

# 双激光沉积锗掺杂类金刚石膜的实验研究

程 勇, 陆益敏\*, 黄国俊, 郭延龙, 韦尚方, 初 华

武汉军械士官学校光电技术研究所, 湖北 武汉, 430075

**摘要** 提出了双激光沉积掺杂薄膜技术, 利用准分子纳秒激光和飞秒激光分别烧蚀石墨和锗靶材, 保持准分子纳秒激光的参数不变, 而将飞秒激光的脉冲频率逐次由 0 提高至 500 Hz, 在硅基底上获得锗含量逐次增大的掺杂类金刚石膜。实验结果表明, 随着锗掺杂量的提高, 锗掺杂类金刚石膜的折射率略微增大, 消光系数增大 7.3 倍; 表面硬度呈近似的线性降低, 降低幅度约为 41.3%; 内应力呈非线性减小并在某值趋于稳定, 降低幅度约为 78.1%。牢固度实验结果表明, 锗掺杂量的提高可以增强类金刚石膜在基底上的附着性能, 但不利于其对溶液的耐腐蚀性。研究结果为不同应用目的的掺杂类金刚石膜及其复合膜层的设计提供了实验基础, 且研究方法具有很强的可扩展性, 不仅仅限于实验所限薄膜范围。

**关键词** 薄膜; 双激光沉积; 锗掺杂类金刚石膜; 内应力; 纳米硬度; 牢固度

中图分类号 TN304.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0303001

## Experimental Research on Ge-doped Diamond-like Carbon Films Prepared by Double Laser Beams Deposition

Cheng Yong, Lu Yimin, Huang Guojun, Guo Yanlong, Wei Shangfang, Chu Hua  
*Opto-Electronics Institute, Wuhan Ordnance Non-Commissioned Officers Academy, Wuhan, Hubei 430075, China*

**Abstract** Double laser beams deposition method for preparing doped thin film is designed. An excimer nanosecond laser and a femtosecond laser are used to ablate the graphite and germanium targets, respectively. The laser parameters of the excimer nanosecond laser keeps unchanged, and the repetition frequency of the femtosecond laser changes from 0 to 500 Hz. Then the Ge-doped diamond-like carbon films with increased germanium concentration are prepared. The results of tests show that, with the improvement of germanium content, the refractive index of the Ge-doped diamond-like carbon film increases slightly, and the extinction coefficient increases 7.3 times. The surface-hardness of the films decreases by 41.3% linearly, while the inner-stress in the films reduces by 78.1% nonlinearly and tend to a steady value. The results of the fastness test show that the increasing of the germanium content can enhance the adhesion of the films on the germanium substrates, but reduce their corrupt-resistant against the circumstance. Because of the strong expansibility of the research method, the research results can not only offer the experiment base for the designs of doped diamond-like carbon films or multiple doped diamond-like carbon films in different fields, but also offer a new means of preparing other doped films for different purposes.

**Key words** thin films; double laser beams deposition; Ge-doped diamond-like carbon film; inner-stress; nano-hardness; fastness

**OCIS codes** 310.6860; 310.6805; 310.6870

## 1 引言

类金刚石(DLC)膜具有高硬度、耐磨损、抗划伤、耐腐蚀等诸多优势, 在力学、光学、电学、摩擦学等领域具有广泛的应用潜力<sup>[1]</sup>。与其他沉积方法相比, 脉冲激光沉积(PLD)技术制备的无氢 DLC 膜具有更高的硬

收稿日期: 2016-08-30; 收到修改稿日期: 2016-11-25

作者简介: 程 勇(1961—), 男, 博士, 教授, 主要从事固体激光器技术、光电技术及应用等方面的研究。

E-mail: gdyjs@263.net

\* 通信联系人。E-mail: luyimin\_zy@163.com

度和化学稳定性。但是其内应力也很高,一般高于 3 GPa,甚至高于 8 GPa<sup>[2-7]</sup>,因此膜层容易脱落,导致其应用受到限制。元素掺杂<sup>[6-8]</sup>是降低 DLC 膜内应力的有效途径,同时也是提升 DLC 膜其他方面性能的主要手段之一。传统的激光掺杂方法是使用粉末混合靶材或镶嵌式复合靶材的掺杂方式<sup>[9-12]</sup>,每改变一种掺杂元素或改变一次掺杂量都要重新制作靶材,这导致靶材利用率和工作效率都很低,而且忽视了不同材料对激光参数要求的差异性。

