

磁场辅助激光沉积类金刚石膜初探

程 勇, 陆益敏*, 黄国俊, 米朝伟, 黎 伟, 田方涛, 王 赛

(陆军工程大学 光电技术研究所, 湖北 武汉 430075)

摘 要: 提出了磁场辅助激光沉积类金刚石(DLC)膜技术,在硅基底附近添加磁力线向基底收拢的磁场,用以迫使侧向飞行的离子向基底靠拢并参与成膜。由于离子向基底的集中,使其在膜层中含量大幅上升,间接地减少了大颗粒的比例,因此,与无磁场条件下制备的 DLC 膜相比,引入磁场不仅提高了 DLC 膜的沉积速率,而且提高了其机械硬度;更重要的是,间接地证明了激光对靶材离化的高效性,为脉冲激光沉积(PLD)结合磁过滤技术提供了可行性的依据。

关键词: 磁场辅助脉冲激光沉积; 类金刚石膜; 纳米硬度; 厚度分布

中图分类号: TN304.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.1117002

Pre-research on the diamond-like carbon film prepared by magnet-assistant pulsed laser deposition

Cheng Yong, Lu Yimin*, Huang Guojun, Mi Chaowei, Li Wei, Tian Fangtao, Wang Sai

(Opto-Electronics Institute, Army Engineering University, Wuhan 430075, China)

Abstract: The technology of magnet-assistant pulsed laser deposition was advanced. A magnetic field whose magnetic lines pointed to the substrate was fixed around the silicon substrate when the diamond-like carbon(DLC) film was prepared by pulsed laser deposition(PLD), so that the ions those flied outside of the substrate were drove to fly to the substrate potentially and participate in the course of filming. The concentration of the ions increased based on the centralization of the ions, and the content of the non-electriferous granule reduced indirectly. Compared with the DLC film prepared without magnetic field, not only the deposition velocity of the DLC film prepared under magnetic field increased sharply, but also the mechanical hardness improved. Of the most importance, this research testified to the high efficiency of the ionization by the laser to the target, offering the base of the feasibility to the combinability between the technologies of the PLD and filtration by magnetic field.

Key words: magnet-assistant pulsed laser deposition; diamond-like carbon film; nano-hardness; thickness distributing

收稿日期:2019-07-06; 修订日期:2019-08-05

基金项目:军内科研项目(012016017000B12503)

作者简介:程勇(1961-),男,教授,所长,博士,主要从事激光技术及其应用方面的研究。Email: gdyjs@263.net

通讯作者:陆益敏(1981-),男,讲师,博士,主要从事脉冲激光沉积功能薄膜方面的研究。Email: luyimin_zy@163.com

0 引言

类金刚石 (Diamond-like carbon, DLC) 膜是一种富含 sp³ 键的非晶亚稳态碳^[1], 具有硬度高、耐磨与耐腐蚀性能强、宽光谱透过等优势, 在摩擦学、力学、电学、光学等领域具有极为广泛的应用潜力^[2]。与其他沉积方法相比, 脉冲激光沉积 (Pulsed laser deposition, PLD) 技术制备的无氢 DLC 膜具有更高的硬度和化学稳定性; 激光产生的等离子体具有粒子动能高的优点, 但粒子成分复杂, 包含了带电的多价离子与电子、中性的原子、原子团簇甚至大颗粒^[3]。成分复杂的粒子无差别地凝结于基底形成薄膜, 势必影响薄膜性能的提高。鉴于此, 笔者所在课题组^[3-4]提出了 PLD 引入磁过滤技术, 即利用磁场对运动的带电离子形成洛伦兹力, 迫使其沿磁力线运动, 通过结构弯曲达到滤除后者的目的 (不带电粒子仍然做直线运动)。磁过滤技术目前在真空电弧沉积法中应用非常成熟、优势明显, 但使用前提是电弧阴极 (即靶材) 必须能够导电; 而激光理论上可以沉积任何材料 (透光材料须打毛后使用)。

