

用脉冲激光沉积法在 Al_2O_3 上沉积类金刚石薄膜

罗 乐¹, 储雅琼¹, 秦娟娟¹, 方晓东², 方尚旭¹, 陶汝华²

(1. 合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009;

2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘 要: 为了研究沉积时间和衬底温度对类金刚石薄膜的影响, 在用脉冲激光沉积法在 Al_2O_3 衬底上制备类金刚石薄膜的实验中, 保持其他实验参数不变, 先取沉积时间分别为 15 min 和 40 min 来沉积薄膜; 再取衬底温度分别 30 °C 和 300 °C 来沉积薄膜。用显微镜观察薄膜是否有起皱现象, 用 Raman 光谱仪检测薄膜的微观结构, 用原子力显微镜检测薄膜的表面形貌。结果表明: 薄膜中存在一些石墨颗粒。沉积时间和衬底温度对薄膜的黏附性和微观结构均有显著影响——延长沉积时间或升高衬底温度都将导致薄膜内的残余应力增加和薄膜起皱。缩短沉积时间或升高衬底温度都将导致薄膜中的 sp^3/sp^2 比值减小、非晶态的 sp^2 键向石墨晶相转化、石墨晶粒数量增多, 体积增大。最后, 根据脉冲激光沉积类金刚石薄膜的机理对实验现象进行了分析。

关键词: 脉冲激光沉积法; 类金刚石薄膜; 衬底温度; 沉积时间; 黏附性; 微观结构

中图分类号: TN249 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2011)06-1106-05

Diamond-like carbon films deposited on Al_2O_3 substrate by pulsed laser deposition

Luo Le¹, Chu Yaqiong¹, Qin Juanjuan¹, Fang Xiaodong², Fang Shangxu¹, Tao Ruhua²

(1. Electronics and Applied Physics College, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: The experimental aim is to investigate the influence of deposition time and substrate temperature on diamond-like carbon (DLC) films deposited on Al_2O_3 substrate by pulsed laser deposition (PLD). When DLC films were deposited on Al_2O_3 substrate by pulsed laser in vacuum chamber, firstly it took 15 min and 40 min to deposit respectively, secondly the substrate temperature kept at 30 °C and 300 °C to deposit respectively. The surfaces of DLC films were observed with microscope in order to find whether there was any corrugation. The microstructure of DLC films were detected by the visible Raman spectroscopy. The topography of DLC films were detected by the atomic force microscopy (AFM). The result indicates that there are some graphitic particles in DLC films. The substrate temperature and the deposition time would influence the adhesion and the microstructure and the ratio of sp^3/sp^2 of DLC films remarkably. The residual stress in DLC films would increase and the adhesion of the films would decrease if the

收稿日期: 2010-10-12; 修订日期: 2010-11-16

基金项目: 中国科学院“百人计划”; 合肥工业大学博士基金(GDBJ2008043)

作者简介: 罗乐(1963-), 男, 副教授, 博士, 主要从事激光技术及其应用方面的研究。Email: luolehfut@sohu.com

deposition time increased or the substrate temperature rose. If the deposition time decreased or the substrate temperature rose, the ratio of sp^3/sp^2 in DLC films would decrease, crystallization would occur in the films and the size and number of graphitic crystallites in the films would increase. Finally, the reasons to cause the experimental phenomenon were discussed according to the principle which DLC films were deposited by pulsed laser deposition.

Key words: pulsed laser deposition; diamond-like carbon films; substrate temperature; deposition time; adhesion; microstructure

