

# 沉积时间对脉冲激光沉积类金刚石膜的影响

孙伟, 何立文, 仇冀宏, 罗乐, 蒋大鹏

(合肥工业大学电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要** 用脉冲激光沉积法制备类金刚石膜的实验中,保持其它实验参数不变,沉积时间分别取 15、20 min 和 25 min 来沉积类金刚石膜。用 Raman 光谱仪对薄膜的微观结构进行检测;用原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行检测。检测结果表明,在其它实验参数不变的条件下,沉积时间从 15 min 增加到 20 min 时,薄膜中石墨晶粒数量或体积减小, $sp^3/sp^2$  比值和薄膜密度明显增大,薄膜表面粗糙度显著降低。沉积时间从 20 min 增加到 25 min 时,薄膜中石墨晶粒数量或体积减小,但是  $sp^3/sp^2$  比值和薄膜密度都没有明显改变。

**关键词** 脉冲激光沉积法; 类金刚石膜; 沉积时间; 微观结构; 表面形貌

中图分类号: TN249

文献标识码: A

doi: 10.14128/j.cnki.al.20153506.704

## Influence of Deposition Time on Diamond-like Carbon Films Deposited by Pulsed Laser

Sun Wei, He Liwen, Qiu Jihong, Luo Le, Jiang Dapeng

(*Electronics and Applied Physics School, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China*)

**Abstract** When the Diamond-like carbon (DLC) films were deposited by the pulsed laser deposition, the deposition time took 15, 20 min and 25 min respectively and other experimental conditions were kept unchangeable. The microstructure of the film was detected by the visible Raman spectroscopy. The topography of the film was detected by the atomic force microscopy (AFM). The experimental result demonstrates when the deposition time increases from 15 min to 20 min, the size or number of graphitic crystallites in film would decrease, ratio of  $sp^3/sp^2$  and density in film would increase obviously, the roughness of film would reduce obviously. When the deposition time increases from 20 min to 25 min, the size or number of graphitic crystallites in film would decrease, but change of ratio of  $sp^3/sp^2$  and density would not be obvious.

**Key words** pulsed laser deposition; diamond like carbon film; deposition time; microstructure; topography

## 0 引言

类金刚石膜具有很高的硬度和化学稳定性、很小的摩擦系数、良好的红外光透过率和生物相容性<sup>[1-3]</sup>,被广泛用于人工心脏瓣膜、心血管支架和人造关节等人工移植物的表面改性以及红外光学元件的保护膜等<sup>[4-5]</sup>。脉冲激光沉积法制备类金刚石膜是用脉冲激光溅射石墨靶材,在靶材表面形成等离子体羽辉,当等离子体羽辉撞击到衬底表面时在衬底表面形成类金刚石膜。和其他薄膜制备技术相比,脉冲激光沉积法具有许多独特的优点,被广泛用于各种功能薄膜、梯度膜和多层膜的制备与研究<sup>[6-8]</sup>。由于类金刚石膜的物理化学特性和生物相

容性等都和薄膜的微观结构、 $sp^3/sp^2$  比值以及表面形貌有关<sup>[9]</sup>,因此了解和掌握在脉冲激光沉积法制备类金刚石膜的过程中各个工艺参数对薄膜微观结构、 $sp^3/sp^2$  比值以及表面形貌的影响规律,对于脉冲激光沉积法和类金刚石膜的研究与应用都具有重要意义。

## 1 实验内容与方法

实验采用 PLD-301 型脉冲激光沉积装置(日本)制备类金刚石薄膜,实验装置如图 1 所示,包括沉积腔、真空泵、波长  $\lambda=248$  nm 的 KrF 准分子激光器、光学透镜组以及控制台等。实验采用 Si(100)作衬底,用丙酮对 Si 衬底进行超声清洗

收稿日期:2015-03-03; 收到修改稿日期:2015-08-28

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(项目编号:1308085MF104)