国际上报道了一些利用磁场引导激光等离子体的研究。Fernandez 等^[5]利用磁场引导离子大角度偏转, 以达到滤除 Cu 膜中大颗粒的目的; Kawasaki 等^[6]利用磁场引导离子小角度偏转, 使得 SiC 膜表面大颗粒密度从未加载磁场时的 $7.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 降至 $0.67 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 降低了 1 个数量级。国内有与此类实验类似的专利^[7-8], 但没有相关实验结果的测试分析研究。

基底背面安装矩形永磁体后, 在激光等离子体飞行路径上 (即基底与靶材之间) 形成磁场, 约束侧向飞行、落于基底外的离子向基底靠拢、冷凝成膜。与无磁场条件相比, 磁场条件下制备的 DLC 膜厚度分布显现出明显变化, 说明参与成膜的离子含量高; 同时, DLC 膜的沉积速率和机械硬度均得到提高。

1 实验原理与方法

在磁场 \mathbf{B} (矢量) 中, 运动速度 \mathbf{V} (矢量) 的带电离子任意时刻受到洛伦兹力 \mathbf{F} (矢量), 即

$$\mathbf{F} = q\mathbf{B} \times \mathbf{V} \quad (1)$$

式中: q 为离子带电量 (标量)。

由叉乘定理可知, \mathbf{F} 必垂直于磁力线切线方向, 该量使得离子进行圆周运动, 同时, 平行于磁力线切线方向的运动速度分量又会使离子继续前进, 因此, 离子总体上做螺旋前进运动; 很显然, 离子前进的方向就是磁力线的切线方向 (不均匀磁场中, 该方向是变化的)。即, 如果能够提供具有合适矢量 \mathbf{B} 来适应速度矢量 \mathbf{V} 的磁场分布, 那么就有可能通过磁力线的指向将离子引导至指定位置。

实验设置如图 1 所示, 尺寸为 $60 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的钕铁硼永磁体 (Magnet) 沿充磁方向对称紧贴基底背面, 并与基底同轴、同步自转, 形成一个磁力线向基底收拢 (指向) 形式的磁场; 根据 TD8620 数字特斯拉计的测量, 永磁体表面场强最大为 178 mT、最小 53 mT, 随着距离的增大, 磁场强度迅速降低, 在距永磁体表面 50 mm 以外, 其磁场强度几乎为零, 永磁体长边方向过中心截面的强度分布如图 2 所示。基底 (Substrate) 为直径 25 mm 的单晶本征硅, 靶材 (Target) 为直径 60 mm 的高定向热解石墨, 两者平行相距 60 mm; 聚焦激光 (Laser) 烧蚀靶材形成的等离子体 (Plasma) 与基底自转轴 (Axis) 距离 10 mm, 以保证无磁场时能够获得较均匀的膜层^[9]; 沉积源为波长 248 nm 的准分子 KrF 激光器, 脉冲宽度约 25 ns, 重复频率 50 Hz; 采用前期优化^[10]的脉冲能量 400 mJ, 聚焦后能量密度约为 7.2 J/cm^2 ; 真空沉积腔内的气压稳定在约 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 这样的气压虽然对有些材料 (如发光材料、微电子材料) 显得过高 (氮氧残留影响大), 但对于 DLC 保护膜来说是足够的^[11]。

在未安装磁铁和安装磁铁的情况下, 发射 20 000 个激光脉冲制备 DLC 膜, 分别记为 N-DLC (Normal-DLC) 和 M-DLC (Magnet-DLC) 膜。

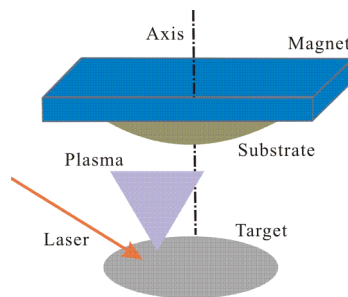


图 1 实验设置示意图

Fig.1 Sketch map of experiment set

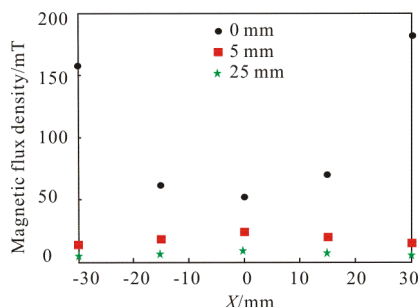


图 2 永磁体的磁场分布

Fig.2 Magnetic distributing of the magnet

2 测试结果与讨论

2.1 表面干涉条纹

为了直观表现两者在厚度分布上的差别,采用准直氦氖激光($\lambda=632.8\text{ nm}$)对其照射(近似正入射),并采集其表面干涉图,如图 3 所示。图中两条正交的黑线为接收屏上的标尺。