0 引言

Al_2O_3 晶体的机械强度、热导率和化学稳定性高,热膨胀系数小,从真空紫外到中红外都具有很高的透过率,是制作各种光学元件的理想材料,被广泛应用于军事和航空航天领域。类金刚石薄膜属于无定形碳膜,其硬度和化学稳定性高、摩擦系数低、生物相容性良好、光谱透过率高^[1-4],被广泛应用于各种人工移植物的表面改性和各种光学元件的增透膜与保护膜等^[5-6]。但是,类金刚石薄膜和多种材料衬底之间的黏附性都比较弱,容易出现起皱现象,从而严重影响薄膜的质量^[7]。脉冲激光沉积法利用脉冲激光巨大的功率密度使靶材中的各种成分在瞬间气化电离,形成等离子体羽辉,等离子体羽辉中的各种离子撞击衬底表面,并在衬底表面沉积成膜。与其他薄膜沉积技术相比,脉冲激光沉积法具有许多独特的优点,被广泛应用于各种功能薄膜、梯度膜和多层膜的制备与研究^[8-12]。由于类金刚石薄膜的硬度、化学稳定性、摩擦系数、生物相容性和光谱透过率等都与薄膜的表面形貌、微观结构和 sp^3/sp^2 比值有关^[1,13],因此,开展用脉冲激光沉积法在 Al_2O_3 晶体上制备类金刚石薄膜的实验研究,了解和掌握实验过程中各个实验参数对类金刚石薄膜的微观结构、 sp^3/sp^2 比值、表面形貌以及黏附性的影响规律,对 Al_2O_3 晶体和类金刚石薄膜的研究以及它在医学、红外光学与微电子领域中的应用都具有重要意义。

1 实验方法

实验采用日本的PLD-301型脉冲激光沉积装置制备类金刚石薄膜,采用 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 晶片作衬底,在沉积之前,对 Al_2O_3 衬底进行丙酮超声清洗10 min,去离子水超声清洗2 min,去除丙酮残留液,并用氮气吹干。在沉积过程中,主腔内的真空度保持在 10^{-5} Pa。

脉冲激光选择波长 $\lambda=248$ nm的KrF准分子激光,脉冲能量为150 mJ,输出频率为5 Hz。采用纯度为99.99%的石墨圆片(直径20 mm、厚2 mm)作靶材,与衬底之间的距离取25.0 mm。在保持上述实验参数不变的情况下,首先,取衬底温度30℃、沉积时间分别为40 min和15 min来沉积类金刚石薄膜;其次,取沉积时间为15 min,衬底温度分别为30℃和300℃来沉积类金刚石薄膜;采用光学显微镜观察不同实验参数下脉冲激光沉积的类金刚石薄膜表面是否有起皱现象;采用法国J.Y.公司的LABRAM-HR型Raman光谱仪检测不同实验参数下脉冲激光沉积类金刚石薄膜的微观结构;采用CSPM3400型原子力显微镜对沉积时间为15 min、衬底温度为30℃的类金刚石薄膜的表面形貌进行检测。

2 结果与分析

通过显微镜观察发现:衬底温度30℃、沉积时间40 min的类金刚石薄膜表面出现明显的起皱和剥离现象;衬底温度30℃、沉积时间15 min的类金刚石薄膜表面则没有出现任何的起皱或剥离现象;衬底温度300℃、沉积时间15 min的类金刚石薄膜表面也出现明显的起皱和剥离现象。导致类金刚石薄膜起皱的主要原因是类金刚石薄膜和 Al_2O_3 衬底的热胀系数不同,在脉冲激光沉积类金刚石薄膜的过程中,薄膜内将产生残余应力。当残余应力大于薄膜与衬底之间的黏附力时,薄膜就发生起皱现象。衬底温度30℃、沉积时间40 min的类金刚石薄膜起皱是由于沉积时间较长、薄膜较厚,导致残余应力大于黏附力。衬底温度300℃、沉积时间15 min的类金刚石薄膜起皱的主要原因是薄膜在300℃高温下沉积,沉积结束后,类金刚石薄膜和 Al_2O_3 衬底的温度都降低到室温,薄膜和衬底都要收缩。由于类金刚石薄膜和 Al_2O_3 衬底的热胀系数不同,因此薄膜和衬底的收缩

程度不同,导致薄膜起皱。衬底温度 30 °C、沉积时间 15 min 的类金刚石薄膜的厚度相对较薄,沉积时,衬底温度 30 °C 与沉积后的温度相差很小,薄膜中的残余应力小于薄膜与衬底之间的黏附力,所以薄膜没有发生起皱现象。

