

# 飞秒激光溅射沉积法制备碳薄膜

董祥明 刘世炳 宋海英

北京工业大学激光工程研究院, 强场与超快光子实验室, 北京 100124

**摘要** 在气压为  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa 和衬底温度为室温条件下, 利用飞秒激光剥落石墨的方法在无催化层的硅(Si)衬底上加工碳纳米薄膜; 探究了激光能量和沉积时间对碳纳米薄膜成膜情况的影响。通过拉曼光谱对碳纳米薄膜表面物质的组成进行了分析; 利用扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)来显示薄膜的表面结构; 实验结果显示, 辐照时间对  $I_D/I_G$  的比值以及碳晶粒的大小都有显著的影响, 并且高能量的飞秒激光脉冲能够促进碳晶粒的结晶。同时, 在高能量的激光脉冲下沉积碳纳米薄膜, 在 Si 表面发现了特殊图案的碳纳米结构: 雪花状, 方块状及四角星状。

**关键词** 薄膜; 飞秒激光; 脉冲激光沉积; 碳纳米结构

中文分类号 O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0807002

## Carbon Film Fabricated by Femtosecond Pulse Laser Deposition

Dong Xiangming Liu Shibing Song Haiying

*Strong-Field and Ultrafast Photonics Labrary, Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*

**Abstract** The films of nanoscale-carbonare is formed through laser exfoliation of graphite on the substrate silicon (Si) without a catalytic layer and the chamber is vacuumed to  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa in the growth process. The femtosecond (fs) laser exfoliation process is investigated at different laser fluences and deposition time. The composition of the carbon films deposited at different pulse energies and irradiation time are detected by the visible Raman spectroscopy. Scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope are used to display the surface of the thin films. The results show that the deposition time influences ratio of  $I_D/I_G$ , microstructure, the grain size of the carbon. High-intensity femtosecond laser pulse energy can promote the crystallization of carbon particles. Some special particles (pattern-snowflake-like, cube and quadrangle), which are formed by femtosecond laser pulse ablates a graphite at a high laser fluence, particles are found on the sample surface.

**Key words** thin films; femtosecond laser; pulse laser deposition; carbon nanostructures

**OCIS codes** 160.4236; 310.1860; 350.3850

## 1 引言

石墨的纳米结构材料(类金刚石, 碳纳米管, 富勒烯, 超薄石墨薄膜和石墨烯等)由于其特殊的性质得到了广泛的研究。同时, 由于脉冲激光沉积技术在制膜技术高效以及易操作等优势, 吸引了大量的科研人员对于脉冲激光沉积技术制备碳纳米结构薄膜的研究<sup>[1-8]</sup>, 但是通过飞秒(fs)激光促使非金属材料表面石墨化的研究相对较少。另外飞秒激光由于脉冲时间短、峰值功率高、重复频率高等特点, 因而可以高效地制备薄膜材料, 相对于纳秒激光有一定的优势, 是目前脉冲激光沉积发展的重要方向之一<sup>[9-13]</sup>。此外大多数脉冲激光沉积制备碳纳米薄膜要求的条件比较苛刻, 如高压、高温条件, 保护气体等<sup>[5,13]</sup>, 大大增加了实验的成本并降低了加工效率。因此, 在室温和衬底无催化层的条件下, 了解并掌握飞秒脉冲激光沉积法制备碳纳米薄膜过程

收稿日期: 2015-01-28; 收到修改稿日期: 2015-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(51275012)

作者简介: 董祥明(1987—), 男, 博士研究生, 主要从事飞秒激光微纳技术方面的研究。E-mail: xmdongxm@163.com

导师简介: 刘世炳(1957—), 男, 博士, 教授, 主要从事强场物理, 量子操控与超快探测, 飞秒激光微纳技术等方面的研究。

E-mail: sbliu@bjut.edu.cn(通信联系人)