由图 3 可以看出,无磁场制备的 N-DLC 膜无干涉条纹,说明膜层厚度均匀,根据前期同等条件的实验测试结果,基底直径 20 mm 范围内的厚度约为 100 nm。而磁场条件下制备的 M-DLC 膜具有非常明显的干涉条纹,表明膜厚分布不均匀;由于矩形永磁体与基底同步自转,即磁场分布相对于基底是静止的,所以其厚度分布呈现椭圆形,且长轴与永磁体的长边方向平行。

由等厚条纹干涉的基本知识可知,干涉条纹中相邻亮、暗环之间的光学厚度差(即光程差)严格为 $1/4\lambda$,或者相邻亮环(或暗环)之间的光学厚度差严格为 $1/2\lambda$,光学厚度差除以膜层折射率(DLC 估算为

$n \approx 2.7@632.8\text{ nm}$)即为膜层厚度差。由于中心亮斑($x=0\text{ mm}$)不一定是极值,因此不能作为光学厚度差或膜层厚度差的判断依据。由图 3(b)可知,第一暗环($x=0.6\text{ mm}$)与第二暗环($x=2.3\text{ mm}$)在条纹短轴方向上的间距约 1.7 mm,厚度差为 117.2 nm;第二暗环与第三暗环($x=6.4\text{ mm}$)在条纹短轴方向上的间距约 4.1 mm,厚度差亦为 117.2 nm。综合来看,在椭圆条纹的短轴方向上,距离 5.8 mm 的两个位置厚度差达到 234.4 nm,该差值已经超过 N-DLC 膜厚度的 2 倍。

尽管离子参数(如磁场强度、离子飞行动能、与磁力线切线的偏离角度等)不同,但由于洛伦兹力的缘故,离子总体上顺着磁力线方向螺旋前进(离子参数决定了螺旋的运动半径和前进的速度),即受到了磁场约束。对于实验所置永磁体,其磁力线向基底收拢(N或S极不重要,仅仅决定离子螺旋的方向而已),因此,除了原本就会飞向基底的粒子(包括离子和其他不带电的粒子),原本发射角度较大、不能飞向基底的离子,也有可能因为受到磁力线约束而飞向基底、参与成膜。于是,原有的粒子空间分布被破坏了,使得膜层厚度分布不再像无磁场时那样均匀;同时,由于更多的离子参与到成膜中,所以提高了脉冲激光沉积速率。

2.2 光学常数与膜厚分布

为了定量考察 DLC 膜厚分布,采用美国 J. A. Woollam 公司的 VASE 椭偏仪测试两个样品,并利用 GenOsc 模型拟合。由于 N-DLC 膜比较均匀,随机选择测量点;而 M-DLC 膜上测量两点,分别为: M-DLC-1 指 M-DLC 膜椭圆条纹的中心亮斑位置($x=0\text{ mm}$); M-DLC-2 指 M-DLC 膜色环短轴方向上第三暗环位置($x=6.4\text{ mm}$)。拟合结果如表 1 所示。

由椭偏测试结果可知,加载磁场后制备的 DLC 膜折射率有所上升,而消光系数整体上降低。相对于无磁场条件下制备的 DLC 膜,由于参与成膜的离子比例增大,使得膜层更加致密,导致折射率增大;同时,大颗粒的比例相对下降,其对入射光的吸收效应降低,从而使得消光系数变小,即提高了膜层的光学性能。

按前文分析和椭偏拟合结果,干涉条纹短轴方向上的第一暗环($x=0.6\text{ mm}$)和第二暗环($x=2.3\text{ mm}$)