在双激光沉积双层膜<sup>[13]</sup>的基础上,提出了双激光沉积掺杂薄膜技术。双束激光烧蚀不同靶材就可以掺杂不同的元素,而且能根据需要调节两束激光的参数,控制两股等离子体的强度,可以方便地控制掺杂元素在薄膜中的含量,不仅避免了传统掺杂方法的不足,还可以沉积出掺杂量连续变化的薄膜。利用紫外准分子纳秒激光和近红外飞秒激光分别烧蚀石墨和锗靶材,保持准分子纳秒激光的参数不变,而改变飞秒激光的脉冲频率(0, 100, 200, 333.33, 500 Hz),即可获得不同锗含量的掺杂 DLC 膜样品。

本文的测试结果表明,随着飞秒激光频率的提高,即锗掺杂量的增大,锗掺杂 DLC 膜在 1 μm 处的折射率由纯 DLC 薄膜时的 2.519 增大至 2.768,消光系数由纯 DLC 薄膜时的 0.0085 增大至 0.0625,表面硬度则由纯 DLC 薄膜时的 59.3 GPa 降低至 34.8 GPa(在一定范围内呈近似的线性减小),内应力由纯 DLC 膜时的 -3.89 GPa 降低至 -0.85 GPa(在一定范围内呈非线性减小并趋于某值稳定);牢固度实验表明,掺杂量的提高可以增强 DLC 膜在基底的附着性能,但不利于其对溶液的耐腐蚀性。因此,锗掺杂 DLC 膜需要根据具体的应用目的而选择适当的掺杂量,来平衡各种性能参数或偏向某个指标。本研究方法具有很强的可扩展性,可以通过优化调节独立的激光参数,适用于其他应用目的的掺杂薄膜制备。

## 2 实验方法

圆形本征锗镶嵌于环形高纯石墨中制成复合靶材,如图 1(a)所示。氟化氪(KrF)准分子纳秒激光以 45° 入射烧蚀复合靶材的石墨部分产生碳等离子体,Ti:Sapphire 飞秒激光同时以 45° 入射烧蚀锗部分产生锗等离子体;基底置于两种等离子体的交叠区域,形成掺杂 DLC 膜,如图 1(b)所示。两种激光的参数如表 1 所示。

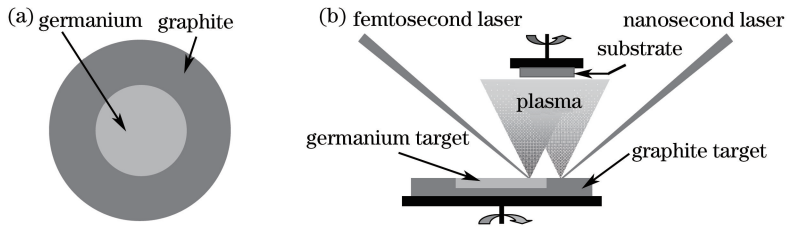


图 1 (a)复合靶材;(b)双激光沉积掺杂 DLC 膜示意图

Fig. 1 (a) Compound target; (b) schematic diagram of the deposition for doped DLC film by double lasers

表 1 纳秒激光与飞秒激光参数

Table 1 Parameters of nanosecond and femtosecond laser

Parameter	Wavelength λ /nm	Energy E /mJ	Area A /mm <sup>2</sup>	Fluence /(J/cm <sup>2</sup> )	Width t /ns
KrF	248	500	4.4	11.36	— 25
Ti:Sapphire	800	1.7	0.4	0.43	— 120

双激光沉积法易于独立调节各路激光的参数,如脉冲能量、脉冲重复频率、聚焦等。本实验中,靶材到衬底的距离为 14 cm,真空腔内的气压稳定在 1×10<sup>-5</sup> Torr(1 Torr=133.322 Pa)。准分子纳秒激光的脉冲重复频率固定为 50 Hz;而飞秒激光的脉冲重复频率分别设定为 0, 100, 200, 333.33, 500 Hz,分别沉积出不同掺杂量的掺杂 DLC 膜,5 种样品分别编号为 A、B、C、D 和 E,其中样品 A 为纯 DLC 膜。