中脉冲能量和沉积时间对于薄膜表面结构的形成及薄膜性质的影响规律,对于脉冲激光沉积法制备碳纳米结构薄膜的研究与应用都具有重要的意义。

## 2 实验装置及方法

图1是实验的脉冲激光沉积装置,实验中用的是钛宝石飞秒激光器(相干公司,Legend Elite),激光的脉宽是35 fs,中心波长是800 nm,重复频率是1 KHz,单脉冲能量为3.6 mJ,用衰减片来控制激光的脉冲能量,薄膜沉积时间通过快门控制;激光辐照石墨相同点的脉冲数为4个。采用Si(100)作为衬底,沉积之前,对Si衬底进行丙酮超声清洗15 min,去离子水超声清洗5 min,去掉丙酮残留液。在实验中,衬底温度为室温,主腔的真空度保持在 $1.33 \times 10^{-4}$  Pa。圆柱石墨(99.9%)被固定在旋转台上,靶台转速为20 r/min。实验中所用物镜焦距是400 mm。衬底与石墨表面间距30 mm,且与石墨靶表面平行,入射激光与靶面成 $45^\circ$ 。在室温条件下,分别用能量为0.1和0.5 mJ的激光脉冲,两种能量激光脉冲的沉积时间都分别是30,45和60 s。随后在相同的实验条件下,用高的2 mJ激光脉冲沉积时间为60 s进行了实验。对沉积的样品进行拉曼光谱,扫描电镜(SEM)及原子力显微镜(AFM)分析,以研究薄膜的静态成分和纳米晶粒的形状和尺寸。同时沉积的薄膜的样品在200~1000 nm波段的反射率进行了测量和对比。

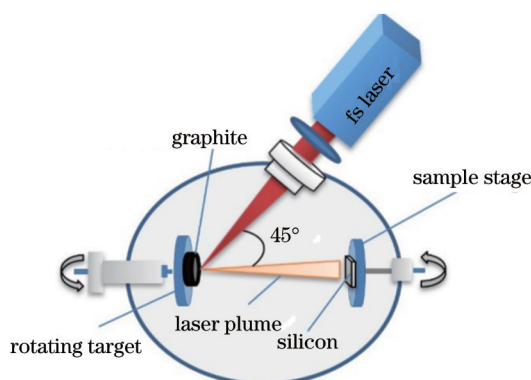


图1 激光沉积系统原理图

Fig.1 Schematic image of the laser deposition system

## 3 实验结果及讨论

光学特性是薄膜应用的一个重要方面,因此测量碳纳米薄膜在不同波段反射率是必要的。如图2所示,利用岛津UV-3600型紫外-可见-红外分光光度计对薄膜样品在200~1000 nm波段的光的反射率进行了测量。图2(a)是激光脉冲能量为0.1 mJ,时间分别为60,45,30 s沉积的样品所对应的反射率。由图可知沉积时间为30,45 s时,在200~1000 nm波段碳薄膜的反射率与未经沉积的Si的相近。这是由于30,45 s辐照时间

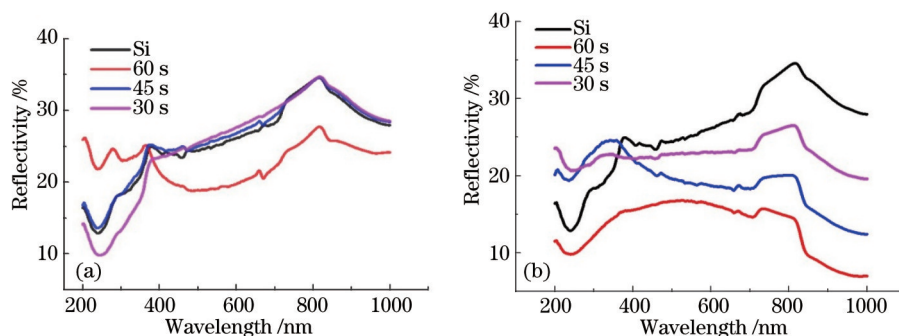


图2 (a) 激光能量为0.1 mJ,辐照时间分别为30,45,60 s的薄膜反射率

(b) 激光能量为0.5 mJ,辐照时间分别为30,45,60 s的薄膜反射率

Fig.2 Reflectivity of the samples at the 200~1000 nm waveband deposited at laser fluences of (a) 0.1 mJ and (b) 0.5 mJ, irradiating time is 30, 45, 60 s, respectively

