

文章编号: 0258-7025(2006)Supplement-0336-03

# 千赫兹飞秒激光制备类金刚石薄膜

张 熹<sup>1</sup>, 袁 孝<sup>1\*</sup>, 吴 婧<sup>1</sup>, 郭延龙<sup>2</sup>, 王小兵<sup>2</sup>, 程 勇<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>华中科技大学激光技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)  
(<sup>2</sup>武汉市军械士官学校光电研究所, 湖北 武汉 430075)

**摘要** 在不同基底温度条件下,开展了千赫兹飞秒激光脉冲沉积类金刚石(DLC)薄膜的制备,通过改善激光参量和制备工艺,制备并研究了类金刚石薄膜的光学、力学和理化性能。实验采用单脉冲能量 0.5~1.5 mJ,重复频率 1 kHz,脉宽 50 fs,波长 800nm 的激光烧蚀纯度为 99.999% 的石墨靶材,在石英, K9 玻璃等多种材料上沉积了类金刚石薄膜,薄膜的平均生长速率约为 85 nm/min。拉曼光谱测试得到了类金刚石薄膜双峰结构的拉曼光谱,其中 D 峰在 1346 cm<sup>-1</sup>处, G 峰在 1574 cm<sup>-1</sup>处。在石英基底上制备的薄膜在 1075~2700 nm 的光谱范围内透射率可达 87% 以上,在 2000 nm 处达最大值 90%,并且薄膜具有明显的红外增透性能。制备的薄膜经过酸碱浸泡和脱脂棉擦拭,无擦痕损伤。

**关键词** 薄膜; 脉冲激光沉积; 飞秒激光; 拉曼光谱; 红外透过率

**中图分类号** O484 **文献标识码**: A

## Diamond-Like Carbon Thin Films Deposited by kHz Femtosecond Pulsed Laser

ZHANG Xi<sup>1</sup>, YUAN Xiao<sup>1</sup>, WU Jing<sup>1</sup>, GUO Yan-long<sup>2</sup>, WANG Xiao-bing<sup>2</sup>, CHENG Yong<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)  
(<sup>2</sup> Wuhan Ordnance Non-Commissioned Officers Academy, Wuhan, Hubei 430075, China)

**Abstract** Diamond-like carbon (DLC) thin films have been deposited with kHz femtosecond pulsed laser in different temperatures and the optical, mechanical and physicochemical properties of the deposited DLC are evaluated. The laser used in the experiment is a Ti:sapphire laser with the pulse width of 50 fs, wavelength of 800 nm, single pulse energy of 0.5~1.5 mJ and repetition rate of 1kHz. DLC on different substrates, such as quarts, optical K9 glass, is deposited with the focused laser beam ablating the graphite target with the purity of 99.999% at laser pulse energy between 0.5 mJ and 1.5 mJ. Raman spectrum indicates that the DLC have a structure of D band and G band located at 1346 cm<sup>-1</sup> and 1574 cm<sup>-1</sup>, respectively. The infrared transmission of the DLC thin film on the quartz is more than 87% between 1075 nm and 2700 nm with the highest transmission of 90% around 2000 nm, and the apparent transmission-enhanced performance is observed. After dipped into the 10% vitriol for several days and wiped with absorbent cotton, no damage and scratch are found on the DLC thin films

**Key words** thin films; pulsed laser deposition; femtosecond laser; Raman spectrum; infrared transmission

## 1 引 言

类金刚石(DLC)具有十分接近天然金刚石的性能,在很多领域里都有广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。脉冲激光沉积(PLD)是类金刚石薄膜制备的方法之一,特别是 20 世纪 80 年代后期 GW 量级的准分子激光器的应用,使脉冲激光沉积成为沉积高质量薄膜的技

术之一。1985 年 Nagel 等最先报道用脉冲激光沉积法制备类金刚石薄膜。西北核技术研究所刘晶儒等<sup>[3]</sup>用两种脉宽(30 ns, 500 fs)的 KrF 准分子激光成功地制备了大面积类金刚石薄膜。法国的 F. Garrelie 等<sup>[4]</sup>使用波长 800 nm,脉宽 150 fs 的激光制备出了具有纳米结构的类金刚石薄膜。本文采用

**作者简介:** 张 熹(1980—),男,湖北宜昌人,华中科技大学激光国家重点实验室硕士研究生,主要从事飞秒脉冲激光制备类金刚石及巨磁阻薄膜方面的研究。E-mail: onlyfly\_me@yahoo.com.cn

\* 通信联系人。E-mail: xyuan@mail.hust.edu.cn

重复频率为 1 kHz, 波长 800 nm 的飞秒激光对类金刚石薄膜制备的条件进行了研究, 在石英玻璃和 K9 玻璃上成功制备了类金刚石薄膜, 并对薄膜成分及其光学特性等进行了测试。

