

脉冲激光沉积功能薄膜的研究进展

程 勇 陆益敏 郭延龙 黄国俊 王淑云 朱孟真 黎 伟 米朝伟 曹海源

武汉军械士官学校光电技术研究所, 湖北 武汉 430075

摘要 脉冲激光沉积技术是制备先进光学薄膜与纳米光学器件的重要手段和前沿领域,是国际研究的热点。介绍了脉冲激光沉积技术原理与特点、制备功能薄膜的研究现状和发展动向,着重阐述了双激光沉积制备功能薄膜的研究现状与未来发展;同时基于更高的需求,针对脉冲激光沉积技术的特点,设计构建了结合动能粒子磁过滤技术的激光沉积系统,提出了融合原子层沉积技术的发展思想,为提高激光沉积功能薄膜性能提供了硬件支撑和技术指导。

关键词 激光技术; 脉冲激光沉积; 功能薄膜; 超短脉冲激光; 双激光; 磁过滤技术

中图分类号 TN304.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.120003

Development of Function Films Prepared by Pulsed Laser Deposition Technology

Cheng Yong Lu Yimin Guo Yanlong Huang Guojun Wang Shuyun Zhu Mengzhen
Li Wei Mi Chaowei Cao Haiyuan

Opto-Electronics Facility, Wuhan Ordnance Non-Commissioned Officers Academy, Wuhan, Hubei 430075, China

Abstract Pulsed laser deposition technology, which is considered to be one of the best method for preparing function films, has the large development potential and broad application. It's indicated that: mostly all the films could be prepared by pulsed laser deposition technology; most of pulsed laser depositions are carried out by excimer laser with the wavelength of 248 nm whose photon energy is high, and most of films are prepared by single laser in the gas and heater condition; the films prepared by pulsed laser deposition are amorphous or polycrystalline, and a few of single crystal films are prepared just in the condition of very high temperature and vacuum. On the base of the characteristics of this technology, the pulsed laser deposition system with magnetic filter technology is designed and founded to supply the technology and hardware base for improving the performances of function films prepared by pulsed laser deposition.

Key words laser technique; pulsed laser deposition; function films; ultra-short pulse; double laser beams; magnetic filter technology

OCIS codes 140.3460; 310.6870; 160.2750

1 引言

薄膜材料已经在半导体材料、超导材料、生物材料、铁电/铁磁材料等各方面得到了广泛应用。作为新型的功能薄膜制备技术,脉冲激光沉积(PLD)是一种先进材料的先进制造技术,与传统方法相比,具有诸多优势,它能够对沉积的材料进行精确的“基因重组”,在高硬度碳基材料(碳纳米管、石墨烯与纳米金刚石)、集成光电子器件、低温超导和第三代红外成像器件碲锌镉(CdZnTe)基板以及令人振奋的新型态人工结构材料“超材料”等领域具有极富发展前景的应用潜力,是研究和开发新型高性能材料的一种有效途径。

文中介绍了脉冲激光沉积薄膜的基本原理及优势特点,分析了PLD技术在制备半导体膜、超导与铁性薄膜、保护薄膜及其他功能薄膜方面的应用研究。报道表明,PLD技术是目前最好的制备薄膜的方法之一,几乎能够制备所有薄膜材料,具有很大的发展潜力和广泛的应用前景。其研究现状主要表现为:1)沉积源以单光子能量高、脉冲能量大的准分子激光为主,只有少数研究采用其他激光器;2)大多在气氛环境和基底

收稿日期: 2015-06-11; 收到修改稿日期: 2015-07-21; 网络出版日期: 2015-11-26

作者简介: 程 勇(1961—),男,博士,教授,主要从事全固态激光器与激光沉积功能薄膜等方面的研究。

Email: gdyjs@263.net; luyimin_zy@163.com

加热条件下的单一激光沉积为主,高真空和常温条件下或者多激光沉积的报道少;3) 制备的薄膜以非晶或多晶为主,只有少数研究在极为高温、高基本真空的沉积条件下制备出单晶薄膜。近年来的研究报道也显现出一些发展的新动向:1) 高重频与超短脉冲激光被越来越多地使用;2) 多激光复合沉积技术被开发的速度加快;3) 与其他沉积技术相结合制备性能要求更高的薄膜成为又一发展趋势。

根据对研究现状的把握和发展动向的预测,设计构建了结合动能粒子磁过滤技术的激光沉积系统,并提出了PLD技术融合原子层沉积(ALD)技术的思想,为提高激光沉积功能薄膜性能开辟了新的思路。

2 PLD 技术原理与优势特点

PLD 技术的基本原理如图 1 所示。聚焦或离焦激光(laser)通过窗口(window)进入真空室(chamber),烧蚀靶材(target)形成高斯态分布喷射的等离子体(plasma),等离子体中的粒子(包括众多的粒子、离子、原子和原子团簇等)喷射中遇到基底(substrate),在其表面凝结成膜。不同薄膜材料所需条件不同,譬如,某些材料需要在气氛条件(gas channels)下制备,而有些则需要对基底加热(heater)才能获得更好的预期性能。