作者简介:孙伟(1964—),男,工程师,主要从事激光技术与功能薄膜材料的研究。E-mail: sunweihfut@sina.com

10 min,再用去离子水超声清洗 2 min,用氮气(N<sub>2</sub>)吹干后放入沉积腔中的支架上。把纯度为 99.99% 的石墨圆片(直径 20 mm、厚 2 mm)放入沉积腔中靶的支架上,并把石墨靶和 Si 衬底之间的距离取 2.50 cm。用真空泵对沉积腔抽真空到 10<sup>-5</sup> Pa。根据前期的实验结果,把激光的脉冲能量调到 150 mJ,输出频率调到 5 Hz,Si 衬底的温度保持室温,分别用激光照射石墨靶 15、20 min 和 25 min 来沉积类金刚石薄膜。沉积结束后将样品从沉积腔中取出,用 LABRAM-HR 型 Raman 光谱仪(J. Y. Company, 法国)检测薄膜样品的微观结构;用 CSPM3400 型原子力显微镜检测薄膜样品的表面形貌和粗糙度。



图 1 PLD-301 型脉冲激光沉积装置

Fig. 1 the PLD-301 pulsed laser deposition device

## 2 实验结果与分析

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<sup>[10-11]</sup>,用 LABRAM-HR 型 Raman 光谱仪分别对 15、20 min 和 25 min 沉积出的薄膜样品进行检测,检测结果如图 2。从图中可以看出,用 15、20 min 和 25 min 沉积出的薄膜样品的 Raman 光谱都在 1 000~1 700 cm<sup>-1</sup> 之间呈现出一个宽峰,是典型的类金刚石 Raman 谱。把 1 000

~1 700 cm<sup>-1</sup>之间的 Raman 光谱采用高斯拟合的方法分解成一个中心峰值位于 1 350 cm<sup>-1</sup>附近的 D (disorder)峰和一个中心峰值位于 1 550 cm<sup>-1</sup>附近的 G (graphite)峰,如图 2 所示(图中左边峰为 D 峰,右边峰为 G 峰)。D 峰是类金刚石薄膜中碳环中 sp<sup>2</sup>原子的呼吸振动所产生的;G 峰是类金刚石薄膜中碳环或长链中所有 sp<sup>2</sup>原子对的拉伸运动所产生的,D 峰和 G 峰的位置、半峰宽度和相对强度比可以反映出类金刚石薄膜的微观结构。用 Origin7.0 软件对 Raman 光谱的检测结果进行分析,可得 D 峰和 G 峰的位置、半峰宽度和相对强度比如表 1。从表 1 可以看出,当沉积时间从 15 min 增加到 20 min 时,D 峰和 G 峰的位置同时明显地向低频方向移动,D 峰和 G 峰的半峰宽度明显增大,ID/IG 比值减小,表明薄膜中 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>的比值明显增大;石墨晶粒的数量减少或体积变小;薄膜的密度增大。当沉积时间从 20 min 增加到 25 min 时,G 峰的位置和半峰宽度几乎不变,D 峰的位置虽然向低频方向移动,但是变化较小,这表明薄膜中 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>的比值和薄膜的密度变化都很小。ID/IG 比值减小,表明薄膜中石墨晶粒的数量减少或体积变小。从脉冲激光沉积类金刚石薄膜的过程来看,激光溅射石墨靶所产生的等离子体羽辉中主要包含 C、C<sub>2</sub>、C<sup>+</sup>、C<sup>2+</sup> 和石墨颗粒等,其中 C<sup>+</sup> 撞击到衬底时可以通过热传导作用把能量传递给薄膜中的原子,在局部形成高温高压区域从而形成 sp<sup>3</sup>键。在薄膜形成的初期,衬底温度较低,有利于 C<sup>+</sup> 传递能量在局部形成高温和高压区域,所以开始时随着时间增加,薄膜中 sp<sup>3</sup>键含量明显增多。但是随着沉积时间的增大,衬底温度将会升高,这不利于后续的 C<sup>+</sup> 形成局部的高温高压区域,因此薄膜中 sp<sup>3</sup>键的含量将随着沉积时间的增加达到一个饱和。