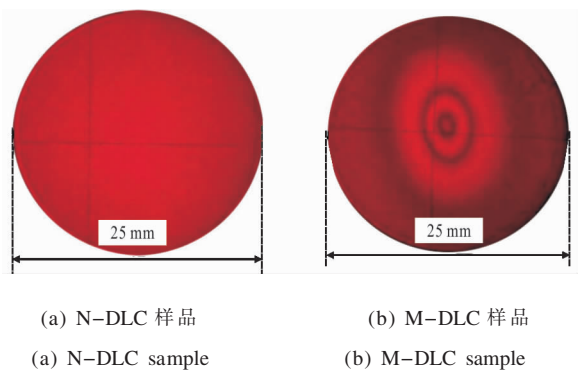


图 3 两种 DLC 膜表面干涉条纹

Fig.3 Interference fringe of two DLC films

表 1 样品的椭偏测试结果

Tab.1 Results of ellipsometry tests

Samples	N-DLC	M-DLC-1	M-DLC-2
Thickness/nm	115.2	408.6	142.1
Refractive index@1 μm	2.593	2.624	2.608
Extinction coefficient@1 μm	0.008 5	0.006 2	0.007 6
MSE(Mean square error)	7.06	10.18	8.33

处膜约为(142.1+117.2=)259.3 nm 和(142.1+234.4=)376.5 nm,样品 M-DLC 膜厚分布如图 4 所示。

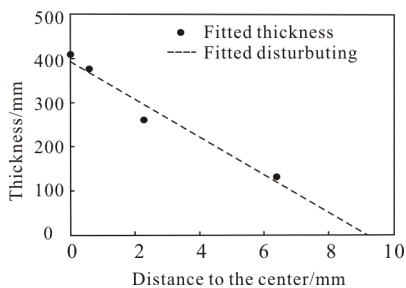


图 4 M-DLC 膜的厚度分布拟合

Fig.4 Fitted thickness distributing of the M-DLC film

同样是 20 000 个脉冲,磁场条件下制备的 DLC 膜厚度落差与无磁场时的差别极大,说明磁场对离子影响很大。即,激光等离子体中所含离子的份额很大,这为利用磁场过滤激光等离子体提供了定性分析方面的支撑;对于激光等离子体离化率的定量测试分析,还有待于采用更专业的实时测量仪器开展进一步研究。

2.3 纳米硬度

利用 Berkovich B-R92 型纳米压痕仪测试样品的纳米硬度;测试时,金刚石针头在逐渐增大的垂直力作用下,不断深入膜层,并记录“加载力(Normal force)-压入深度(Penetration depth)”曲线,简称为 L-P 曲线。N-DLC 膜(随机选择测量点)和 M-DLC-1、M-DLC-2 的 L-P 曲线如图 5 所示。

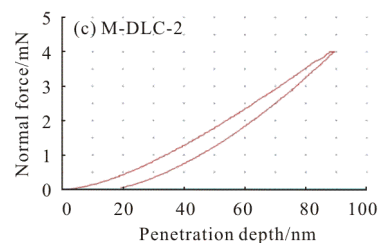
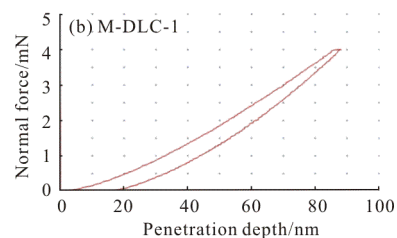
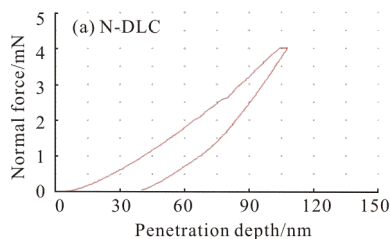


图 5 DLC 膜的纳米压痕 L-P 曲线

Fig.5 L-P curves of the nano-indentation for the DLC films

测试设定相同的最大加载力(4 mN),当加载力达到最大时,压入的深度越小,说明膜层硬度越高。由图 5(a)可知,无磁场条件下制备的 N-DLC 膜最大压入深度约为 107.5 nm;而图 5(b)和图 5(c)显示的磁场条件下制备的 M-DLC-1 和 M-DLC-2 的最大压入深度分别约为 88.3 nm 和 89.7 nm,均小于前者。即,磁场条件下制备的 DLC 膜硬度高于无磁场条件的 DLC 膜;根据参数换算,可以计算得到 N-DLC、M-DLC-1 和 M-DLC-2 膜的纳米硬度分别大约为 47.3、54.8、51.6 GPa。