## 2 实验装置

实验装置如图 1 所示, 采用的激光器为光谱物理公司的钛宝石飞秒脉冲激光器, 其中心波长为 800 nm, 脉宽为 50 fs, 重复频率为 1 kHz。激光束经由焦距为 400 mm 的透镜引导聚焦在高纯石墨靶上, 入射角度为  $45^\circ$ , 石墨靶的纯度为 99.999%, 靶面与基底间距为 4~5 cm。真空靶室的真空度在  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Pa 量级。

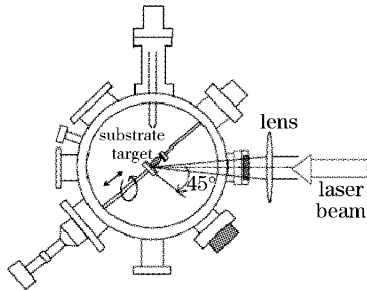


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

由于采用的是 1 kHz 重复频率的飞秒激光, 光束脉宽极窄, 在石墨靶的亚表面能量损失小, 能产生高能量密度的等离子体; 同时, 其脉宽小于声子与电子之间的能量交换时间, 对靶材表面的热损伤区域小, 可以有效地避免大颗粒的产生, 提高沉积薄膜的质量; 另外, 高的重复频率可以提高薄膜的沉积速率, 薄膜平均生长速率可达 85 nm/min。

## 3 实验结果与分析

沉积的类金刚石薄膜膜层致密, 用脱脂棉等在薄膜表面多次擦磨, 无擦痕等损伤迹象, 经 10% 的硫酸溶液浸泡数天, 表面无变化。

### 3.1 拉曼光谱分析

利用英国 Renishaw 公司的 InVia 型激光共焦拉曼显微镜进行类金刚石薄膜的拉曼光谱测试, 根据所选的光栅不同, 分辨率可为  $1 \sim 2 \text{ cm}^{-1}$ 。拉曼光谱如图 2 所示, 其中 D 峰, G 峰在  $1346 \text{ cm}^{-1}$  和  $1574 \text{ cm}^{-1}$  处, 相比典型值均向小波数方向移动, 前者是薄膜中晶粒边界碳的无序键对激光的拉曼散射引起的, 后者是由薄膜中的  $\text{sp}^2$  键对激光的拉曼散

射引起的, 是类金刚石薄膜的典型表征。

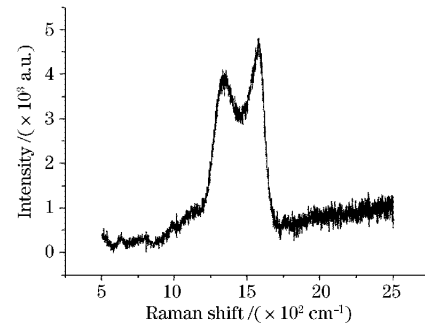


图 2 重复频率 1 kHz, 脉冲能量 0.75 mJ 的飞秒激光制备的类金刚石薄膜的拉曼光谱结构

Fig. 2 Raman spectrum of DLC thin films deposited with fs laser with the pulse energy of 0.75 mJ and the repetition rate of 1 kHz

### 3.2 红外透射率

实验中未注入任何其他辅助气体, 主要给出石英和 K9 光学玻璃的光学透射率。采用美国尼高利公司的 NEXUS 智能傅里叶红外/近红外光谱仪测试, 其分辨率优于  $0.09 \text{ cm}^{-1}$ 。

在石英玻璃基底上制备的薄膜的透射率曲线如图 3(a), (b) 所示, 其中曲线 1, 2, 4 依次代表基底温度为  $100^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  和室温条件下沉积的类金刚石薄膜的透射率, 曲线 3 为沉积前基底的透射率。图

