

脉冲激光沉积 (PLD) 技术及其应用研究

高国棉^{1,2}, 陈长乐¹, 王永仓^{1,2}, 陈钊¹, 李谭¹

(1. 西北工业大学理学院, 陕西西安 710072; 2. 空军工程大学理学院, 陕西西安 710051)

摘要: 综述了脉冲激光沉积 (PLD) 薄膜技术的原理、特点, 着重分析了脉冲激光沉积技术的研究现状和在功能薄膜制备中的应用前景。大量研究表明, 脉冲激光沉积技术是目前最好的制备薄膜方法之一。

关键词: PLD; 薄膜制备; 应用

中图分类号: TN249 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2005)03-0077-05

第一台激光器的问世, 开启了激光与物质相互作用的全新领域。人们发现当用激光照射固体材料时, 有电子、离子和中性原子从固体表面“跑”出来, 并在其附近形成一个发光的等离子区^[1], 其温度估计在几千到一万度之间, 随后有人想到, 若能使这些粒子在衬底上凝结, 就可得到薄膜, 这就是激光镀膜的概念。1965年, Smith 等人第一次尝试用激光制备了光学薄膜, 但经分析发现, 用这种方法类似于电子束打靶蒸发镀膜, 未显示出很大的优势, 所以一直不为人们所重视。直到 1987 年, 美国 Bell 实验室首次成功地利用短波长脉冲准分子激光制备了高质量的钇钡铜氧 (YBCO) 超导薄膜^[2], 脉冲激光沉积 (Pulsed laser deposition, 简称 PLD) 技术才成为一种重要的制膜技术得到了国际上许多科研工作者的高度重视。经过实验人们发现, PLD 技术在超导体、铁电体、金刚石或类金刚石等以及有机物薄膜^[3-4] 的制备上显示了一定的优势和潜力。

1 PLD 的原理及特点

1.1 PLD 原理

PLD 是将脉冲激光器所产生的高功率脉冲激光聚焦于靶材表面, 使其表面产生高温及烧蚀, 并进一步产生高温高压等离子体 ($T > 10^4$ K), 等离子体定向局域膨胀在基片上沉积成膜^[5]。

典型的 PLD 工艺主要由激光器、真空室和检测装置等组成。PLD 通常分为 3 个阶段:

1) 激光与靶材相互作用产生等离子体。

激光束聚焦在靶材表面, 在足够高的能量密度和短的脉冲时间内, 靶材吸收激光能量并使光斑处的温度迅速升高至靶材的蒸发温度以上而产生高温及烧蚀, 靶材汽化蒸发, 有正离子、电子和中性原子从靶的表面逸出。这些被蒸发出来的物质又反过来继续和激光相互作用, 其温度进一步提高, 形成区域化的高温高密度的等离子体, 等离子体通过逆韧致吸收机制吸收光能而被加热到 10^4 K 以上, 表现为一个具有致密核心的明亮的等离子体火焰。

2) 等离子体在空间的输运 (包括激光作用时的等温膨胀和激光结束后的绝热膨胀)。

等离子体火焰形成后, 其与激光束继续作用, 进一步电离, 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, 使其沿该方向向外作等温 (激光作用时) 和绝热 (激光终止后) 膨胀, 此时, 电荷云的非均匀分布形成相当强的加速电场。在这些极端条件下, 高速膨胀过程发生在数十纳秒瞬间, 具有

收稿日期: 2004-09-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50331040, 60171043); 陕西省自然科学基金资助项目 (2001C21); 西北工业大学博士论文创新基金资助项目 (200242)

作者简介: 高国棉 (1973-) 女, 陕西华县人, 讲师, 博士生, 主要从事激光制备薄膜材料研究;
陈长乐 (1947-) 男, 陕西宝鸡人, 教授, 博士生导师, 主要从事 CMR 薄膜材料研究;
王永仓 (1958-) 男, 陕西宝鸡人, 教授, 主要从事激光制备 CMR 薄膜材料研究。