过短,加上激光能量较低,在衬底Si上无法形成规则相连碳纳米薄膜。但当辐照时间增加到60 s时,在红外波段反射率降低,在200~350 nm紫外波段反射率反而增加。图2(b)是飞秒激光能量为0.5 mJ,辐照时间分别为30,45,60 s时沉积的碳纳米薄膜的反射率。与图(a)对比可以看出,在高的脉冲能量0.5 mJ下,沉积的碳薄膜对可见光和红外光的反射率出现了明显的变化降低,然而45,30 s沉积的薄膜,在200~350 nm紫外波段碳薄膜反射率增加了5%;而对于沉积时间为60 s的薄膜反射率却降低。

随后用拉曼光谱对样品成分进行了分析。拉曼光谱在表征碳薄膜材料的性质上起到了重要的作用<sup>[14-15]</sup>。图3是激光能量为0.1,0.5 mJ,沉积时间分别为30,45,60 s形成的薄膜的拉曼光谱。当激光脉冲能量为0.1 mJ时,三个样品的拉曼光谱只存在一个很宽的峰,说明衬底Si表面生成的是无定型的碳薄膜。对于高能量0.5 mJ的飞秒脉冲,三个样品都出现了两个位于G峰和D峰的特征峰,D峰是由碳环中 $sp^2$ 原子的呼吸振动产生的,G峰是由碳环或长链中的所有 $sp^2$ 原子对的拉伸运动产生的。其中,1580  $cm^{-1}$ 附近的G峰是碳 $sp^2$ 结构的特征峰,反映其对称性和洁净程度;而1350  $cm^{-1}$ 峰附近的2D峰源于两个双声子分弹性散射<sup>[5,16]</sup>。表1列出了D峰和G峰的位置和相对强度比。 $I_D/I_G$ 的比值体现石墨薄膜的缺陷<sup>[17]</sup>。如表1所示,随着沉积时间的增加, $I_D/I_G$ 的比值从0.87增加到0.93,并且当沉积时间为60 s时,G峰发生了明显的偏移,这说明随着沉积时间的增大,碳纳米薄膜的缺陷也随之增多,并且60 s沉积的碳薄膜缺陷最大。

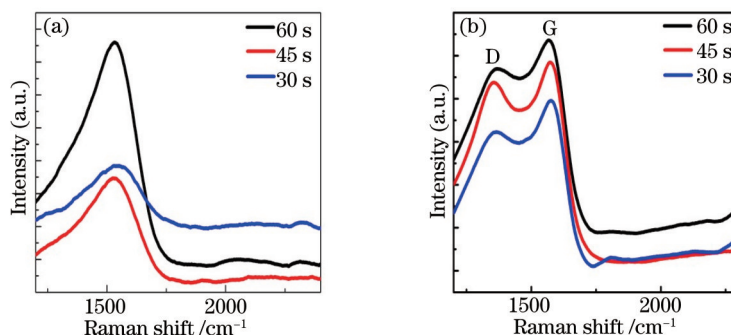


图3 激光沉积脉冲能量为0.1 (a) 和0.5 mJ (b), 辐照时间分别为30, 45, 60 s形成的薄膜的拉曼光谱的对比

Fig.3 Raman spectra of the samples despotized at laser pulse energy of (a) 0.1 and (b) 0.5 mJ, irradiating time is 30, 45, 60 s, respectively

表1 0.5 mJ在不同的沉积时间下沉积碳薄膜的原子力和拉曼光谱的分析数据

Table 1 Analysis results of AFM and Raman spectra of the carbon films deposited by 0.5 mJ fs pulsed laser at the different deposition time at different substrate temperatures

