

双光束复合脉冲激光辐照沉积纳米金刚石薄膜

杨慧敏 任旭东* 郑腊梅 任乃飞 唐少雄

(江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要 利用双光束复合脉冲激光辐照石墨悬浮液沉积技术,制备了高效率、高质量的纳米金刚石薄膜,成功解决了金刚石薄膜沉积不均匀和衬底温度对金刚石薄膜的影响。通过拉曼光谱仪和高分辨率透射电镜对薄膜的微观结构和组成进行了检测分析,实验结果表明,Raman 光谱的 D 峰出现在 1334 cm^{-1} 处,G 峰出现在 1571 cm^{-1} 处,沉积的薄膜致密均匀,晶粒平均尺寸在 5 nm 左右。在制备过程中通过复合激光束辅以温度为金刚石薄膜的生长提供了更有利的条件,并在常温常压下连续制备出了粒度分布均匀的纳米金刚石薄膜。

关键词 薄膜; 纳米金刚石薄膜; 双光束脉冲激光沉积; 衬底温度

中图分类号 TN249; O484 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0507001

Deposition of Nano-Diamond Film by Double Beam Pulse Laser Irradiation of Graphite Suspension

Yang Huimin Ren Xudong Zheng Lamei Ren Naifei Tang Shaoxiong

(School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract High-quality and large area nano-diamond film is prepared via double beam pulse laser irradiation of graphite suspension. The inhomogeneity of diamond films and influence of substrate temperature are improved. The microstructure and composition of the diamond films are detected by the visible Raman spectroscopy and higher resolution transmission electron microscopy. The experimental result demonstrates that the Raman spectroscopy reveals that disorder peak is at 1334 cm^{-1} and graphite peak is at 1571 cm^{-1} , the diamond film is compact and homogeneous, its average crystalline grains are around 5 nm . The composite beam provides moderate temperature for the growth of diamond films, and the continuous synthesis of homogeneous nano-diamond films is realized at normal temperatures and pressures.

Key words film; nano-diamond film; double beam pulse laser deposition; substrate temperature

OCIS codes 140.3390; 140.3538; 140.3550

1 引 言

金刚石薄膜有多方面的优良性能,如高硬度,高耐磨性,极好的化学稳定性和高热传导性,以及耐高温和抗辐射等,从而备受人们的关注,在许多工业和新技术领域有着重要的作用。近年来,合成金刚石薄膜已成为世界科技先进国家研究开发的最热门的新材料之一。

目前金刚石薄膜制备技术主要有:热丝 CVD

法(HFCVD)^[1]、燃烧火焰沉积法(FD)^[2]、直流电弧等离子喷射 CVD 法(DAPCVD)^[3]、微波等离子体 CVD 法(WMPCVD)^[4-5]、脉冲激光沉积法(PLD)^[6]等,其中脉冲激光沉积法是近年来发展起来的一门新兴的、有效的薄膜制备技术,其制备过程能耗低、薄膜生长容易控制^[7]。该技术利用高能激光聚焦作用于靶材表面,产生等离子体,当等离子体羽辉碰撞到衬底时,在衬底表面沉积成膜^[8]。这种

收稿日期: 2013-10-10; **收到修改稿日期**: 2013-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(51275556)、江苏省六大人才高峰计划(2012-ZBZZ-025)、江苏大学科研立项资助项目(12A378)

作者简介: 杨慧敏(1986—),女,硕士研究生,主要从事激光加工方面的研究。E-mail: yangsaxi520@163.com

导师简介: 任旭东(1977—),男,博士,副教授,主要从事激光加工与延寿等方面的研究。

E-mail: renxd@mail. ujs. edu. cn(通信联系人)

方法的优点是:具有高的生长率;较低的衬底温度^[9]。然而不足之处就是传统的脉冲激光沉积金刚石薄膜通常在气相或真空条件下进行,激光烧蚀等离子羽区中存在的尘埃或冲击靶材产生的大颗粒在薄膜表面沉积,严重影响了薄膜的质量和均匀性且不易于大面积沉积^[6]。