微爆炸性质和沿法线方向发射的轴向约束性,形成了一个沿法线方向向外的细长的等离子体羽辉,其空间分布形状可用高次余弦规律 $\cos^n \theta$ 来描述, θ 为相对于靶面法线的夹角, n 的典型值为 5 ~ 10,并随靶材而异。

3) 等离子体在基片上成核、长大形成薄膜。

激光等离子体中的高能粒子轰击基片表面,使其产生不同程度的辐射式损伤,其中之一就是原子溅射。入射粒子流和溅射原子之间形成了热化区,一旦粒子的凝聚速率大于溅射原子的飞溅速率,热化区就会消散,粒子在基片上生长出薄膜。

这里薄膜的形成与晶核的形成和长大密切相关。而晶核的形成和长大取决于很多因素,诸如等离子体的密度、温度、离化度、凝聚态物质的成分、基片温度等等。其中基片温度 T 和晶核的超饱和度 D_s 是这一生长机制的两个主要热力学参数。它们之间的关系为 $D_s = kT \ln(R/R_c)$, 式中: k 是玻尔兹曼常数; R 是瞬时沉积率; R_c 是温度为 T 时的平衡值。核的形成取决于基片、凝聚物和溅射逆流三者之间的界面能。临界核的大小取决于瞬时沉积率和基片温度。对于较大的晶核而言,它们具有一定的饱和度,在基片的表面形成孤立的岛状颗粒,这些颗粒随后长大。随着晶核超饱和度的增加,临界核开始缩小,直到高度接近原子的直径,此时薄膜的形态是二维的层状分布。

1.2 PLD 技术的特点^[6-8]

①在合适的条件下可“化学计量的”沉积和靶成分一致的薄膜,甚至含有易挥发元素的多元化合物薄膜;②可蒸发金属、半导体、陶瓷等各种无机材料,最近又向有机薄膜的制备方向发展;③灵活的换靶装置,便于实现多层膜及超晶格的、薄膜的生长;④沉积温度低,可以在室温下原位生长取向一致的外延单晶膜;⑤使用范围广,沉积速率高(可达 10 - 20 nm/min)。

目前,人们正在探讨其对更多新材料的适用性。

2 PLD 技术的研究现状

2.1 PLD 沉积薄膜机理的研究

PLD 发展较慢的主要原因是因为它不仅要考虑激光与靶材的相互作用,还要考虑此作用的产物在空间的输运和在基片上的沉积,并且每个过程之间还存在复杂的相互影响,因此,用完整的数学模型描述整个物理过程是极其困难的。怎样预测或推断液滴的产生,膜的均匀性、膜的结晶状态和沉积速率等,仍然是一个有待解决的问题。近年来,这方面的研究已经得到了一些成果:

1) 激光与靶材的相互作用。

激光与靶材的相互作用过程对所沉积薄膜的成分、组织结构和均匀性的影响至关重要,因而引起了科学家的极大兴趣。Roger Kelly 和 Antonio Miotello 总结了激光照射靶产生喷溅行为的微爆炸机制,并用数学公式和物理模型做了简单的描述^[9]。对激光照射后靶材表面形貌的研究在一定程度上说明了这种描述的合理性,这种喷溅行为正是沉积过程中液滴产生的直接原因。1999年,意大利的 S. Amoruso 以 Nd:YAG ($\lambda = 355$ nm) 激光照射 99.999% 的纯 Al 靶材^[10],通过对等离子体在空间的飞行时间 TOF (time-of-flight) 的直接观测,经过分析给出了激光作用后粒子的动能和数量与激光功率之间的定性关系,这使得在激光功率与沉积速率之间建立确定的函数关系成为可能。

2) 对激光激发的等离子体的研究。

薄膜的沉积过程实际上是等离子体中的粒子在基片上的着陆并堆积的过程。因此,对等离子体的能量、粒子飞行速度、等离子体的密度、激光对等离子体的进一步作用规律等的诊断与研究,成为近几年的研究热点。1992年 Wilk. S. C 就已预言在激光产生的高密度的等离子体区域存在着巨大的磁场,到 2002年 M. Tatarakis 通过实验证实了这一点^[11]。从而为通过附加磁场(或电场)改变等离子体羽辉的形状提供了理论基础。但由于激光照射靶产生等离子体是个瞬时的过程,因此在等离子体产生后,它会对后续的激光束产生强烈的吸收,并对等离子体的发展和膨胀过程起到促进作用,这些使得这个过程变得更加复杂。