Deposition time /s	30	45	60
D center / $cm^{-1}$	1350.92	1354.06	1366.60
G center / $cm^{-1}$	1578.18	1572.07	1566.17
D height	520.21	637.73	669.61
G height	595.80	684.23	736.01
$I_D/I_G$	0.87	0.93	0.91
Big granule size /nm	355	53	478
Roughness average/nm	0.98	2.56	3.07

如表1所示,随着激光辐照时间的增加G峰的强度也随之增大,这说明随着沉积时间的增加薄膜的结晶效果更佳,薄膜的晶体更加趋于周期性排布,从而使得薄膜在紫外波段的反射率增加了。另外,如图4所示随着激光辐照时间的增加,碳颗粒的尺寸也明显的增大了,这也在某种程度上影响了薄膜多紫外光的反射率。

为了进一步了解脉冲能量为0.5 mJ时不同沉积时间下沉积的碳薄膜反射率出现差异的原因,对0.5 mJ能量沉积的三个样品的表面进行了AFM图像的观测,并且列出了AFM图像的分析数据,如图4和表1所示。当沉积时间为30 s时,在衬底表面出现了杂乱无章的碳晶粒(350 nm)形成;当沉积时间为45 s时,在衬底表面形成了均匀分布的碳纳米晶粒,并且尺寸也出现了明显的降低(50 nm)。这些较小纳米晶粒增大了薄膜对紫外波段的反射;随着沉积时间增加到60 s,衬底表面碳纳米晶粒也变大了(1030 nm)。同时,激光如表1

所示,随着沉积时间的增大薄膜表面粗糙度从0.98 nm增加到4.59 nm,粗糙度的变化影响了碳薄膜在可见光的反射率,如图2(b)所示。当激光沉积时间较短时,薄膜可能更多的是层状生长,对于较短(30 s)的沉积时间,粒子在衬底表面成核较少,没有形成连续均匀分布的薄膜,因此可见光和红外光反射率最低。当沉积时间达到一定时(45 s),将会有大量的碳粒子进行成核结晶从而形成均匀分布的碳纳米晶粒。但随着沉积时间的增加(60 s),碳薄膜生长更可能趋于岛状生长,这样大大增加了碳粒子在基底表面聚集的几率,使得碳晶粒尺寸增大和不均匀分布,从而导致碳薄膜的缺陷变大,这与拉曼光谱分析的结果相一致。因此合理控制激光能量和沉积时间对于制备高质量的碳纳米结构薄膜材料是必要的。从上面的分析可知高能量脉冲的飞秒激光易于碳纳米晶粒在Si基底上结晶。