表 1 不同时间沉积类金刚石膜 Raman 光谱的分析结果

Tab. 1 The analysis result of Raman spectra of the DLC films deposited at the different deposition time

time/min	D	G	D	G	D	G	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	center/cm <sup>-1</sup>	center/cm <sup>-1</sup>	width/cm <sup>-1</sup>	width/cm <sup>-1</sup>	height	height	
15	1 366.19	1 547.72	306.50	151.56	1 387.66	1 670.40	1.68
20	1 340.63	1 530.45	337.02	181.52	1 067.21	1 353.69	1.46
25	1 332.30	1 530.16	349.68	184.43	1 053.84	1 647.40	1.21

原子力显微镜是检测薄膜表面形貌和粗糙度常用的方法之一,用原子力显微镜对 15 min 和 20 min 沉积的类金刚石膜样品进行检测,25 min 的薄膜样

品在检测前出现起皱现象,检测结果如图 3 和表 2 所示。图 3 分别是 15 min 和 20 min 沉积薄膜样品表面的三维图像,扫描范围 5 000 nm×5 000 nm,表

2 是原子力显微镜检测数据的分析结果。从表 2 可以看出,当沉积时间从 15 min 增加到 20 min 时,薄膜表面的粗糙度明显降低。从脉冲激光沉积类金刚石膜的过程来看,脉冲激光溅射石墨靶产生的碳离子先在衬底上形成许多小岛,随着沉积时间的增加,这些小岛长大合并形成下层膜,在下层膜生长的过程中又不断沉积新的碳离子,形成新的吸附层最终形成类金刚石薄膜。如果沉积时间较短,薄膜刚刚形成,存在许多缺陷,导致颗粒尺寸和表面粗糙度较大,薄膜的密度较低。由于这些缺陷是不稳定的,它有消失的趋势。如果沉积时间较长,后续的高能碳离子不断撞击将导致温度升高,薄膜表面的迁移率增大,从而导致薄膜的表面能和粗糙度降低,薄膜密度增大。

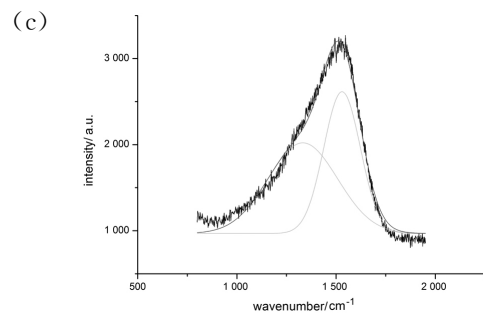
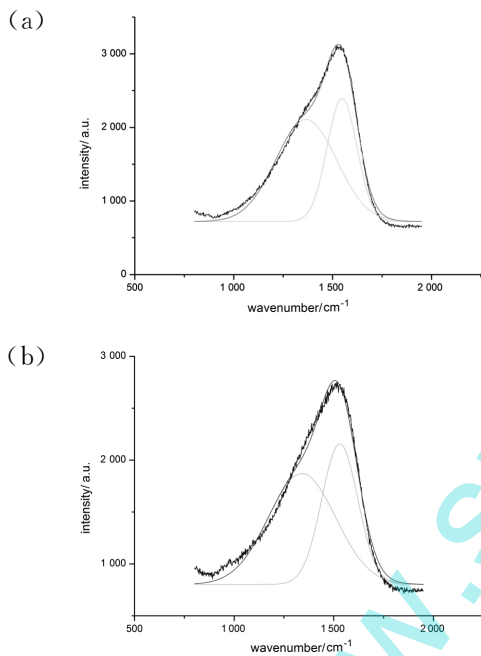


图 2 不同时间沉积薄膜的 Raman 光谱图  
(a)15 min (b)20 min (c)25 min  
Fig. 2 The Raman spectra of the films deposited in different time