德国的 M. Ozegowski^[12] 等通过利用不同波长的激光束进行了实验,发现短波长 ($\lambda = 308$ nm) 激光所激发的等离子体对长波长 ($\lambda = 1064$ nm) 激光是强吸收的。这个结论对于采用多束激光照射靶材,提高激光照射靶材后的粒子产率或所激发的等离子体云中粒子的离化率,都起着很重要的指导作用。

随着等离子体诊断技术的发展,对等离子体的运动规律和动力学、热力学过程的认识也在不断深入,这

对提高 PLD 沉积薄膜质量意义十分重大。

3) 等离子体在基片上沉积成膜。

PLD 沉积过程中产生的离子由于能量较高,与基片吸附后仍然有很强的活性,可以与环境气氛充分反应,较好的解决了溅射法沉积氧化物薄膜的局部缺氧问题。另一方面,沉积在基片上的粒子在一个较短的时间内在基片上的可移性仍很强,这有利于提高所沉积薄膜的厚度和成分的均匀性。但由于在不同的空间方向上等离子体羽辉中的粒子速率也不尽相同,因此粒子的能量和数量的分布也不均匀。这也是 PLD 难以沉积大面积均匀薄膜的一个主要的制约因素。研究表明,在不影响薄膜性质和均匀性的情况下,用 PLD 技术制备的薄膜的最大面积为 $5.08 \sim 7.62 \text{ cm}^2$ ^[9]。

2.2 PLD 技术中实验参数优化的研究

激光沉积薄膜的成功与否与入射激光的波长、能量密度、靶距、基片温度等工艺参数的合理选取有关,合理控制输运到基片表面的蒸气密度和温度、靶面的粒子发射率、粒子能量、气压及基片温度等是制备优质薄膜的关键。另外,靶材和基片晶格是否匹配,基片表面抛光、清洁程度均影响到膜和基片之间的结合力的强弱和薄膜表面的光滑度。采用合适的激光能量密度、靶距、基片旋转和能过滤慢速大质量粒子的斩波器等均可起到光滑表面的作用。华中科技大学激光技术实验室设计了激光圆形扫描和激光复合扫描沉积薄膜方式,使激光束可以按一定的轨迹旋转,旋转的激光束剥离靶材,其等离子体云再作用到以一定角速度旋转的基片上成膜,经过参数优化,已制得均匀性优于 98%,直径大于 50 mm 的大面积薄膜^[13]。

通过计算机仿真方法来优化实验参数也是近几年的研究热点。主要的方法有数值分析法和蒙特卡罗模拟方法。其中,蒙特卡罗模拟方法是由 Bird 在计算单一气体松弛问题时最先采用的^[14]。其实质是用适当数目的模拟分子代替大量的真实气体分子,用计算机模拟由于气体分子运动碰撞、而引起的动量和能量的输运、交换、产生的气动力和气动热的宏观物理过程,从而可以较数值分析法更真实的仿真实验的真实情况。Inina^[15-16]等把 Bird 的思想用在脉冲激光沉积薄膜过程中,详细考虑了原子沉积、扩散、成核、生长和扩散原子的再蒸发,及不同背景气体、不同气压对不同质量数的粒子的作用差异,对薄膜沉积速率等做了许多成功的估算。如模拟得出 25 Pa 的压强下质量数小(小于 27)的粒子、40 Pa 压强下质量数较大(60 左右)的粒子沉积均匀性可达到最好。

3 PLD 在功能薄膜材料中的应用

由于 PLD 技术的巨大优点,人们不断研究和探讨 PLD 法能够沉积的薄膜材料的种类。现在,以 PLD 为基础而衍生出来的薄膜制备方法几乎能够沉积现有的各种薄膜材料。目前,该技术在薄膜材料方面的研究主要集中在以下几个方面。