本文采用双光束复合激光辐照石墨悬浮液制备纳米金刚石薄膜,以解决传统 PLD 技术沉积过程中由于靶材不均匀性、激光束的波动性产生的大颗粒。石墨溶液的循环流动,使激光产生的微区高温高压位置不断更新,为金刚石薄膜的生成提供了有利的空间环境,同时提高了合成效率,实现了金刚石薄膜常温常压下的连续合成,该方法已申请相关专利 CN 102409292 A^[10]。

2 实 验

实验装置如图 1 所示,采用高功率短脉冲 Nd:YAG 激光器,实验参数如表 1 所示。选用镍基合金作为基体材料,激光加工头聚焦于距衬底表面正上方 3 mm 处。在沉积之前,对衬底进行表面打磨,超声清洗 10 min,去离子水超声清洗 5 min,可以移动衬底获得均匀薄膜。为了更好地分散石墨粉末,实验前石墨粉超声波振动分散半小时。石墨粉末悬浮于水中,悬浮液的质量浓度为 0.02 g/ml。悬浮液的质量浓度和碳素原料的分散程度对合成纳米金刚石的效率会有影响,浓度太大,大多数原料不能与激光相互作用,影响金刚石薄膜的质量。反之,浓度太小,与激光发生作用的石墨颗粒少,激光能量不能充分被原料吸收^[11]。水溶液中的石墨颗粒吸收激光能量瞬间气化、电离,产生大量的高速等离子体。采用激光复合扫描沉积方式,其中冲击脉冲强度保持为 1 J/pulse;另一束辅助复合激光的脉冲强度调整为 30 mJ/pulse, spectroscopy

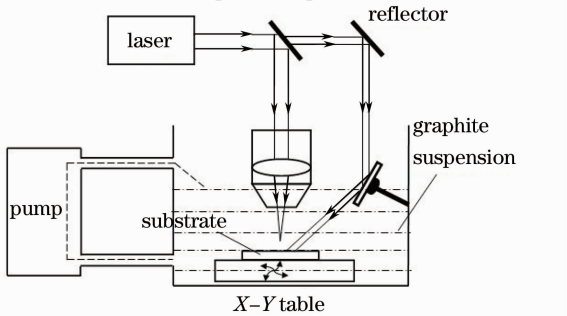


图 1 激光辐照沉积原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the laser irradiation deposition system

反射后聚焦在衬底上。因此沉积前不再需要给衬底加热,可以通过调节复合激光能量控制衬底温度,避免了衬底温度对金刚石薄膜的影响^[8,12]。高的重复速率和可控性可以实现很高的沉积速率及一些具有复杂结构的高精度多层膜的沉积。

由于纳米金刚石薄膜的晶粒极小,所以寻找合适的表征手段来鉴别纳米金刚石薄膜显的尤为重要。Raman 散射光谱是无损检测金刚石薄膜微观结构最种常用的方法之一^[13]。采用美国热电的 DXR 拉曼光谱仪和日本电子株式会社的 JEM-2100 高分辨透射电镜对金刚石薄膜的微观结构与组成进行分析检测。

表 1 激光处理工艺参数

Table 1 Laser implements technique parameters

Type	Value
Pulse energy /J	1
Laser pulse width /ns	10
Laser frequency /Hz	20
Laser wavelength /nm	1064

3 结果与分析

激光辐照沉积的金刚石薄膜 Raman 图谱经拟合后如图 2 所示,由图中可以看到相对强度比较高的金刚石特征峰(位于 1334 cm^{-1} 处, D 峰)以及比较明显的石墨峰(位于 1571 cm^{-1} 处, G 峰)。对于纳米金刚石来说,金刚石特征峰的半峰全宽很大。理论上金刚石的 Raman 特征峰在 1332 cm^{-1} 处,金刚石的特征峰向高频方向偏移说明薄膜内产生了内应力^[14]。由于 Raman 光谱对 SP^3 键的灵敏度仅为以 SP^2 杂化的石墨及非晶态碳等的敏感程度的 $1/50$ ^[15]。所以可以明显看出实验样品为比较纯净的金刚石薄膜,非金刚石相含量比较低。衬底温度对薄膜 SP^3 的生长有明显的影响作用,温度过高或