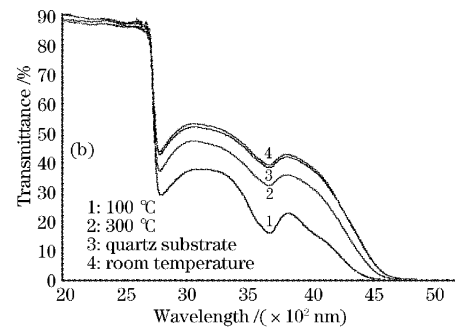
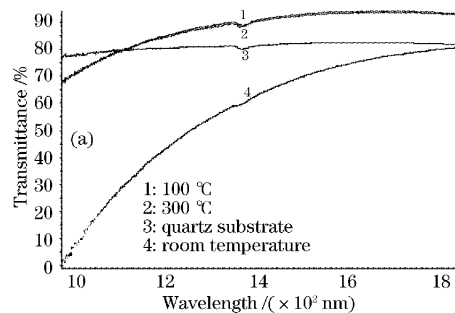


图 3 类金刚石薄膜的红外透射率

Fig. 3 Infrared transmission of DLC thin films deposited at different temperature and quartz substrate

3(a)为 900~2000 nm 波段的薄膜透射率,图 3(b)为 2000~5000 nm 波段的薄膜透射率。可以看出,在温度 100 °C 和 300 °C 下沉积的薄膜,在 1075~2700 nm 区域内,透过率可达 87% 以上,在 2000 nm 处达 90%,并具有明显的增透现象;在室温下沉积的类金刚石薄膜样品,在 2000~2700 nm 区域内,透射率可达 88% 以上,在 2000 nm 处达最大值 90%,也显现出一定的增透效果。

在室温条件下 K9 玻璃基底上制备的薄膜的透射率曲线如图 4 所示,曲线 a 为 K9 玻璃在 990~2700 nm 区域内的透射率曲线;曲线 b 为沉积类金刚石薄膜后的透射率曲线,在 990~2700 nm 波段,类金刚石薄膜样品的曲线较平坦,透射率基本稳定,可达 79% 以上,在 2000 nm 处达到 84%。

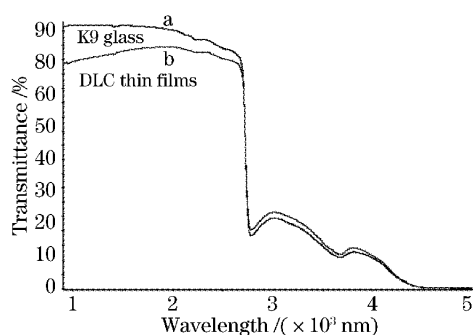


图 4 类金刚石薄膜及 K9 玻璃的红外透射率

Fig. 4 Infrared transmission of K9 glass and DLC thin films

综合上述透射率的数据,在两种不同材料上沉积的类金刚石薄膜样品透射率的最大值均出现在 2000 nm 处,且在 1000~2700 nm 区域内,透射率的曲线趋于平坦,说明类金刚石薄膜在红外光区域具

有很宽的高透射谱带,且具有明显的增透效果,是很好的红外光学保护涂层。

## 4 结 论

在室温条件下,使用波长 800 nm,脉宽 50 fs,单脉冲能量 0.5~1.5 mJ,重复频率 1 kHz 的飞秒激光烧蚀纯度为 99.999% 的石墨靶材,在石英、普通光学玻璃等基底上制备了类金刚石薄膜,薄膜的平均生长速率约为 85 nm/min,并研究了类金刚石薄膜的光学、力学和理化性能。拉曼分析测试得到了典型类金刚石薄膜双峰结构的拉曼光谱,其中 D 峰在 1346  $\text{cm}^{-1}$  处,G 峰在 1574  $\text{cm}^{-1}$  处。在石英基底上制备的薄膜在 1075~2700 nm 的区域内透射率可达 87% 以上,在 2000 nm 处达最大值 90%。实验结果表明,使用飞秒激光制备类金刚石薄膜,成膜速率快、膜层紧密、表面光洁、内应力小。制备的薄膜经过酸碱浸泡,脱脂棉多次擦磨,薄膜无损伤现象,为今后的实用化研究奠定了基础。

## 参 考 文 献

- 1 D. L. Pappas, K. L. Saenger, J. Bruley. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71** (11): 5675~5684
- 2 F. Garrelie, A. S. Loir, C. Donnet. Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-like carbon thin films for tribological applications [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **163~164**: 306~312
- 3 Liu Jingru, Bai Ting, Yao Dongsheng *et al.*. Study on pulsed excimer laser deposited films [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2002, **14**(5): 646~650
- 刘晶儒,白 婷,姚东升等. 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
- 4 F. Garrelie, A. S. Loir, F. Goutaland *et al.*. Diamond-like carbon deposited by femtosecond pulsed laser ablation: evidence of nanocrystalline diamond [J]. *SPIE*, 2002, **4760**: 301~308