3.1 高 T_c 的超导薄膜

超导材料在电子学上有着巨大的应用前景。自从 1986 年出现高温超导以来,在世界范围内形成了研制高温超导的热潮。由于 PLD 技术在沉积高温超导薄膜中取得了巨大的成功,在促进高温超导研究的同时,也极大地推动了 PLD 技术的发展。目前,几种比较成熟的高温超导体是:YBCO、BSCCO 和 TBCCO 系列。这几种材料都属于成分复杂的氧化物,在所制备的薄膜中,各元素的组分比对薄膜的超导性能将产生很大的影响。而 PLD 技术在保持膜靶成分一致方面的特点使其倍受人们的重视。有些国家在 PLD 制备超导薄膜方面已经走在了前列,甚至已有了应用的报道^[9]。我国一直在开展高温超导材料的研究,中国科学院物理所等一直在做 YBCO 系列的工作^[7]。从事 BSCCO 系列超导带材研究的主要有清华大学、北京有色金属研究院、西北有色金属研究院和北京英纳超导技术有限公司。北京英纳超导技术有限公司现已生产出单线长度超过 1 000 m,单线可通过电流达 43 A 的铋系列带材^[18]。中科院物理所用 PLD 方法直接在织构银基带上沉积的 YBCO 超导薄膜,其临界电流值达 $(2 \sim 6) \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 0 T),达到国际先进水平^[19]。

3.2 金刚石和类金刚石薄膜

由于金刚石(类金刚石)薄膜在热学、力学、光学以及电子学方面的优良特性,作为保护薄膜和电子材料,应用很广而潜力很大。金刚石薄膜研究的总体趋势是作为功能器件研究。PLD 法制备类金刚石薄膜是 1985 年由 Nagel 等首次提出并报道的。1999 年, R. Diamant, E. Jimenez 等通过对激光激发等离子体进行发射光谱研究,分析了在不同波长激光照射下等离子体的状态,分析了 sp³ 和 sp² 键形成的影响因素,得出采

用短波激光和较低的基片温度可以提高 sp^3 键比率的结论^[20]。同年, Mamoru Yoshimoto 等首次尝试在纯氧气下用 PLD 法制备不含氢等杂质的金刚石(类金刚石)薄膜并取得了成功^[21]。近年来,在金刚石薄膜压阻效应方面也有一些研究,金刚石在热、力传感器等方面也有很大的应用前景。最近,又有关于非晶碳中掺入金属、氟(F)等的研究,这些物质的掺入会改变非晶碳膜的某些性质,掺入金属会使薄膜的硬度和摩擦系数变化,而 F 的掺入则对薄膜介电系数的改变起重要作用^[22]。2002 年,西安的刘晶儒等^[23]也做了类似的报道,发现飞秒脉冲沉积的碳膜 sp^3 键含量比纳秒脉冲沉积的高。这些研究极大地推动了 PLD 技术在制备金刚石(类金刚石)薄膜方面的进展。由于其能在较低的基片温度下获得高致密度、高导热率的金刚石薄膜,且不含氢等杂质成分,因此比 CVD 等其它制备技术更具有优势,可望得到广泛的应用。

3.3 巨磁电阻(CMR)薄膜

自从 1994 年在类钙钛矿结构的 La - Ca - Mn - O 结构中发现了巨磁电阻效应以来,对此材料的研究引发了国际上众多学者的强烈兴趣^[24],并在近几年取得了可观的进展。CMR 薄膜材料在磁头、光功率计、光探测器和光开关等器件方面有着很好的发展前景。但传统的制备方法(如磁控溅射法等)使得 CMR 薄膜材料的结晶度很差,而采用 PLD 技术属于非平衡成膜方法,该技术沉积生长薄膜所要求的基片温度低,可避免高温生长对基片材料热损伤而降低器件的性能,人们已开始用此法能够制备出质量好的 CMR 薄膜材料^[25]。我们已经用此法制备了 LCSMO 系列薄膜。