根据前期经验,由于飞秒激光聚焦后的峰值功率密度极高(达到 10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>),会造成锗等离子体中的粒子团喷射,影响成膜质量,因此飞秒激光需经离焦处理。通过其烧蚀轨迹的微观扫描(图 2)计算出光斑(圆形)面积约 0.4 mm<sup>2</sup>,则脉冲能量密度约为 0.43 J/cm<sup>2</sup>。

以准分子纳秒激光的烧蚀时间为基准,70000 个脉冲后结束实验。

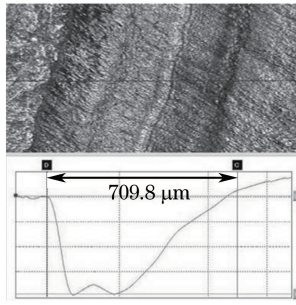


图 2 飞秒激光烧蚀轨迹的微观扫描

Fig. 2 Micrograph of ablation trace generated by femtosecond laser

### 3 测试结果与讨论

#### 3.1 光学常数

采用美国 J. A. Woollam 公司的 VASE 椭偏仪,对样品进行椭偏测试并拟合,5 个样品的膜层厚度、光学常数如表 2 所示。

表 2 样品的椭偏测试结果

Table 2 Results of ellipsometry tests

Samples	A	B	C	D	E
Thickness $l$ /nm	362	394	416	439	465
Refractive index@1 $\mu\text{m}$	2.519	2.637	2.684	2.733	2.768
Extinction coefficient@1 $\mu\text{m}$	0.0085	0.0174	0.0311	0.0460	0.0625

VASE 椭偏仪的测试能力限于可见光近红外波段,最多延伸至 1  $\mu\text{m}$ ,但仍可从数据中总结一些规律:随着掺杂量的提高,膜层折射率略有增加,可能是由于铬的存在相对提高了膜层的有效折射率。而消光系数增大的趋势相对明显,势必降低红外透射率,这可能是由于在沉积过程中,飞秒激光参数未达到最优,使掺铬 DLC 膜存在吸收而导致消光系数增大。

#### 3.2 表面硬度

利用 Agilent Nano Indenter G200 型纳米压痕仪和连续刚度法测试样品的纳米硬度,每个样品测试 10 个点,每两点之间的距离不小于压入深度的 30 倍,获得样品表面膜层的纳米硬度测试曲线;为了便于对比和分析,选择每种样品膜层硬度的典型测试曲线综合绘制成图 3(a)。

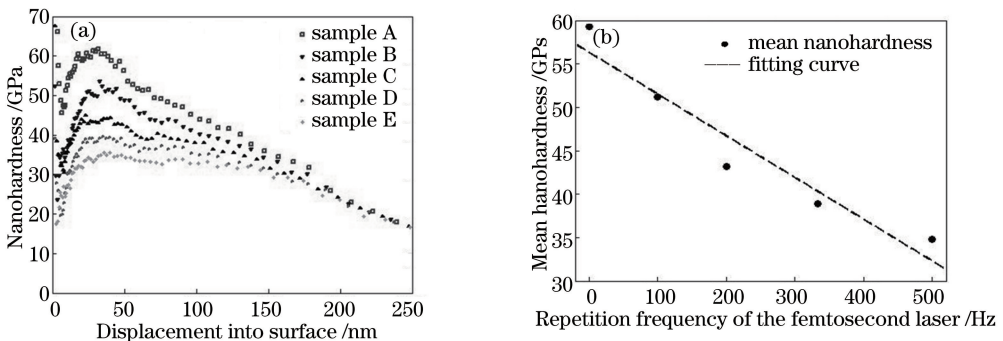


图 3 (a)纳米硬度测试曲线;(b)平均纳米硬度变化趋势

Fig. 3 (a) Nanohardness curves; (b) trend of the mean nanohardness

对纳米硬度测试曲线进行数据分析和比较。首先,计算每个测试点的平均硬度,即对每条曲线在 10%膜厚到压入深度 10 nm 间的硬度值取平均值;忽略样品表面深度 10 nm 以上的数据是为了避免表面污染对测试结果的影响,而忽略 10%膜厚以下深度的测试数据则是为了避免基底对测试结果的影响。其次,计算整个样品的平均硬度,即对 10 个测试点的平均硬度再取平均值,得到每个样品的平均硬度分别为 59.3, 51.2, 43.2, 38.9, 34.8 GPa;近似拟合(线性)出飞秒激光重复频率(即掺铬量)对样品纳米硬度的影响,结果呈