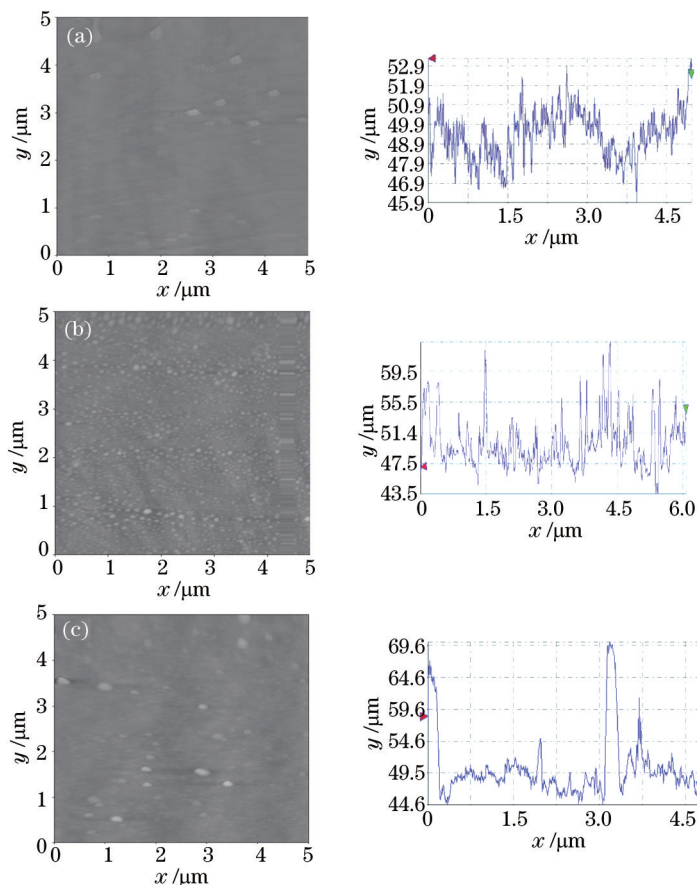


图4 0.5 mJ脉冲能量在不同沉积时间时碳薄膜的原子力显微镜图象及相应的剖析图。(a) 30 s; (b) 45 s; (c) 60 s  
Fig.4 AFM image of the samples and profile chart deposited at a laser pulse energy of 0.5 mJ with different irradiation time.  
(a) 30 s; (b) 45 s; (c) 60 s

为了进一步了解高能量脉冲飞秒激光对沉积的碳纳米结构的影响,用2 mJ的脉冲能量沉积薄膜。如图5

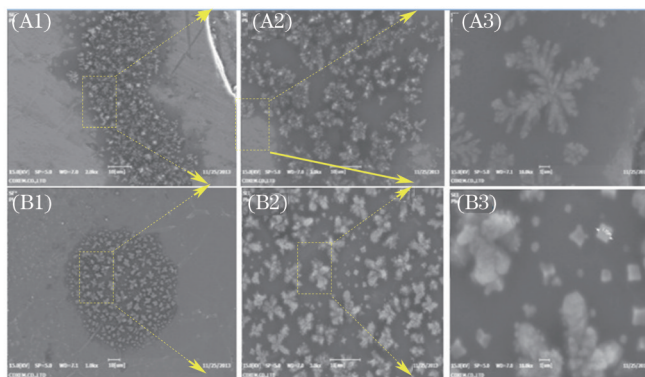


图5 2 mJ激光能量,辐照时间为60 s沉积的碳薄膜的SEM图像  
Fig.5 SEM images of the samples deposited at a laser pulse energy of 2 mJ

所示的SEM图像显示的特殊碳纳米结构:雪花状,方块状及四角星状;由于雪花结构松散,表面积较大,能吸附更多的杂质,对于净化环境有一定的应用前景。而高能量的飞秒激光脉冲具有更强的非线性效应,从而促进了碳原子在硅基底的结晶,形成了一些特殊的结构碳纳米结构。

## 4 结 论

在室温和无催化层衬底的条件下,通过飞秒脉冲激光沉积技术在硅衬底上成功沉积了碳纳米薄膜,探究了脉冲能量和沉积时间对碳纳米薄膜成膜的影响。实验结果显示当激光脉冲能量较低时,在硅基底上形成的是无定型的碳。而当激光脉冲能量增大到0.5 mJ时,在硅基底上形成了多晶态的碳纳米晶粒。同时,沉积时间对于碳薄膜纳米晶粒的大小有一定的影响;当沉积时间适中时薄膜更倾向于层状生长,从而会形成均匀分布的碳纳米晶粒。另外,随着沉积时间的增加碳薄膜的缺陷也变大。此外,高能量脉冲激光(2 mJ)沉积的薄膜衬底表面形成了一些特殊的碳纳米结构如雪花状,方块状及四角星状;其中雪花状的碳纳米结构将会增强材料表面吸附并具有一定的应用前景。