如前文所述原因,在磁场约束下,更多的离子参与成膜中,因此大颗粒的组分相对下降,使得 M-DLC 膜的密度有所增大,从而提高了膜层的有效折射率,椭偏拟合结果也体现了这一点;同时密度的增大有助于膜层内部局部压力的增大,从而促进了 sp³ 键含量的提高,因此降低了膜层的吸收、提高了硬度。当然,M-DLC 膜所测硬度的提高,还有另一个非主要因素,即 M-DLC 膜厚大于 N-DLC 膜厚,因此,前者对形变的支撑力略高于后者。

3 结论

脉冲激光沉积技术中引入磁场,使得 DLC 膜制备工艺得到改进;首先,由于磁场对离子的约束作用,参与成膜的离子数量增加,提高了 DLC 膜的沉积速率,增强了脉冲激光沉积的效率;其次,降低了

膜层中大颗粒的比例,使得膜层致密度提高,局部压力促使形成更多的 sp³ 键,进一步提高了其光学性能和机械硬度;最重要的是,间接证明了激光对靶材离化的高效性,为脉冲激光沉积技术结合磁过滤技术提供了可行性的依据。

参考文献:

- [1] Liu Lei, Wang Tao, Huang Jinglin, et al. Diamond-like carbon thin films with high density and low internal stress deposited by coupling DC/RF magnetron sputtering [J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 70(1): 151-158.
- [2] Xue Qunji, Wang Liping. Thin Film Materials of Carbon-base DLC[M]. Beijing: Science Press, 2012. (in Chinese)
薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [3] Cheng Yong. Technology of Diamond-like Carbon Film Prepared by Pulsed Laser Deposition [M]. Beijing: Science Press, 2017. (in Chinese)
程勇. 脉冲激光沉积类金刚石膜技术[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [4] Cheng Yong, Lu Yimin, Guo Yanlong, et al. Development of function films prepared by pulsed laser deposition technology [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(12): 120003. (in Chinese)
程勇, 陆益敏, 郭延龙, 等. 脉冲激光沉积功能薄膜的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(12): 120003.
- [5] de Julian Fernandez C, Vassent J L, Givord D. Thin film deposition by magnetic field-assisted pulsed laser assembly [J]. *Applied Surface Science*, 1999, 138-139: 150-154.
- [6] Hiroharu Kawasaki, Kazuya D, Satoshi Hiraishi, et al. Effects of cross-magnetic field on thin film preparation by pulsed Nd:YAG laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 374: 278-281.
- [7] 戴建明, 张科军, 邹建, 等. 强磁场辅助脉冲激光沉积系统: 中国, ZL201410033519[P]. 2014-05-07.
- [8] 宁廷银, 周岳亮, 赵嵩卿, 等. 一种具有可控磁场的脉冲激光沉积制膜系统: 中国, ZL200610001808.7[P]. 2006-07-20.
- [9] Lu Yimin, Huang Guojun, Guo Yanlong, et al. Improved design and experiment for preparing uniform optical DLC film by large area PLD [J]. *Acta Armamentarii*, 2017, 38(3): 555-560. (in Chinese)
陆益敏, 黄国俊, 郭延龙, 等. 激光沉积大面积均匀类金刚石膜的设计改进及实验[J]. 兵工学报, 2017, 38(3): 555-560.
- [10] Wan Qiang, Lu Yimin, Mi Chaowei, et al. Research on anti-reflective and protective diamond-like carbon film deposited by 248 nm nanosecond laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(9): 093101. (in Chinese)
万强, 陆益敏, 米朝伟, 等. 248nm 纳秒激光沉积类金刚石增透保护膜的工艺研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(9): 093101.
- [11] Neeraj Dwivedi, Sushil Kumar, Hitendra K Malik. Strange hardness characteristic of hydrogenated diamond-like carbon thin film by plasma enhanced chemical vapor deposition process[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 011917.