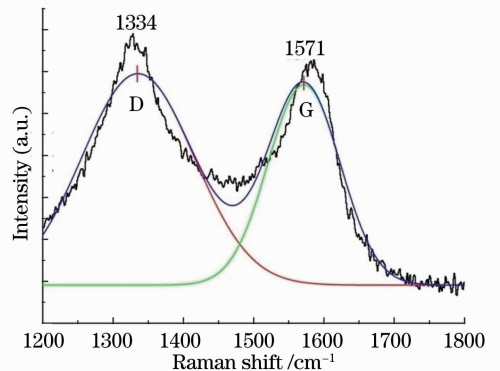


图 2 纳米金刚石薄膜拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of the nanocrystalline diamond film

过低(小于 500 ℃)都会引起非晶碳和石墨相的形成。实验在复合激光作用下沉积金刚石薄膜,有利于 SP^3 结构晶核的形成。

纳米金刚石薄膜的晶粒尺寸可以有几个纳米,因此扫描电子显微镜(SEM)无法揭示纳米金刚石晶界规律,所以高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)在研究纳米金刚石薄膜形貌和表面结构方面具有重要价值。图 3 是激光辐照沉积的纳米金刚石薄膜透射电子显微镜(TEM)图片和区域电子衍射图,从图 3(a)可以看出纳米金刚石被周围的无定形碳所包裹,图 3(b)是圆内区域的局部放大图,图片中的 $\{110\}$ 晶面族的面间距为 0.2528 nm,与标准的金刚石结构一致,这进一步证实了纳米金刚石晶粒的存在。从图中可以看出纳米金刚石薄膜晶粒均匀,平均尺寸在 5 nm 左右。

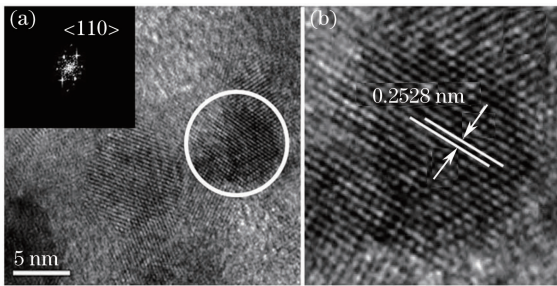


图 3 纳米金刚石薄膜的 HRTEM 和局部放大图片

Fig. 3 (a) HRTEM of nano-diamond film;

(b) drawing of partial enlargement

脉冲激光沉积薄膜的物理基础是激光与物质的相互作用,激光能在极短的时间内使材料加热、熔化、汽化或发生相变^[16]。高强度纳秒激光冲击石墨悬浮液时,聚焦区内的悬浮液通过共振、反韧致吸收(吸收系数可达 60~80%)激光能量,液体介质发生“雪崩式”电离,产生含有中性原子、分子、活性集团以及大量离子和电子的等离子羽辉^[17]。随着等离子体继续吸收剩余激光能量而迅速膨胀,而周围的水介质相当于约束层,阻碍等离子体的膨胀,在界面处产生爆炸波,从而在局部产生巨大的压力。根据 Venkatesan 等^[11]报道,在液体介质中激光辐照碳材料时,等离子体的温度与压力的关系为:

