

纳米薄膜脉冲激光沉积技术*

李美成 赵连城

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001)

杨建平 陈学康 吴 敢

(兰州物理研究所激光分子束外延技术实验室 兰州 730000)

文 摘 简要介绍了脉冲激光薄膜沉积(PLD)技术的物理原理、独具的特点,并且介绍了在 PLD 基础上结合分子束外延(MBE)特点发展起来的激光分子束外延(L-MBE),以及采用 L-MBE 技术制备硅基纳米 PtSi 薄膜的结果。

关键词 脉冲激光沉积,纳米薄膜,激光分子束外延(L-MBE),红外探测器

Pulsed Laser Deposition of Nanometer Thin Films

Li Meicheng Zhao Liancheng

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Yang Jianping Chen Xuekang Wu Gan

(Laboratory of Laser Molecular Beam Epitaxy, Lanzhou Institute of Physics Lanzhou 730000)

Abstract Pulsed laser deposition (PLD) is a new technique for the growth of thin films. In this paper, physical principle and unique characteristics of PLD are introduced briefly. In addition, Laser-Molecular Beam Epitaxy (L-MBE) combining the characteristics of PLD and MBE is presented. Test results of PtSi nanometer thin film based on silicon prepared by L-MBE are given.

Key words Pulsed laser deposition, Nanometer thin film, Laser-molecular beam epitaxy (L-MBE), Infrared detector

1 引言

随着现代科学和技术的发展,薄膜科学成为凝聚态物理学和材料科学研究的一个重要领域。纳米材料是本世纪 80 年代中期发展的具有全新结构的材料,由于极细的晶粒,以及大量处于晶界和晶粒内缺陷中心的原子具有的量子尺寸效应、小尺寸效应、

表面效应和宏观量子隧道效应等,成为材料科学和凝聚态物理领域中的研究热点。近年来,人们对纳米材料的制备、结构、性能及应用前景,进行了广泛而深入的研究。纳米材料已经被誉为“21 世纪最具有前途的材料”。

薄膜的研究依赖于薄膜的制备。高质量的薄膜

收稿日期:2000-03-24;修回日期:2000-12-20

* 国防科技预研跨行业综合技术项目:18.9.2

李美成,1973 年出生,博士,主要从事纳米光电薄膜制备及其微结构和光电性能的研究工作

宇航材料工艺 2001 年 第 4 期

— 1 —

有利于薄膜物理的研究和薄膜器件应用的发展。长期以来,人们发展了多种制膜技术和方法,如真空蒸发沉积、磁控溅射沉积、离子束溅射沉积、金属有机化学气相沉积(MOCVD)和分子束外延(MBE)等。上述方法各具特色,在某些方面一定程度上均得到了应用。尽管如此,由于其各自的局限性,仍然不能满足薄膜研究的发展以及多种薄膜制备的需要。大功率纳秒级脉冲激光用于薄膜制备是近些年发展起来的一项新技术,随着高功率脉冲激光技术的发展,脉冲激光沉积技术的独特优点和潜力逐渐被人们认识和重视^[1,2],当前,脉冲激光薄膜制备技术在难熔材料及多组分材料(如化合物半导体、电子陶瓷、超导材料)的精密薄膜^[3],尤其是外延单晶纳米薄膜^[1]及多层结构^[4]的制备上显示出很大前景。

2 PLD 物理原理及特点

60年代初,人们就发现激光与固体作用时,在固体表面附近区域会产生一个由该固体成分粒子形成的发光的等离子体区,如果这些处于等离子体状态的物质离子向外喷射,并沉积于衬底上,就会形成薄膜。

2.1 PLD 基本原理及物理过程

PLD是将准分子脉冲激光器所产生的高功率脉冲激光束聚焦作用于靶材料表面,使靶材料表面产生高温及熔蚀,并进一步产生高温高压等离子体,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。目前在所用的脉冲激光器中以准分子激光器(Excimer Laser)效果最好。准分子激光器一般输出脉冲宽度为20 ns左右,功率密度可达 10^8 W/cm²~ 10^9 W/cm²。强脉冲激光作用下的靶材物质的聚集态迅速发生变化,成为新状态而跃出,直达片基表面凝结成薄膜,可分成以下四个物理过程。