Raman 光谱是无损检测类金刚石薄膜微观结构最常用的方法之一^[14-15]。图 1(a)是衬底温度 30 °C、沉积时间 40 min 的类金刚石薄膜的 Raman 光谱,图 1(b)是衬底温度 30 °C、沉积时间 15 min 的类金刚石薄膜的 Raman 光谱,图 1(c)是衬底温度 300 °C、沉积时间 15 min 的类金刚石薄膜的 Raman 光谱。从图 1(a)~1(c)可以看出:不同衬底温度和不同沉积时间的 Raman 光谱都在 1 000~1 700 cm^{-1} 之间呈现出一个宽峰,是典型的类金刚石 Raman 谱。将 1 000~1 700 cm^{-1} 之间的宽峰分解成 D(Disorder)峰和 G(Graphite)峰,由于

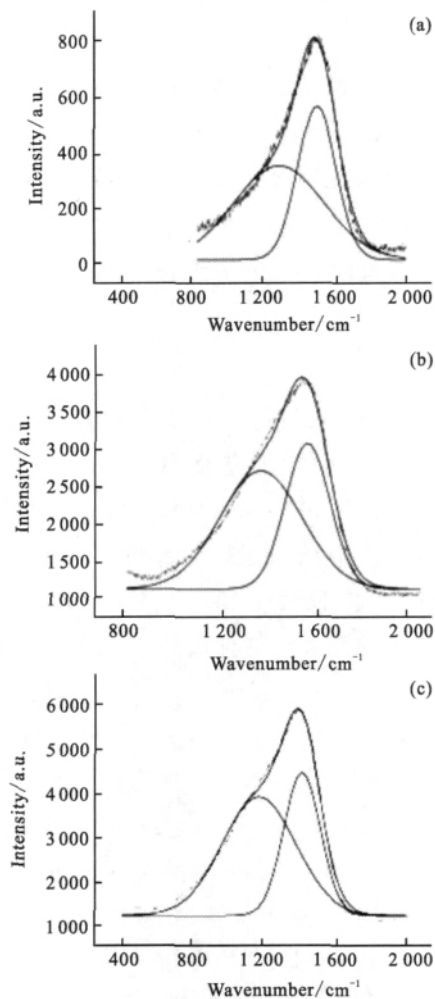


图 1 类金刚石薄膜的 Raman 光谱

Fig.1 Raman spectra of DLC films deposited by KrF excimer pulsed laser

D 峰是由碳环中 sp^2 原子的呼吸振动产生的,G 峰是由碳环或长链中所有 sp^2 原子对的拉伸运动产生的,所以 D 峰和 G 峰的位置、半峰宽度和相对强度比(I_D/I_G)可以反映出类金刚石薄膜的微观结构。对图 1(a)~1(c)的 Raman 光谱进行解谱分析后,可得 D 峰和 G 峰的位置、半峰宽度和相对强度比,如表 1 所示。可以看出:(1) 当衬底温度和其他实验条件保持不变时,随着沉积时间从 40 min 缩短到 15 min,Raman 光谱的 D 峰和 G 峰均向高频方向移动,表明薄膜中 sp^3/sp^2 比值减小;D 峰和 G 峰的半峰宽均变窄,表明薄膜中非晶态的 sp^2 键向石墨晶相转化,即有晶化发生; I_D/I_G 比值略微增大,表明薄膜中石墨晶粒的数量略微增多,体积略微增大。(2) 当沉积时间和其他实验参数保持不变时,随着衬底温度从 30 °C 升高到 300 °C,Raman 光谱的 D 峰和 G 峰均向高频方向移动,表明薄膜中 sp^3/sp^2 比值减小;D 峰和 G 峰的半峰宽同时变窄,表明薄膜中非晶态的 sp^2 键向石墨晶相转化,即有晶化发生; I_D/I_G 比值明显增大,表明薄膜中石墨晶粒的数量明显增多,体积明显增大。

表 1 不同实验参数下脉冲激光沉积类金刚石薄膜 Raman 光谱的分析结果

Tab.1 Analysis results of Raman spectra of DLC films deposited by pulsed laser on the different experimental conditions

Experimental condition	30 °C;40 min	30 °C;15 min	300 °C;15 min
D center/ cm^{-1}	1 315.8	1 346.9	1 371.7
G center/ cm^{-1}	1 518.8	1 538.9	1 552.8
D width/ cm^{-1}	485.41	334.47	308.63
G width/ cm^{-1}	205.94	181.58	153.42
D height	338.78	1551	2 671.6
G height	552.92	1 915.3	3 216.7
I_D/I_G	1.444	1.492	1.671