## 参 考 文 献

- 1 Zhao X S, Li W Z, Jing L H, *et al.*. Multi-wall carbon nanotube supported Pt-Sn nanoparticles as an anode catalyst for the direct ethanol fuel cell[J]. *Carbon*, 2004, 42(15): 3263-3265.
- 2 Chen I H, Wang C C, Chen C Y. Fabrication and characterization of magnetic cobalt ferrite/polyacrylonitrile and cobalt ferrite/carbon nanofibers by electrospinning[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 604-611.
- 3 Chen G X, Hong M H, Chong T C, *et al.*. Preparation of carbon nanoparticles with strong optical limiting properties by laser ablation in water[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(3): 1455-1460.
- 4 Ma Huizhong, Zhang Lan, Yao Ning, *et al.*. Field electron emission research on graphite-like film[J]. *Chinese J Lasers*, 2000, 27(4): 363-365.  
马会中, 张 兰, 姚 宁, 等. 一种类石墨薄膜的场发射研究[J]. *中国激光*, 2000, 27(4): 363-365.
- 5 Luo Le, Zhao Shumi, Qiu Jihong, *et al.*. Influence of the substrate temperature upon the diamond-like carbonfilms deposited by pulsed laser[J]. *Chinese J Lasers*, 2010, 34(8): 2063-2067.  
罗 乐, 赵树弥, 仇冀宏, 等. 衬底温度对脉冲激光沉积类金刚石薄膜的影响[J]. *中国激光*, 2010, 37(8): 2063-2067.
- 6 Xing Xiao, Wang Wenjun, Li Shuhog, *et al.*. Properties of TiO<sub>2</sub> 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TiO<sub>2</sub>薄膜的性能[J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 0207001.
- 7 Zheng Xiaohua, Song Jianqiang, Yang Fang'er. Valence bond structure and mechanical properties of CN<sub>x</sub> films prepared by glow discharge assisted pulsed laser deposition[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(11): 1107002.  
郑晓华, 宋建强, 杨芳儿. 辉光放电辅助脉冲激光沉积CN<sub>x</sub>薄膜的价键结构及机械性能[J]. *中国激光*, 2013, 40(11): 1107002.
- 8 Wang Zhaoyang, Wang Hongwei, Xu Shifeng. Effect of annealing on ultraviolet emission characteristics of ZnO films by PLD[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(s2): s231002.  
王兆阳, 王宏伟, 徐世峰. 退火对PLD方法制备的ZnO薄膜紫外发光特性的影响[J]. *光学学报*, 2014, 34(s2): s231002.
- 9 Sikora A, Berkesse A, Bourgeois O, *et al.*. Structural and electrical characterization of boron-containing diamond-like carbon films deposited by femtosecond pulsed laser ablation[J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(10): 1738-1741.
- 10 Mireille G, Chantal B L, Nadjib S, *et al.*. Carbon nanotube growth from metallic nanoparticles deposited by pulsed-laser deposition on different substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(23): 9237-9241.
- 11 Hu A M, Rybachuk M, Lu Q B, *et al.*. Femtosecond pulsed laser deposition and optical properties of diamond-like amorphous carbon films embedded with sp<sup>2</sup>-bonded carbon chains[J]. *Diamond & Related Materials*, 2008, 17(7-10): 1643-1646.
- 12 Perry M D, Stuart B C, Banksel P S, *et al.*. Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials[J]. *J Appl Phys*, 1999, 85(9): 6803-6810.
- 13 Kant K M, Reddy N M, Rama N, *et al.*. Electrical transport and morphological study of PLD-grown nanostructured amorphous carbon thin films[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(20): 5244-5247.
- 14 Praver S, Nugent K W, Lifshitz Y, *et al.*. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp<sup>2</sup>:sp<sup>3</sup> composition [J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5(3-5): 433-438.
- 15 Irmer G, Reisel A D. Micro-Raman studies on DLC coatings[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7(8): 694-705.
- 16 Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite[J]. *J Chem Phys*, 1970, 53(3): 1126-1130.
- 17 Kumar S R S, Alshareef H N. Ultraviolet laser deposition of graphene thin films without catalytic layers[J]. *App Phys Lett*, 2013, 102(1): 012110.

栏目编辑: 张浩佳