(1) 材料的一致气化及等离子体的产生

高强度脉冲激光照射靶材时,靶材吸收光波能量温度迅速升高至蒸发温度而产生熔蚀,使靶材气化蒸发。瞬时蒸发气化的气化物质与光波继续作用,使其绝大部分电离并形成局域化的高浓度等离子体,表现为一个具有致密核心的闪亮的等离子火焰。靶材离化蒸发量与吸收的激光能量密度之间有下列关系^[5]:

$$d = (1 - R) (I - I_0) / \rho \cdot H$$

式中 d 为靶材在束斑面积内的蒸发厚度; R

为材料的反射系数; t 为激光脉冲持续时间; I 为入射激光束的能量密度; I_0 为激光束蒸发的阈值能量密度; ρ 为靶材的体密度; H 为靶材的气化潜热。

(2) 等离子体的定向局域等温绝热膨胀发射

等离子体火焰形成后,其继续与激光束作用,吸收激光束的能量,产生进一步电离,使等离子体区的温度和压力迅速提高,使其沿靶面法线方向向外作等温(激光作用时)和绝热(激光终止后)膨胀发射,这种高速膨胀发射过程,具有微爆炸的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^[6]。实验结果表明,在激光能量密度在 $1 \text{ J/cm}^2 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ 范围内时,等离子体能量分布在 $10 \text{ eV} \sim 1000 \text{ eV}$ 之间,其最大几率分布在 $60 \text{ eV} \sim 100 \text{ eV}$,这些等离子体的能量远高于常规蒸发产物和溅射离子的能量。

(3) 激光等离子体与片基表面的相互作用

在高能($E > 10 \text{ eV}$)离子作用下,固体中产生了各种不同的辐射式损伤,其中之一就是原子的溅射,类似情况也发生在激光等离子体与片基表面相互作用的时候。激光等离子体与片基撞击时,溅射的原子密度高达 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$,并且形成粒子的逆流(热化区)。

(4) 在衬底表面凝结成膜

在上述情况下,薄膜在热化区形成以后才开始形成。当热化区最终消散以后,薄膜的增长只能靠直接粒子流。薄膜中的凝聚作用和缺陷的形成平行发展,直到输入粒子的能量小于缺陷形成的阈值为止,因此在片基表面的热化区产生的时候,薄膜的生长只能靠能量较低的粒子,这符合比较均衡的条件。

实验结果表明,用PLD技术制备薄膜时,具有很强的形成单晶和取向织构的倾向,而完全随机取向多晶薄膜却不易形成^[7]。同时,利用PLD技术制备薄膜,由于高能粒子的轰击,薄膜形成初期的三维岛化生长受到限制,薄膜倾向于二维生长,这样有利于连续纳米薄膜(厚度小于10 nm)的形成。

2.2 PLD 的技术特点与优势

由于脉冲激光镀膜的极端条件和独特的物理过程,与其它的制膜技术相比较,它主要有下述一些特点和优势。

(1) 可以生长和靶材成分一致的多元化合物薄膜

宇航材料工艺 2001年 第4期

膜,甚至含有易挥发元素的多元化合物薄膜,是其突出的优点。由于等离子体的瞬间爆炸式发射,不存在成分择优蒸发效应,以及等离子体发射的沿靶轴向的空间约束效应,这样,脉冲激光沉积的薄膜易于准确再现靶材的成分。由于薄膜的特性与其组份密切相关,PLD技术的这一特性显得格外宝贵。

(2)由于激光能量的高度集中,PLD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)易于在较低温度(如室温)下原位生长取向一致的织构膜和外延单晶膜,因此适用于制备高质量的光电^[8]、铁电^[9]、压电、高 T_c 超导^[10]等多种功能薄膜。因为等离子体中原子的能量比通常蒸发法产生的粒子能量要大的多(10 eV ~ 1 000 eV),使得原子沿表面的迁移扩散更剧烈,二维生长能力易于在较低的温度下实现外延生长;而低的脉冲重复频率(< 20 Hz)也使原子在两次脉冲发射之间有足够的时间扩散到平衡的位置,有利于薄膜的外延生长。

(4)能够沉积高质量纳米薄膜。高的粒子动能具有显著增强二维生长和抑制三维生长的作用,促使薄膜的生长沿二维展开,因而能够获得极薄的连续薄膜而不易出现岛化。同时,PLD技术中极高的