从脉冲激光沉积类金刚石薄膜的机理来看:(1) 在脉冲激光沉积类金刚石薄膜的过程中,开始在 Al_2O_3 衬底表面由许多小岛长大合并形成下层膜,在下层膜生长过程中又不断地沉积新的碳离子,形成新的吸附层,从而形成类金刚石薄膜。如果沉积时间很长,则在薄膜沉积的后期,衬底表面已经变成前期沉积的类金刚石薄膜,激光溅射出的各种高能碳离

子直接撞击在类金刚石薄膜上,因此,在入射区域内,高能碳离子和衬底中的碳原子发生剧烈撞击,形成高温高压的微区域,有利于该区域内的碳离子形成 sp³ 键。(2) 当衬底温度为 30 ℃ 时,由于衬底温度很低且热传导作用很强,脉冲激光溅射出的各种碳离子可以在瞬间(10⁻¹³~10⁻¹¹ s)将多余的能量传递给衬底中的铝原子和氧原子,而碳离子则凝结在入射点或入射点附近。铝原子和氧原子在瞬间获得巨大的能量,导致温度急剧上升,在局部区域形成高温高压状态,从而有利于碳离子形成 sp³ 键,所以 sp³/sp² 的比值较高。当衬底温度升高到 300 ℃ 时,虽然衬底中的铝原子和氧原子振动加剧,碳离子和铝原子、氧原子之间的碰撞也在加剧,但是热传导作用明显减弱,使得碳离子的多余能量无法迅速散失,导致它在衬底表面的迁移率提高,不利于微区域的高温高压状态和 sp³ 键的形成,所以 sp³/sp² 的比值降低。同时,随着衬底温度的升高,碳离子的迁移能力增强,扩散加剧,临界核心的尺寸变大,从而导致石墨晶粒的体积增大,数量增多。

原子力显微镜是测量与研究类金刚石薄膜表面形貌的有效工具之一。图 2 是衬底温度为 30 ℃、沉积时间为 15 min 的类金刚石薄膜表面形貌的原子力显微镜三维图像。扫描范围为 5 μm×5 μm。从图中可以看出:薄膜表面存在一些大颗粒,并且相互连接成不规则的山丘形状。这主要是脉冲激光溅射石墨靶材时所产生的石墨颗粒,对类金刚石薄膜的质量将产生不良影响。用 Imager 4.50 软件分析计算可得类金刚石薄膜的表面粗糙度 Sa(Roughness Average)=0.773 nm, Sq(Root Mean Square)=1.09 nm;颗粒尺度分析计算的结果:总颗粒数为 2 250,平均高度为 10.45 nm,

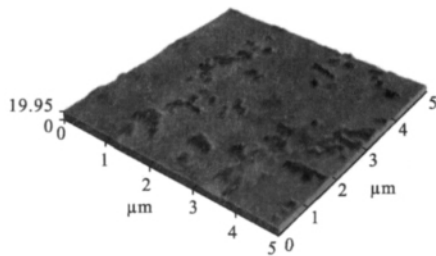


图 2 30 ℃、15 min 类金刚石薄膜的原子力显微镜三维图

Fig.2 Topography AFM image of DLC films deposited by KrF excimer pulsed laser for 15 min at 30 ℃

平均直径为 57.85 nm,最大面积为 1.26×10⁵ nm²,最小面积为 191 nm²。

3 结论

用脉冲激光沉积法在 Al₂O₃ 衬底上制备类金刚石薄膜时,沉积时间和衬底温度均对类金刚石薄膜的微观结构、sp³/sp² 的比值以及类金刚石薄膜和衬底之间的黏附性产生显著影响。延长沉积时间或升高衬底温度都将导致类金刚石薄膜内的残余应力增加,并导致薄膜起皱;缩短沉积时间或升高衬底温度都将导致薄膜中 sp³/sp² 的比值减小;薄膜中非晶态的 sp² 键向石墨相转化,并且石墨晶粒的数量增多,体积增大。与此同时,用脉冲激光沉积法在 Al₂O₃ 衬底上所沉积的类金刚石薄膜中存在一些石墨颗粒。