近似的线性关系,如图 3(b)所示。由此可见,掺杂也带来了负面影响,如果采用更高的掺杂量,将导致 DLC 膜不适于作为窗口的保护膜层。

### 3.3 内应力

工程上,当膜表面起伏的峰谷值(PV)远小于其曲率半径时,膜层的内应力可以通过测试镀膜前后的面型及 Stoney 公式<sup>[14]</sup>计算:

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{E_s}{1-\gamma} \frac{t_s^2}{D^2 t_f} (V_2 - V_1), \quad (1)$$

式中  $E_s$ 、 $\gamma$ 、 $t_s$  和  $D$  分别为基底的杨氏模量、泊松比、厚度和直径,  $t_f$  为膜层厚度;  $V_1$  和  $V_2$  分别为镀膜前后样品的表面起伏程度。

为保证一致性,实验采用同一批次高精抛光衬底,因此镀膜前参数一致:直径 25.0 mm,厚度 2.04 mm,经 Zygo 干涉仪测试,  $V_1$  集中于 840~890 nm 之间。根据文献[15],基底硅的杨氏模量和泊松比分别为 199 GPa和 0.28。样品 A(面型变化最大)与样品 E(面型变化最小)的面型测试结果如图 4 所示。

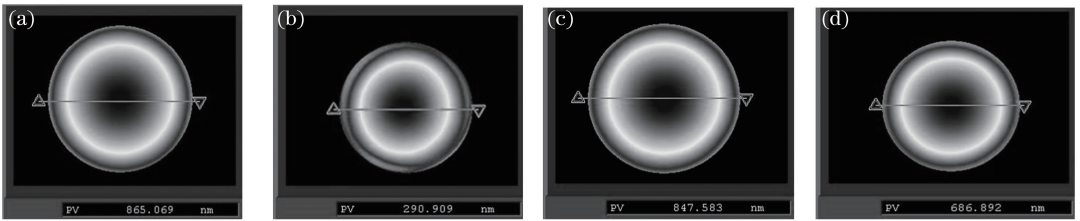


图 4 样品面型。(a)样品 A 镀膜前;(b)样品 A 镀膜后;(c)样品 E 镀膜前;(d)样品 E 镀膜后

Fig. 4 Surface of the samples. (a) Sample A before deposition; (b) sample A after deposition;

(c) sample E before deposition; (d) sample E after deposition

从图 4(a)与图 4(b)的对比中可以看出,仅 360 nm 厚的 DLC 膜就使得衬底形变非常明显,说明其内应力很大,远大于其他薄膜材料。经计算,样品 A、B、C、D、E 的内应力分别为 -3.89, -2.45, -1.91, -1.16, -0.85 GPa,近似拟合(3 次多项式)出飞秒激光重复频率(即掺锆量)对样品内应力的影响,结果如图 5 所示。

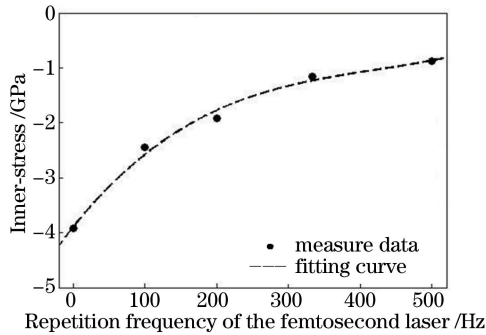


图 5 飞秒激光重复频率对 DLC 膜内应力的影响

Fig. 5 Influence of repetition frequency of the femtosecond laser on inner-stress of DLC film