能量和高的化学活性又有利于提高薄膜质量。

(5)灵活的换靶装置,便于实现多层膜及超晶格薄膜^[11]的生长,多层膜的原位沉积便于产生原子级清洁界面。另外,系统中实时监测、控制和分析装置的引入不仅有利于高质量的薄膜的制备,而且有利于激光与靶物质相互作用的动力学过程和成膜机理等物理问题的研究。

(6)适用范围广。该法设备简单、易控制、效率高、灵活性大。操作简便的多靶靶台为多元化合物薄膜、多层薄膜及超晶格制备提供了方便。靶结构形态可以多样,因而适用于多种材料薄膜的制备。

3 L-MBE技术

激光分子束外延(Laser-MBE)集PLD方法的制膜特点和传统MBE的超高真空精确控制原子尺度外延生长的原位实时监控为一体,即克服了PLD技术无法精确控制膜厚等缺点,同时也摆脱了MBE方法中的加热束的限制。不仅可以生长半导体超晶格材料,而且适于制备多元素、高熔点、复杂层状结构,如超导体、光学晶体、铁电体、压电体、铁磁体以及有机高分子等薄膜^[12],同时,还能进行其相应的激光与物质相互作用和成膜过程的物理、化学等方面的基础研究。我们自行开发设计了Laser-MBE设备^[13],设备的结构示意图如图1。

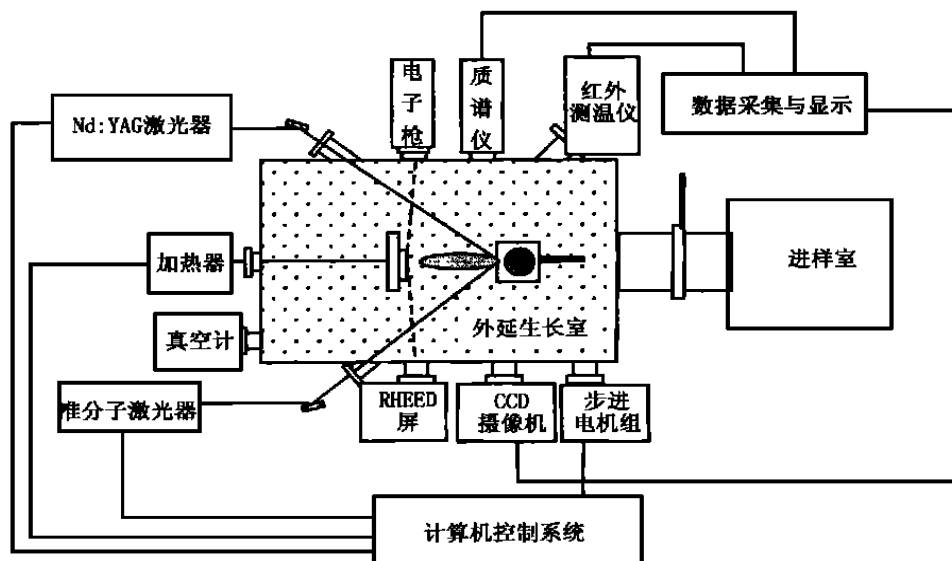


图1 激光分子束外延设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of L-MBE apparatus

为了得到超高真空运转和实现原子程度外延的实时监控,并能满足进行激光与物质相互作用和制膜过程的物理、化学基础研究要求,设备由进样室和外延生长室两个真空室构成^[14]。在外延室上除了备有反射式高能电子衍射能谱仪(RHEED)、四极质谱仪(SRS)之外,还可备有进行相应的光谱测量分析的光学窗口。RHEED 被用于原位实时监控原子尺度的层状外延生长,RHEED 的衍射系数能提供薄膜生长的晶体结构和表面形貌。关于激光分子束外延的特点与优势参见文献[15]。

4 硅基纳米 PtSi 薄膜的制备

红外探测器材料是一种重要的光电材料,在军事和民用方面起着重要作用。PtSi 肖特基势垒红外焦平面良好的响应均匀性和大规模集成电路工艺的高度相容性,使其在长线阵和大规模阵列中得到迅速发展。高质量硅基 PtSi 的制备是高性能器件研制的基础。