参考文献:

- [1] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2002, 37: 129-281.
- [2] Kwok S C H, Ha P C T, McKenzie D R, et al. Biocompatibility of calcium and phosphorus doped diamond-like carbon thin films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition [J]. *Diamond & Related Materials*, 2006, 15: 893-897.
- [3] Ali N, Kousar Y, Okpalugo T I, et al. Human microvascular endothelial cell seeding on Cr-DLC thin films for mechanical heart valve applications [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 59-65.
- [4] Luo Le, Xia Tianrong, Fang Xiaodong, et al. Experiment of diamond-like carbon film deposited by pulsed laser and cell compatibility of diamond-like carbon film [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36(10): 2625-2628. (in Chinese)
罗乐,夏天荣,方晓东,等.脉冲激光沉积类金刚石膜和细胞相容性研究[J]. *中国激光*, 2009, 36(10): 2625-2628.
- [5] Narayan R J. Nanostructured diamond-like carbon thin films for medical applications [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2005, 25: 405-416.
- [6] Dearnaley G, Arps J H. Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: a review [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200: 2518-2524.
- [7] Bonetti L F, Capote G, Santos L V, et al. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti₆Al₄V substrate with a silicon interlayer [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 375-379.
- [8] Narayan R J. Pulsed laser deposition of functionally gradient

- diamond like carbon-metal nanocomposites [J]. *Diamond & Related Materials*, 2005, 14: 1319-1330.
- [9] Ossi P M, Bottani C E, Miotello A. Pulsed-laser deposition of carbon: from DLC to cluster-assembled films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 482: 2-8.
- [10] Loir A S, Garrelie F, Donnet C, et al. Towards the deposition of tetrahedral diamond-like carbon films on hip joints by femtosecond pulsed laser ablation [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 188-189: 728-734.
- [11] He Yingjie, Wu Weidong, Li jun, et al. Fabrication and Raman spectra of Co/BaTiO nano compound thin films by the pulsed laser deposition [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37(1): 132-135. (in Chinese)
何英杰, 吴卫东, 李俊, 等. Co/BaTiO 纳米复合薄膜的 PLD 法制备及其 Raman 光谱[J]. 红外与激光工程, 2008, 37(1): 132-135.
- [12] Zhao Yafan, Chen Chuanzhong, Song Mingda. Research status of the technical parameters of the pulsed laser deposited ferroelectric thin films [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(2): 175-178. (in Chinese)
赵亚凡, 陈传忠, 宋明大. PLD 制备铁电薄膜工艺参数的研究现状[J]. 红外与激光工程, 2007, 36(2): 175-178.
- [13] Logothetidis S, Gioti M, Lousinian S, et al. Haemocompatibility studies on carbon-based thin films by ellipsometry [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 482: 126-132.
- [14] Praver S, Nugent K W, Lifshitz Y, et al. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp²:sp³ composition [J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5: 433-438.
- [15] Irmer G, Dörner-Reisel A. Micro-Raman studies on DLC coatings [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 8: 694-705.

下期预览

三氧化钨薄膜的红外发射率调制技术

路 远¹, 冯万鼎², 乔 亚¹

(1. 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037;

2. 中国人民解放军 94654 部队, 江苏 南京 210046)

摘 要: 研究了利用载流子对材料表面的红外发射率进行调制的方法。根据电磁波理论, 讨论了物体表面的发射率与折射率的关系, 折射率大的物体发射率低。物质的折射率与物质中的载流子的浓度有关, 通过控制载流子的浓度可以对材料的发射率进行调制。以磁控溅射方法在 ITO 玻璃上制备了氧化钨薄膜。利用电化学方法对三氧化钨薄膜进行了 H⁺离子和电子的注入和抽取, 三氧化钨薄膜中载流子的浓度发生了变化。在着色态, 三氧化钨薄膜具有较高的光谱反射率, 在褪色态, 三氧化钨薄膜具有较低的光谱反射率。通过控制材料中载流子的浓度可以对材料的红外发射率进行调制。