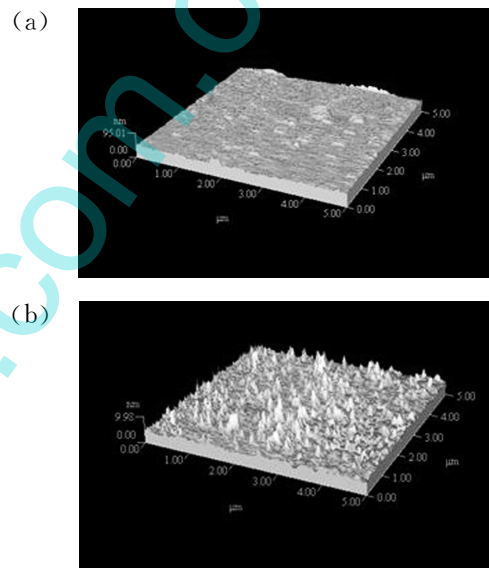


图 3 类金刚石薄膜表面形貌的原子力显微镜三维图像  
(a)15 min (b)20 min

Fig. 3 The AFM 3D image of the DLC film topography

表 2 原子力显微镜检测分析结果

Tab. 2 The analysis result of the atomic force microscopy examination

沉积时间/min	平均粗糙度(Sa/nm)	均方根(Sq/nm)	颗粒数量	颗粒的平均直径/nm	颗粒平均高度/nm
15	2.025	3.28	3 036	49.74	49.32
20	0.668	0.95	3 588	45.80	5.81

### 3 结论

在脉冲激光沉积法制备类金刚石膜的实验中,在其它实验参数不变的条件下,沉积时间的变化对类金刚石膜的微观结构和表面形貌都有影响。沉积时间从 15 min 增加到 20 min 时,薄膜中的石墨晶粒数量减少或体积减小; $sp^3/sp^2$  比值和薄膜密度明显增大;薄膜表面粗糙度显著降低。当沉积时间从 20 min 增加到 25 min 时,石墨晶粒的数量减少或体

积减小;但是薄膜中  $sp^3/sp^2$  比值和薄膜密度都没有明显改变。随着沉积时间的延长,薄膜厚度增大,薄膜内的残余应力增大,薄膜容易起皱和衬底剥离。

### 参考文献

- [1] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science and Engineering R, 2002 (37): 129-281.
- [2] AKIR A MOCHIZUKI, TATSUHISA OGAWA,

- KEISHI OKAMOTO, et al. Blood compatibility of gas plasma-treated diamond-like carbon surface-effect of physicochemical properties of DLC surface on blood compatibility [ J ] . Materials Science and Engineering C ,2011,31(3):567-573.
- [3] ALI N, KOUSAR Y, OKPALUGO T I, et al. Human micro-vascular endothelial cell seeding on Cr-DLC thin films for mechanical heart valve applications [J]. Thin Solid Films, 2006(515):59-65.
- [4] ROGER J NARAYAN. Nanostructured diamondlike carbon thin films for medical applications [J]. Materials Science and Engineering C, 2005(25):405-416.
- [5] GEOFFREY DEARNALEY, JAMES H ARPS. Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review [J]. Surface & Coatings Technology, 2005 (200):2518-2524.
- [6] ROGER J NARAYAN. Pulsed laser deposition of functionally gradient diamond like carbon-metal nanocomposites [J]. Diamond & Related Materials, 2005 (14): 1319-1330.
- [7] 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.
- [8] TSUKADA A, LUNA K E, HAMMOND R H, et al. Pulsed laser deposition conditions and superconductivity of FeSe thin films [J]. Applied Physics A, 2011 (104): 311-318.
- [9] 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.
- [10] PRAWER S, NUGENT K W, LIFSHITZ Y, et al. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of  $sp^2/sp^3$  composition [J]. Diamond and Related Materials, 1996(5):433-438.
- [11] GERT IRMER, ANNETT DORNER-REISEL. Micro-raman studies on DLC coatings [J]. Advanced Engineering Materials, 2005(8):694-705.

www.spm.com.cn