由图 5 可知,随着飞秒激光重复频率(即掺锆量)的提高,掺锆 DLC 膜的内应力逐渐降低;少量掺杂时降低幅度明显,而掺杂量较大时,降低幅度变小,从拟合曲线上来看,内应力趋于稳定。内应力降低的原因可能为以下两个方面:第一,由于碳元素与锆元素结合形成碳-锆化学键,该键能低于 P-DLC 膜中单一的碳-碳键能,从而释放出一定能量,能够缓解网络畸变;第二,掺杂锆的存在避免了像纯 DLC 膜中那样的内应力累积。根据光学常数的测试结果,大量掺杂时膜吸收变大,已不适用于红外光学窗口,因此不再考虑更大量掺杂时的情况。

### 3.4 牢固度及耐蚀性

薄膜牢固性能一般是指膜层与基底或膜层与膜层之间的结合强度,膜层附着牢固是其工程应用的前提。本实验依据 GJB 2485—1995《光学膜层通用规范》,对锆掺杂 DLC 膜样品进行了胶粘、重摩擦和盐溶液浸泡实验等常见牢固性能测试。其中:胶粘测试为采用 2 cm 宽、剥离强度不小于 2.74 N/cm 胶带纸粘在膜层表

面,垂直迅速拉起;重摩擦测试为使用压力 9.8 N 的橡皮头摩擦膜层 40 次;盐溶液浸泡实验是在室温下使用质量比为 4.5% 的 NaCl 或 NaOH 溶液浸泡样品 24 h,后者为追加的耐蚀性测试。实验结果如表 3 所示,其中,重摩擦测试后膜层脱落的样品 A、胶粘测试后膜层脱落的样品 C 及 NaOH 溶液腐蚀后膜层脱落的样品 E 的表面局部形貌见图 6。

表 3 锆掺杂 DLC 膜样品的牢固性能及耐蚀性测试结果  
Table. 3 Fastness and corrosion resistance tests of the Ge-doped DLC films

Samples	Heavy friction test	Tape stick test	Corrosion resistance test in NaCl solution	Corrosion resistance test in NaOH solution
A	Damaged	Damaged	Well	Well
B	Part damaged	Part damaged	Well	3 spots corroded
C	Well	Part damaged	Well	20% area corroded
D	Well	Well	Well	60% area corroded
E	Well	Well	4 spots corroded	90% area corroded

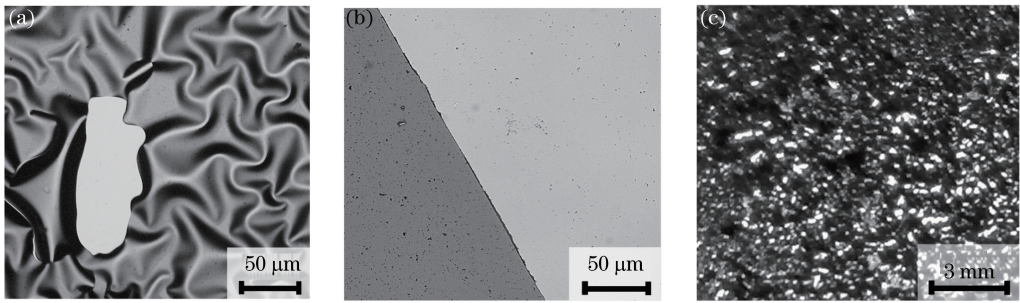


图 6 牢固性能及耐蚀性测试后部分样品的表面形貌。(a)重摩擦测试后的样品 A;(b)胶粘测试后的样品 C;  
(c)NaOH 腐蚀实验后的样品 E

Fig. 6 Surfaces of some samples after fastness and corrosion resistance tests. (a) Sample A after the friction test;  
(b) sample C after the tape stick test; (c) sample E after the NaOH corrosion test

图 6(a)所示为样品 A 局部受到重摩擦时整个膜层脱落的皱褶样式,这是纯 DLC 膜高内应力的典型反映;图 6(b)中颜色较深的部分为锆掺杂 DLC 膜的残留,而颜色较浅的部分为膜层被粘掉后留下的基底本色;图 6(c)所示为样品 E 浸泡 NaOH 溶液 24 h 后的局部照片,大部分位置已被腐蚀。

