>。Berenov 研究了用 PLD 方法,在高速和高温条件下制备的 YBCO 薄膜的微观结构<sup>[14]</sup>。

### 3.3 类金刚石薄膜

以四重配应为主的非晶碳具有可与结晶金刚石相匹敌的力学性能。这类非晶碳具有非常小的摩擦系数,能带隙宽度可达  $2.5\text{eV}$ ,具有可观的场发射效应、红外透明等。这一类非晶碳称为“类金刚石”或者“四重配应非晶碳”。类金刚石薄膜具有优良的特性,例如,有较高的硬度可以用于加工工具的包装材料,较好的电绝缘特性,较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,它还有较强的光学透明性可以用于光学窗口,同时还具有半导体材料的特性。制备类金刚石薄膜的方法主要有化学气相法、高温高压法、离子注入法和激光沉积等。脉冲激光沉积因其可以控制材料的成分和成膜速度快,而被广泛应用。Jayatissa 等用 XeCl 准分子激光器在 Si(100) 面上沉积出类金刚石薄膜,用红外光谱测量表明,制备的类金刚石薄膜含有 C-H 震动键以及含有  $\text{SP}^3$  键的类金刚石成分和  $\text{SP}^2$  键的类碳成分<sup>[15]</sup>。聚碳酸酯有良好的透光性,被认为是代替玻璃作为光学器件的良好材料<sup>[16]</sup>,但由于其表面太软,容易被擦伤,Bonello 等在聚碳酸酯上沉积一层类金刚石薄膜用来提高其表层硬度。Wei 等详细分析了脉冲激光沉积制备的类金刚石薄膜的结构和性能,其强度决定于其结构中  $\text{SP}^3$  和  $\text{SP}^2$  键的比例,并设计了一种可以减轻涂层内压应力新颖和简单的靶装置<sup>[17]</sup>。Reisse 等<sup>[18]</sup>研究发现通过改变工艺参数可以得到不同的涂层结构,并可确定类金刚石薄膜生长的临界能量密度为  $6\text{J}/\text{cm}^2$ 。

### 3.4 铁电薄膜

具有铁电性且厚度尺寸在数十纳米到数微米的铁电薄膜具有良好的介电、电光、声光、光折变、非线性光学和压电性能,主要被应用于随机存储器、电容器、红外探测器等领域<sup>[19]</sup>。其制备方法主要有溅射法、溶胶凝胶法、MOCVD 法、脉冲激光沉积法等。

由于铁电薄膜成分的复杂性,传统方法难以制备出满足要求的薄膜。而 PLD 法可以较容易地控制薄膜的成分,可引入氧气等活性气氛,故是制备铁电薄膜比较理想的方法。随衬底温度的升高,PZT 薄膜在衬底的结晶越好,厚度也在增加<sup>[20]</sup>。通过对激光沉积的  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  的研究表明在  $0.1\text{GPa}$  的氧气压力和  $700^\circ\text{C}$  时薄膜的厚度可达到  $40\text{nm}$ ,其介电常数为 150,在  $2\text{V}$  时其泄漏电流密度是  $2 \times 10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$ ,已达到用于高密度动态随机存储器的要求<sup>[21]</sup>。通过对  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) 和  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi) 混合物的烧蚀沉积,得到厚度为  $18\text{nm}$  的薄膜,其剩余极化为  $9.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,远大于单个的 BiT 和 SBTi 薄膜,其介电常数高达  $250$ <sup>[22]</sup>。

为了提高  $\text{YMnO}_3$  的结晶度和介电特性,Kakuno 在 Si 衬底上先沉积一层绝缘材料  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,从而得到了性能优良的铁电薄膜,并分析了其薄膜生长和界面结构<sup>[23]</sup>。

### 3.5 超晶格

所谓超晶格,是相对于天然半导体中的晶格周期而言的。在一个衬底上交替重复生长出多达几十层的异质结构,其中每层的厚度均为几个或十几个原子层,形成了一个新的周期结构,它的周期比天然半导体中的晶格周期大若干倍<sup>[24]</sup>。其具有量子阱中电子状态密度的阶梯状分布,并且这种人工改性材料的带边吸收和发射特性具有几个新的特点<sup>[24]</sup>: (1) 随着势阱宽度变窄,吸收边、自发发射峰和受激发射峰均向短波长方向移动,即所谓“蓝移”现象;(2) 其吸收边比天然材料更为陡峭;(3) 与天然材料相比,受激发波长对应的本征吸收系数减小到  $1/5$  以下。利用第一个特点可制作波长很短的激光器,后两个特点可以制作低损耗的光波导器件,如光开关、光调制解调器等无源光器件。传统的制备超晶格材料的方法是分子束外延生长。但这种方法设备复杂,费用昂贵且制备出的薄膜种类有限。而激光脉冲沉积法可以制备出与分子束外延质量相当的薄膜。通过对脉冲激光烧蚀沉积法制备的  $(\text{CaCuO}_2)_m/(\text{BaCuO}_2)_n$  和  $(\text{SrCuO}_2)_m/(\text{BaCuO}_2)_n$  超晶格的研究发现其  $n = 2$ ,  $m = 1 \sim 6$ ,并且具有很好的结晶形态;超导性只存在 Ca 系的超晶格中,最高超导温度为  $70\text{K}$ <sup>[25]</sup>。运用基于脉冲激光沉积的连续成分扩散技术可以加快外延生长超晶格机制的研究速度<sup>[26]</sup>。