PtSi 薄膜的制备大多采用蒸发^[16]、溅射^[17]及分子束外延^[18]技术,脉冲激光沉积法制备纳米级均匀 PtSi 薄膜尚未见报道。我们采用改进工艺,利用自行研制的 Laser - MBE 设备成功制备了硅基纳米 PtSi 薄膜^[19]。

实验表明,得到了连续、均匀的纳米级(1 nm ~ 20 nm) PtSi 薄膜,采用 AFM(原子力显微镜)表面形貌分析表明,薄膜连续均匀、无明显缺陷(图 2)。使用 XPS 对薄膜的成分进行分析,经过退火后未发现金属 Pt 的谱峰,且 Pt 4f 特征峰与 PtSi 标准峰位相吻合,说明无残留的 Pt 和 PtSi 相。XPS 图谱见图 3。实验测量样品的最低势垒高度为 0.17 eV,可望在实现 PtSi 红外探测器的长波扩展方面有所突破。

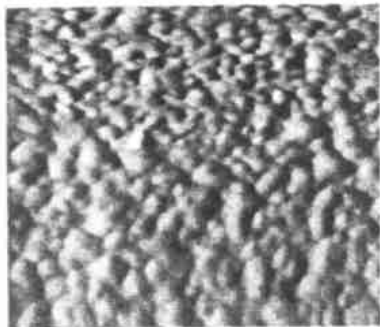


图 2 PtSi 样品表面的 AFM 图 1 000 nm ×1 000 nm
Fig. 2 AFM micrograph of sample surface of PtSi film
on oriented silicon substrate

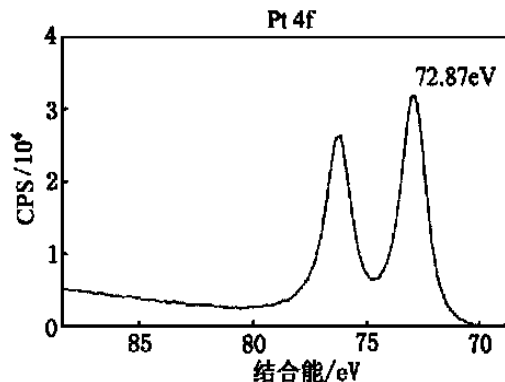


图 3 PtSi/Si 样品的 Pt 芯能级 XPS 图谱
Fig. 3 XPS spectrum of Pt 4f core line in PtSi/Si sample

这些结果说明,脉冲激光沉积技术在制备纳米级半导体薄膜方面的可行性和巨大潜力,进一步的工作正在深入展开。

5 结束语

脉冲激光制膜的物理原理、技术特点和近年来在多种薄膜制备中的成功应用表明,脉冲激光制膜是极有发展潜力的一项新技术。伴随着脉冲激光沉积及新兴的激光分子束外延技术的完善,脉冲激光制膜将会在高质量的纳米半导体薄膜、超晶格和新型人工设计薄膜的研究方面得到进一步的发展,进而提高薄膜应用水平,促进材料科学和凝聚态物理学研究的发展。

参考文献

- 1 Narayan J, Tiwari P, Chen X et al. Epitaxial growth of TiN films on (100) silicon substrates by laser physical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1992;61:1 290
- 2 Vispute R D, Talyansky V, Sharma R P et al. Growth of epitaxial GaN films by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1997;71(1):102
- 3 Horwitz J S, Chrisey D B, Stroud R M et al. Pulsed laser deposition as a materials research tool. *Applied Surface Science*, 1998;127 ~ 129:507
- 4 Chowdhury R, Chen X, Narayan J. Pulsed laser deposition of epitaxial Si/ TiN/ Si (100) heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 1994;64(10):1 236
- 5 李美亚,王忠烈,林揆训,熊光成,范守善. 脉冲激光制膜新技术及其在功能薄膜研究中的应用. *功能材料*, 1998; 29(2):133

(下转第 48 页)

(1)用乙炔气作为燃气的爆炸喷涂工艺采用大气体流量工艺制度可以制备致密均匀、高结合力、高硬度及低残余应力的 Al_2O_3 陶瓷涂层,最佳气体流量参数为:氧气 100 L/min,乙炔 43 L/min,氮气 13 L/min。

(2) Al_2O_3 陶瓷涂层表面主要由 γ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 所组成,而原料粉末为 α - Al_2O_3 ,这是因为在爆炸喷涂过程中存在着高温相变。