3.4 铁电、压电和光电薄膜

铁电薄膜在铁电记忆、压电、热释电和介电等集成器件中有十分重要的应用。特别是由于超导薄膜的发展,铁电/超导复合薄膜也随之发展起来。

用传统的溅射法、溶胶-凝胶法(Sol-Gel)以及有机化学气相沉积(MOCVD)等方法制备的压电材料薄膜都有很大的局限,如沉积速率低,基片处理温度高等,而且还必须采用特别制备的原材料。而采用 PLD 技术则可克服这些限制,沉积出高度 c 轴取向的 PZT 等材料薄膜^[26-27]。为了克服 PZT 薄膜在极性转换中容易疲劳的现象,1999 年, B. H. Pauk 等又利用 PLD 法成功制备了 BLT(Lanthanum-substituted bismuth titanate)薄膜,为 PLD 技术在薄膜制备方面的应用提供了一个基础^[29]。国内也开展了这方面的研究。四川压电与声光技术研究所利用激发物激光烧蚀法制备了几种铁电、压电材料薄膜,测试了薄膜的性能并获得了较好的结果。天津大学电子信息工程学院曾制备出具有较好压电性能的 $(\text{NaBi})_{0.5}\text{T}_2\text{O}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_7$ 二元系材料,并且将一定量的 $\text{Bi}_2\text{T}_2\text{O}_7$ 引入 NBT - $\text{N}_a\text{N}_b\text{O}_3$ 二元系列,研究此三元系列材料的性能^[28]。南京大学固体微结构物理国家重点实验室的刘治国教授一直在从事 PLD 制备铁电薄膜等的研究^[29]。

4 结束语

本文在对传统脉冲激光沉积薄膜技术的原理、现状等做简要介绍的基础上,详细介绍了它的研究动态和在功能薄膜材料中的应用。随着高功率脉冲激光技术和设备的发展,PLD 工艺参数的进一步优化,该技术将在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展,同时将成为被广泛采用和研究的制膜技术。

参考文献:

- [1] 邓联文, 江建军. 脉冲激光沉积技术在磁性薄膜制备中的应用[J]. 材料导报, 2003, 17(2): 66-68.
- [2] Dijkssmp D, Venkatesan T, Wu X D. Preparation of Y - Ba - Cu Oxide Superconductor Thin Films Using Pulsed Laser Evaporation From High Tc Bulk Material[J]. App. Phys. Lett., 1987, 51(8): 619-621.
- [3] Yong - Tae Shin, Seung - Woo Shin. Pulsed Laser Deposition of a Thin Conjugated - Polymer Film[J]. Thin Solid Films, 2000, 360: 13-16.
- [4] Xin Ju Yang, Yong Xin Tang. Pulsed Laser Deposition of Aluminum Tris - 8 - Hydroxyquinoline Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2000, 358: 187-190.
- [5] Singh R K, Narayan J. Pulsed - Laser Evaporation Technique for Deposition of Thin Films: Physics and Theoretical Model[J]. J. Phys. Rev. B, 1990, 41(13): 8843-8859.
- [6] 郑启光. 激光先进制造技术[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2001.