$$T = -0.1163P^2 + 15.66P + 4000, \quad (1)$$

式中 T 为温度,单位为 K, P 为压力,单位为 Kbar。当等离子体的温度为 4000~4500 K 时,对应的压力约为 15~20 GPa。

等离子羽辉包裹提供的高温高压为金刚石的生成提供了热力学条件,表现为一个具有致密金刚石核心的等离子体。同时当在水介质中快速冷却时,

等离子体快速淬灭形成很大的过冷度,从而也提高了金刚石形核率。在此过程中,羽辉中的粒子相互碰撞,离子体以逐渐减小的速率向衬底传播。当等离子体在固体衬底表面时,不对称的环境使得等离子体在溃灭过程中形成朝向衬底表面的射流,到达衬底表面后以一定的概率吸附其上,继而金刚石形核长大,形成连续的薄膜。对于一个纳秒激光脉冲,在等离子体迅速膨胀产生瞬间的高温高压过程中金刚石形核,激光脉冲消失后,电离度会迅速降低,为了得到高的电离度,复合激光起到至关重要的作用,它能在衬底表面产生局部高电子浓度。同时为金刚石长大提供合适的衬底温度,当衬底温度处于 500 ℃~550 ℃时,衬底表面的粒子有较大的移动活性,有助于形成 SP^3 结构的晶核,提高金刚石膜的生成速率^[18]。由于羽辉在衬底上持续时间极短,只有几个微秒左右,因此瞬间沉积速率可高达 10^4 nm/s,比其他薄膜沉积技术高两个数量级。

4 结 论

采用双光束复合脉冲激光(10 GW/cm², 10 ns)辐照循环的石墨悬浮液,获得了常温常压下制备纳米金刚石薄膜的高效方法。拉曼光谱的测试和高分辨透射电镜的分析结果均表明,薄膜为平均晶粒尺寸在 5 nm 左右的纳米金刚石薄膜。沉积过程属于非平衡成膜,复合激光为薄膜生长提供合适的衬底温度,避免了衬底温度过高或过低对衬底材料和薄膜的影响。通过有效控制激光能量(冲击脉冲强度 1 J/pulse、辅助复合激光 30 mJ/pulse)、激光波长(1064 nm)、脉宽(10 ns)等参数,可以获得最佳成膜条件,从而大大提高制备薄膜效率。由于金刚石薄膜制备受激光参数,衬底温度,环境等诸多条件的影响,各参数对纳米金刚石薄膜的影响有待本课题组进一步研究。

参 考 文 献

- Zhang Zhiyong, Wang Xuewen, Zhao Wu, *et al.*. Growing diamond film for field emission cold cathode in hot filament CVD[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, 31(4): 450-453.
- 张志勇, 王雪文, 赵武, 等. 用热丝 CVD 技术制备场发射冷阴极金刚石薄膜[J]. *光子学报*, 2002, 31(4): 450-453.
- Tang Dewen, Kuang Tongchun, Bai Xiaojun, *et al.*. Mechanism of diamond film with combustion compound [J]. *Nonferrous Metals*, 2003, (4): 48-51.
- 唐德文, 匡同春, 白晓军, 等. 燃烧火焰法合成金刚石薄膜的机理探讨[J]. *有色金属*, 2003, (4): 48-51.
- Zhai Huazhang, Cao Chuanbao, Zhu Hesun. Application of direct current arc plasma jet to depositing diamond films[J].