从重摩擦胶粘和盐溶液浸泡实验中可以看出,随着膜层中的锆含量的增加,膜层的牢固性能越来越好;但同时其耐蚀性则随之降低,尤其当锆含量较高时,耐蚀性急剧下降。

## 4 结 论

本研究提出了双激光沉积掺杂薄膜技术,利用紫外准分子纳秒激光和近红外飞秒激光分别烧蚀石墨和锆靶材,保持准分子纳秒激光的参数不变,逐次提高飞秒激光的脉冲频率,获得锆掺杂含量逐次增大的锆掺杂 DLC 膜样品。实验结果表明,随着飞秒激光脉冲频率的提高(即锆掺杂量的增大),锆掺杂 DLC 膜的折射率和消光系数均增大,表面硬度则在一定范围内呈近似的线性减小,内应力在一定范围内呈非线性减小并在某值趋于稳定;牢固度实验表明,锆掺杂量的提高可以增强锆掺杂 DLC 膜在基底上的附着性能,但不利于其对溶液的耐腐蚀性。因此,锆掺杂 DLC 膜需要根据具体的应用目的而选择适当的掺杂量,达到平衡各种性能参数或偏向某个指标的目的。

## 参 考 文 献

[1] Xue Q J, Wang L P. Thin film materials of carbon-base DLC[M]. Beijing: Science Press, 2012.  
薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012.

[2] Narayan R J. Laser Processing of diamond-like carbon-metal composites[J]. Applied Surface Science, 2005, 245(1-4): 420-430.

[3] Goncharov V, Gusakov G, Puzryev M, et al. Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from

- different carbon targets[J]. Publication of the Astronomical Observatory of Belgrade, 2010, 89(4): 125-129.
- [4] Bonis A D, Rau J V, Santagata A, *et al.* Diamond-like carbon thin films produced by femtosecond pulsed laser deposition of fullerite[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(12): 3747-3753.
- [5] Wang X M, Wu W D, Li S Y, *et al.* Properties of W doped diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(7): 1251-1255.
- [6] Camargo S S, Santos R A, Baia Neto A L, *et al.* Structural modifications and temperature stability of silicon incorporated diamond-like a-C:H films[J]. Thin Solid Films, 1998, 332(1-2): 130-135.
- [7] Wu W J, Hon M H. Thermal stability of diamond-like carbon films with added silicon[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 111(2-3): 134-140.
- [8] Kleinsorge B, Ferrari A C, Robertson J, *et al.* Influence of nitrogen and temperature on the deposition of tetrahedrally bonded amorphous carbon[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(2): 1149-1157.
- [9] Zhang H, He E Q, Yang N, *et al.* Study of preparation conditions of high-temperature superconductor (Bi, Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> thin films by pulsed laser deposition[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(11): 1642-4646.  
张 辉, 何恩全, 杨 宁, 等. 紫外激光脉冲沉积法制备高温超导 (Bi, Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 薄膜的研究[J]. 功能材料, 2013, 44(11): 1642-4646.
- [10] Nane O, Özçelika B, Abukay D. The effects of the post-annealing temperature on the growth mechanism of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> thin films produced on MgO(100) single crystal substrates by pulsed laser deposition (PLD)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 566(1): 175-179.
- [11] Wang Y L, Wang H W, Wang X F. The cobalt oxide/hydroxide nanowall array film prepared by pulsed laser deposition for supercapacitors with superb-rate capability[J]. Electrochimica Acta, 2013, 92(2): 298-303.
- [12] Ahmed I Ali, Park K, Ullah A, *et al.* Ferroelectric enhancement of La-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films using SrTiO<sub>3</sub> buffer layer[J]. Thin Solid Films, 2014, 551(1): 127-130.
- [13] Cheng Y, Wang S Y, Lu Y M, *et al.* Research of diamond-like carbon film deposited by double pulsed lasers[J]. Advances in Science and Technology: 6<sup>th</sup> Forum on New Materials-Part C, 2014, 95: 11-16.
- [14] Wan Q, Lu Y M, Mi C W, *et al.* Research on anti-reflective and protective diamond-like carbon film deposited by 248 nm nanosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(9): 093101.  
万 强, 陆益敏, 米朝伟, 等. 248 nm 纳秒激光沉积类金刚石增透保护膜的工艺研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(9): 093101.
- [15] Weber M J. Handbook of optical materials[M]. New York: CRC Press, 2003.