- [7] 吴自勤,王 兵. 薄膜生长[M]. 北京:科技出版社,2001.
- [8] 丘军林,程祖海. 工业激光技术[M]. 武汉:华中科技大学出版社,2001.
- [9] Chrisey D B, Hubler G K. Pulsed Laser Deposition of Thin Films[M]. New York:Wiley,1994.
- [10] Amoruso S. Modeling of Laser Produced Plasma and Time - of - Flight Experiments in UV Laser Ablation of Aluminum Targets [J]. App. Surf. Sci. ,1999,139:292 - 298.
- [11] Tatarakis M, Watts I. Laser technology - Measuring Huge Magnetic Fields[J]. Nature,2002,415:280 - 282.
- [12] Ozegowskis M, Metev S, Sepold G. Influence of Laser Parameters on the Formation of Ablative Plasma Fluxes and the Properties of Deposited Thin Films[J]. App. Surf. Sci. ,1998,129:614 - 619.
- [13] Wang Y Q, Huang X T, Wu Ch, et al. Large - Area Thin Film Preparation by a Hybrid Scanning Laser Ablation [J]. SPIE, 1999,3862:493 - 497.
- [14] Bird G, Molecular Gas dynamic[M]. Clarendon;Oxford,1976.
- [15] Itina E, Tokarev V N, Marine W. Monte Carlo Simulation Study of the Effects of Nonequilibrium Chemical Reactions During Pulsed Laser Deposition[J]. J Chem. Phys. ,1997,106 (21) :8905 - 8912.
- [16] Itina E, Marine W, Autric M. Monte Carlo Simulation of Pulsed Laser Ablation From Two - Component Target Into Diluted Ambient Gas[J]. J A P,1997,82(7) :3536 - 3542.
- [17] 陈 凡,吕惠宾. 激光分子束外延制备高质量的 YBCO 超导薄膜[J]. 中国科学(A 辑),2001,31(5) :433 - 438.
- [18] 陈宏生. 高温超导线材及其强电应用研发与产业发展状况[J]. 新材料产业,2002,(1) :15 - 19.
- [19] Zhou Mei - ling. Highly Oriented YBCO Thin Films Deposited on Cold Rolling Silver Substrates and the Study on Recrystallization Textures in Silver[J]. Physica C,1997,287:567 - 568.
- [20] Diamant R, Jimenez E. Plasma Dynamics Inferred From Optical Emission Spectra, During Diamond - like Thin Film Pulsed Laser Deposition[J]. Diamond and Related Materials,1999,8(7) :1277 - 1284.
- [21] Diamant R, Jimenez E. Plasma Dynamics Inferred From Optical Emission Spectra, During Diamond - like Thin Film Pulsed Laser Deposition[J]. Diamond and Related Materials,1999,8(7) :1277 - 1284.
- [22] Rode A V, Luther Davies B. Ultrafast Ablation With High - Pulse - Rate Lasers. Part II: Experiments on Laser Deposition of Amorphous Carbon Films[J]. J A P,1999,85(8) :4222 - 4230.
- [23] 刘晶儒,白 婷,姚东升. 脉冲准分子激光沉积薄膜的实验研究[J]. 强激光与粒子束,2002,14(5) :646 - 650.
- [24] 王克锋,刘俊明. 稀土锰氧化物的低场磁电阻效应[J]. 物理学进展,2003,23(2) :192 - 210.
- [25] 王 莞,张鹏翔. LaCaMnO₃ 薄膜 LIV 信号的实验研究[J]. 云南大学学报,2002,24(6) :436 - 440.
- [26] 卢旭晨,李佑楚,韩 铠,等. 陶瓷薄膜的 Sol - Gel 法制备[J]. 中国陶瓷,1999,35(1) :1 - 4.
- [27] 顾豪爽,杨 光. 准分子激光沉积(Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ 铁电薄膜[J]. 湖北大学学报(自然科学版),2000,22(2) :150 - 153.
- [28] Park B H, Kang B S. Lanthanum - Substituted Bismuth Titanate for Use in Non - Volatile Memories [J]. Nature ,1999,401:682 - 684.
- [29] 马晋毅,谢道华. NBT - NaNbO₃ - BaTiO₃ 无铅压电材料的研究[J]. 压电与声光,2003,25(4) :303 - 307.
- [30] Liu X H, Liu Z G. Preparation and Characterization of Ferroelectric Sr Bi₂Ta₂O₉ Thin Films on Si Using Al₂O₃ Buffer Layers [J]. App. Phys. A,2001,73:331 - 333.

(编辑:田新华)

Review of Pulsed Laser Deposition Technology

GAO Guo - mian^{1,2}, CHEN Chang - le¹, WANG Yong - e.^{ang1,2}, CHEN Zhao¹, LI Tan¹

(1. Science School, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. The Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

Abstract: In this paper, the principle and the characteristics of pulsed laser deposition (PLD) technology is briefly introduced, the current research status of PLD and future application trend in the functional film are discussed in detail. The researches show that PLD is a new promising technique for growing thin films.

Key words : PLD ; film preparation ; application