- 1999, 13(1): 32-34.
- 翟华璋, 曹传宝, 朱鹤孙. 直流电弧等离子体喷射(DCPJ)法在沉积金刚石薄膜上的应用[J]. 材料学报, 1999, 13(1): 32-34.
- 4 Man Weidong, Wang Jianhua, Ma Zhibin, *et al.*. Microwave plasma chemical vapor deposition-a promising technique for diamond films growth[J]. Vacuum & Cryogenics, 2003, 9(1): 50-56.
- 满卫东, 汪建华, 马志斌, 等. 微波等离子体化学气相沉积——一种制备金刚石膜的理想方法[J]. 真空与低温, 2003, 9(1): 50-56.
- 5 Hu Sumei, Wang Hongli. Diamond films prepared by microwave plasma chemical vapor deposition[J]. Journal of Applied Optics, 2008, 29: 93-95.
- 胡素梅, 王红理. 微波等离子体化学气相沉积制备金刚石薄膜[J]. 应用光学, 2008, 29: 93-95.
- 6 Fang Shangxu. A Study on Pulsed Laser Deposition of Diamond-Like Carbon Films[D]. Hefei: Hefei University of technology, 2009. 1-10.
- 方尚旭. 脉冲激光沉积法制备类金刚石薄膜的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009. 1-10.
- 7 Xing Xiao, Wang Wenjun, Li Shuhong, *et al.*. Properties of TiO₂ films deposited by pulsed laser deposition[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(2): 0207001.
- 邢 晓, 王文军, 李淑红, 等. 脉冲激光沉积制备 TiO₂ 薄膜的性能[J]. 中国激光, 2013, 40(2): 0207001.
- 8 Luo Le, Xia Tianrong, Fang Xiaodong, *et al.*. Experiment of diamond-like carbon film deposited by pulsed laser and cell compatibility of diamond-like carbon film[J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(10): 2625-2628.
- 罗 乐, 夏天荣, 方晓东, 等. 脉冲激光沉积类金刚石膜和细胞相容性研究[J]. 中国激光, 2009, 36(10): 2625-2628.
- 9 Wang Lijun, DuanXinchao, Zhang Lei, *et al.*. Development, synthesis and application of diamond thin films[J]. Materials Review, 2008, 3(3): 3-7.
- 王丽军, 段新超, 张 雷, 等. 金刚石薄膜的发展、制备及应用[J]. 材料导报网刊, 2008, 3(3): 3-7.
- 10 Ren Xudong, Ruan Liang, Huangfu Yongzhuo, *et al.*. The Continuous Syntheses of Diamond Film by Intensive Laser Irradiation of Carbon Nanotube: China, 201110367288. 2[P]. 2012-04-11.
- 任旭东, 阮 亮, 皇甫喆卓, 等. 强激光辐照碳纳米管连续合成制备金刚石薄膜: 中国, 201110367288. 2[P]. 2012-04-11.
- 11 Lei Yiwen. Study on the Synthesis of Nanodiamond by Laser Shock-Processing[D]. Tianjin: Tianjin University, 20006. 28-30.
- 雷贻文. 激光冲击法合成纳米金刚石的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006. 28-30.
- 12 Tong Xinglin, Zheng Qiguang, Hu Shaoliu, *et al.*. Pulsed laser two-beam deposition of Mg-Doped GaN thin films[J]. Chinese J Laser, 2004, 31(3): 332-336.
- 童杏林, 郑启光, 胡少六, 等. 脉冲激光双光束沉积掺 Mg 的 GaN 薄膜的研究[J]. 中国激光, 2004, 31(3): 332-336.
- 13 GertIrmer, Annett DornerReisel. Micro-Raman studies on DLC coatings[J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7(8): 694-705.
- 14 Wang Aiyang, Ke Peiling, Sun Chao, *et al.*. The kinetics of diamond films growth over large area by hot-filament CVD[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(3): 229-234.
- 汪爱英, 柯培玲, 孙 超, 等. 热丝 CDV 大面积金刚石薄膜的生长动力学研究[J]. 新型碳材料, 2005, 20(3): 229-234.
- 15 Zhu Libing, Tang Yuanhong, Lin Liangwu, *et al.*. Synthesis, characteristics and applications of nanodiamond film[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33(6): 1052-1056.
- 朱利兵, 唐元洪, 林良武. 纳米金刚石薄膜的合成、表征及应用[J]. 人工晶体学, 2004, 33(6): 1052-1056.
- 16 Ren Xudong, Ruan Liang, Huangfu Yongzhuo, *et al.*. Experimental research of laser shock processing 6061-T651 aluminum alloy during elevated temperature[J]. Chinese J lasers, 2012, 39(3): 0303010.
- 任旭东, 阮 亮, 皇甫喆卓, 等. 中高温条件下 6061-T651 铝合金激光冲击强化研究[J]. 中国激光, 2012, 39(3): 0303010.
- 17 Xie Xiaozhu, Yuan Xuerui, Chen Weifang, *et al.*. New development and applications of laser-induced cavitation bubbles[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(8): 080017.
- 谢小柱, 苑学瑞, 陈蔚芳, 等. 激光诱导空泡技术研究和应用新进展[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(8): 080017.
- 18 Ouyang Gang, Guo Jian, Yan Xiaohong. Synthesis of nanoscale diamond-like carbon films by PLD and the dependence of substrate temperature [J]. J Optoelectronics • Laser, 2004, 15(12): 1456-1463.
- 欧阳钢, 郭 建, 颜晓红. PLD 法制备纳米类金刚石薄膜及衬底温度的影响[J]. 光电子 • 激光, 2004, 15(12): 1456-1463.

栏目编辑:李志兰