### 3.6 生物陶瓷涂层

羟基磷灰石 (HA) 属于磷酸盐无机非金属材料,

它的化学成分和晶体结构与脊椎动物的骨及牙齿的矿物成分非常相近,且与生物组织有良好的相容性。目前在种植牙和人工骨等方面有广泛的应用。传统的羟基磷灰石薄膜的制备方法有等离子喷涂、物理气相沉积和烧结等。这些传统的方法具有一定的局限性,如涂层的结晶度低、存在不希望的相、涂层和基体的结合强度太低等。而脉冲激光沉积技术可以克服这些缺点,得到高质量的羟基磷灰石薄膜。通过对在不同基底温度下脉冲激光沉积的羟基磷灰石薄膜的研究发现基底温度与薄膜的形态有密切的关系;并且发现基底温度在 480 时得到的薄膜的结晶度最好,还发现随着基底温度的升高,Ca/P 的比例升高<sup>[27]</sup>。Zeng 等人用 XPS,EDX,FTIR 等方法研究了各种工艺参数对涂层的形貌、结晶度和结合强度等的影响<sup>[28]</sup>。Cleries 等对沉积的羟基磷灰石薄膜的机械性能进行了测定,发现用 Nd:YAG 激光沉积得到的颗粒状的薄膜机械性能比用准分子激光沉积得到的柱状形态的薄膜好<sup>[29]</sup>。Fernandez 等研究了厚度的不同对沉积的涂层性能的影响,发现涂层最初由非晶态的磷酸钙组成,在 350nm 厚时开始出现羟基磷灰石,磷酸三钙在更厚的涂层中出现<sup>[30]</sup>。

#### 4 发展前景

由脉冲激光沉积技术的原理、特点可知,它是一种极具发展潜力的薄膜制备技术。随着辅助设备和工艺的进一步优化,将在半导体薄膜、超晶格、超导、生物涂层等功能薄膜的制备方面发挥重要的作用;并能加快薄膜生长机理的研究和提高薄膜的应用水平,加速材料科学和凝聚态物理学的研究进程。同时也为新型薄膜的制备提供了一种行之有效的方法。

#### 参 考 文 献

- [1] Dijkkamp D, Venkatesan T, Wu X D. A P L, 1987, 51(8): 619 ~ 621.
- [2] Xu N, Majidi V. Appl Spectros, 1993, 47(8): 1134 ~ 1139.
- [3] 李美亚, 王忠烈, 林揆训 *et al.* 功能材料, 1998, 29(2): 132 ~ 135.
- [4] Numikko A, Gunshor R L. Sci Technol, 1997, 12: 1337 ~ 1340.
- [5] Zhang B, Yasuda T, Segawa Y. J Crystal Growth, 1997, 178: 252 ~ 254.
- [6] 许宁, 李富铭. 中国激光, 2001, A28(7): 661 ~ 663.
- [7] Strite S, Morkoc H. Sci Technol, 1992, B10(4): 1237 ~ 1266.
- [8] 凌浩, 施维, 孙剑 *et al.* 中国激光, 2001, A28(3): 272 ~ 274.
- [9] 熊旭明, 周岳亮, 吕惠宾. 中国科学, 1997, A27(10): 917 ~ 922.
- [10] Yang F, Narumi E, Patel S. A P L, 1995, 67(16): 2397 ~ 2399.
- [11] Knierim A, Auer R, Geerk J. A P L, 1997, 70(5): 661 ~ 663.
- [12] 王荣平, 周岳亮, 潘少华 *et al.* 中国科学, 2000, A30(7): 626 ~ 630.
- [13] Taki K, Suzuki T, Enomoto Y *et al.* Physica, 2001, C366: 57 ~ 62.
- [14] Berenov A, Purnell A, Zhukov A *et al.* Physica, 2002, C372 ~ 376: 683 ~ 686.
- [15] Jayatissa A H, Sato F, Saito N *et al.* Carbon, 2000, 38: 1145 ~ 1151.
- [16] Bonello M, Casiraghi C, Miotello A *et al.* Surface and Coatings Technology, 2002, 151 ~ 152: 303 ~ 307.
- [17] Wei Q, Sankar J, Narayan J. Surface and Coatings Technology 2001, 146 ~ 147: 250 ~ 257.
- [18] Reisse G, Keiper B, Weissmantel W *et al.* Applied Surface Science, 1998, 127 ~ 129: 500 ~ 506.
- [19] 王华. 桂林电子工业学院学报, 2001, 21(2): 47 ~ 51.
- [20] 罗皓, 郑学军, 周益春. 中国激光, 2001, 28(6): 570 ~ 572.
- [21] Yang G, Gu H S, Zhu J *et al.* J Crystal Growth, 2002, 242: 172 ~ 176.
- [22] Noda M, Nakaiso T, Takarabe K *et al.* J Crystal Growth, 2002, 237 ~ 239: 478 ~ 481.
- [23] Kakuno K, Ito D, Fujimura N *et al.* J Crystal Growth, 2002, 237 ~ 239: 487 ~ 491.
- [24] 王启明, 杜宝勋. 激光与红外, 2000, 19(1): 1 ~ 4.
- [25] Balestrino G, Martellucci S, Medaglia P G *et al.* Physica, 1998, C302: 78 ~ 86.
- [26] Christen H M, Silliman S D, Harshvardhan K S. Applied Surface Science, 2002, 189: 216 ~ 221.
- [27] Mayor B, Arias J, Chiussi S *et al.* Thin Solid Films, 1998, 317: 363 ~ 366.
- [28] Zeng H T, William R, Lacefileld X P S. Biomaterials, 2000, 21: 23 ~ 30.
- [29] Cleries L, Martm E H nez *et al.* Biomaterials, 2000, 21: 967 ~ 971.
- [30] Fernandez Pradas J M, Cleries L, Sardin G *et al.* Biomaterials, 2002, 23: 1989 ~ 1994.