(3)爆炸喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层可用于耐磨耐热涂层。

参考文献

- 1 杨遇春.热喷涂工艺的现状和发展趋向.材料导报,1992;25(2):6~14
- 2 陈文威.金属表面涂层技术及应用,北京:人民交通出版社,1996:155
- 3 Smith R W,Novak R. Advances and applications in U. S.

thermal spray technology I. technology and materials. Powder Metallurgy International,1991;23(3):147

4 Parker D W, Kutner G L. HVOF spray technology-poised for growth[J]. Advanced Materials and Processes, 1991;139(4):68~70

5 黄宁康,张效忠.爆炸喷涂 Co-Cr-W 合金层经电子束熔化基体自冷凝后的微观分析.机械工程材料,1990;80(5):36~39

6 谢光荣,潘振鹏,卢国辉.第聂泊—型爆炸喷涂设备技术与性能的研究.机械开发,1997;107(3):47~49

7 韦富水,蒋伯平,汪行,李俊岳.粉热喷涂技术,北京:机械工业出版社,1986:27

8 McPherson R. On the formation of thermally sprayed alumina coatings[J]. J. Mater. Sci.,1980;(15):3141~3149

9 Wilms V, Herman H. Plasma spraying of Al_2O_3 and Y_2O_3 [J]. Thin Solid Films,1976;(39):251

10 蓬井淳[日].喷镀技术(中译本)[M],北京:国防工业出版社,1978:174

(上接第4页)

6 魏柯 B, 麦捷夫 C M 著,吴国安,邓存熙译.激光工艺与微电子技术.长沙:国防工业出版社,1997:368~372

7 陈学康.大功率脉冲激光纳米薄膜制备技术.真空科学与技术(Vacuum Science and Technology),1995;15(2):86

8 Shibata Yoshihiko, Kaya Kiyoshi, Akashi Kageyasu et al. Epitaxial growth and surface acoustic wave properties of lithium niobate films growth by pulsed laser deposition. J. Appl. Phys., 1995;77(4):1498

9 Tantigate C, Lee T, Safari A. Processing and properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 thin films by pulsed laser deposition. Appl. Phys. Lett., 1995;66(13):1611

10 Hontsu S, Ishii J, Tabata H et al. Formation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{BaTiO}_3$ multistructures by pulsed laser deposition for high-temperature superconducting device applications. Appl. Phys. Lett., 1995;67(4):554

11 Aruta C, Balestrino G, Desfeux R et al. Pulsed laser deposition of $\text{SrCu}_2/\text{CaCu}_2$ superlattices. Appl. Phys. Lett., 1996;68(7):926

12 Dai Fu Cui, Hui Sheng Wang, Zheng Hao Chen et al. Crystallographic and microstructural studies of BaTiO_3 thin films grown on SrTiO_3 by laser molecular beam epitaxy. J. Vac. Sci. Technol., 1997;A15(2):275

13 李美成,杨建平,王菁等.脉冲激光薄膜制备技术.真空与低温(Vacuum and Cryogenics),2000;6(2):63~70

14 杨国桢,吕惠宾,陈正豪等.激光分子束外延和关键技术研究.中国科学(A辑),1998;28(3):261

15 陈正豪.激光分子束外延——一种研制薄膜的先进方法.物理,1995;24(12):720

16 Kavanagh K L, Reuter M C, Tromp R M. High-temperature epitaxy of PtSi/Si(001). Journal of Crystal Growth, 1997;173:393

17 Domashevskaya E P, Yurakov Yu A, Kashkarov V M. Silicide formation in thin film Pt-Si(111) structure by USXES data. Thin Solid Films, 1997;298:135

18 Lin T L, Park J S, Gunapala S D et al. 7- μm -cutoff PtSi infrared detector for high sensitivity MWIR applications. IEEE. Electron. Device Letters, 1995;16(3):94

19 Meicheng Li, Xuekang Chen, Jing Wang, Jianping Yang, Zhanxu Lei, Gan Wu, Liancheng Zhao. Formation of continuous nanometer PtSi thin film on Si by pulsed laser deposition (PLD). In: Millunchick J M, Barabasi A L, Jones E D, Modine N ed. Morphological and compositional evolution of heteroepitaxial semiconductor thin films, 2000 MRS Spring Meeting, San Francisco, California, U. S. A., 2000