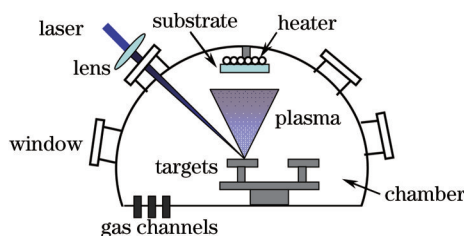


图 1 PLD 基本原理示意图

Fig.1 Sketch of PLD technology

与化学气相、磁控溅射、电弧沉积、电子束蒸发等传统方法相比,PLD 技术具有诸多优势:

- 1) 反应迅速、沉积速率高^[1-3],如利用高重频激光器制备 MgO₂ 薄膜,其沉积速率可达到 2 nm/s 甚至更高;
- 2) 定向性强、薄膜沉积分辨率高,尤其是结合飞秒激光,易于实现微区沉积^[3],制备出精细粒度、精细微结构的功能膜^[2,4-6]以及结构可控的多层膜^[7];
- 3) 可对化学成分复杂的复合材料进行全等同镀膜,易于保证镀膜后化学计量比的稳定^[8-10];
- 4) 在生长过程中可原位引入多种气体^[11],对提高薄膜质量有重要意义;
- 5) 粒子动能高,一般无需高温加热,避免了基底在高温下易分解的限制。

3 PLD 技术制备功能薄膜的研究现状

PLD 技术几乎可以制备所有功能薄膜,覆盖了半导体薄膜、超导薄膜、铁性(铁电、铁磁或两者兼容)薄膜、保护薄膜,以及固体润滑、光感变性、浸渍扩散阴极、各类探针等一系列功能薄膜。

3.1 半导体膜

PLD 技术是制备半导体薄膜(尤其是 ZnO)的重要手段。ZnO 是一种重要的光电材料,具有带隙宽、激子结合能大、原料价格低廉、无毒、热稳定性好、抗辐射性能高等优点,是一种重要的新型化合物宽带隙半导体材料,在紫外探测器件、发光器件等领域具有很强的应用前景^[12-14],被认为是很有前景的第三代半导体材料。为了提高 ZnO 薄膜的电导率、透光性、光学带隙等性能,掺杂薄膜或多层复合薄膜被广泛应用。

衡量半导体 ZnO 薄膜性能的参数主要包括:载流子浓度、电阻率、塞贝克效应、光谱透过带隙、光谱透射率,以及薄膜表面粗糙程度等。Negi 等^[15]在氧气气氛 1×10^{-3} Pa 条件下,利用 248 nm 准分子激光烧蚀 CoO、Co₃O₄、ZnO 混合靶材,在单晶蓝宝石上制备出 Co 掺杂 ZnO 薄膜,载流子浓度达到 1×10^{22} cm⁻³,接近高掺杂半导体硅的水平。苏雪琼等^[16]在 500 °C 条件下,采用 355 nm 波长调 Q 的 Nd:YAG 脉冲激光(脉宽 10 ns、脉冲能量 420 mW)沉积出表面粗糙度小、电阻率为 3.847×10^{-2} Ω·cm、载流子浓度为 5.453×10^{19} cm⁻³ 的 ZnO 薄膜。郑必举等^[17]在温度 300 °C 的氧气气氛条件下,利用激光交替烧蚀 Zn 靶和 Cd 靶,制备出 ZnO 和 CdO 交替层叠的复合薄膜,在保持 ZnO 的光学特性前提下,载流子浓度为 4.05×10^{19} cm⁻³、电阻率降低至 2.2×10^{-3} Ω·cm。Luo 等^[18]在单晶硅基底温度 700 °C 的条件下,采用 248 nm 准分子激光依次烧蚀 ZnO 和 Ca₃Co₄O₉ 靶材,制备出异质结构薄膜,室温下的塞贝克系数可达 119.3 μV/K。Zou 等^[19]在 13 Pa 氧气气氛和温度 600 °C 的条件下,采用 248 nm 准分子激光

烧蚀 ZnO(99.99%)和 Ga₂O₃(99.999%)混合靶材,在单晶硅基底(001)上制备出 Ga 掺杂 ZnO 薄膜,450~750 nm 光谱范围内平均透射率超过 80%、光学带隙由未掺杂时的 3.26 eV 提高到 3.33 eV。

激光沉积其他半导体薄膜的研究也有很多报道:

张春伟等^[20]采用 248 nm 的准分子激光制备出膜厚 150 nm、电阻率低至 $2.611 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、禁带宽度 4.29 eV、平均透射率在 90% 以上的掺钼 ITO 薄膜。李明等^[21]采用 248 nm、25 ns 的紫外准分子激光在聚乙烯对苯二甲酸酯基底上沉积铜锌氧化物(IZO)、铜锡氧化物(ITO)和铝掺杂氧化锌(AZO)等透明导电薄膜(TCO),在可见光范围内的光学透射率超过 90%、电阻率达到 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,薄膜均匀、光滑、附着好,且无裂缝或任何其他扩展的缺陷。Takayama 等^[22]采用 1.06 μm 的 YAG 激光在 p 型 Si 基底上制备出掺 P 的 n 型 DLC 膜,研究发现,在加热辅助条件下,最大开路电压和短路电流分别由 35~45 mV、0.24 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 20 mV、0.007 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$;

Reinacher 等^[23]在基底温度 550 $^{\circ}\text{C}$ 、5 Pa 的氧气气氛条件下,采用 248 nm 准分子激光烧蚀 Li₆BaLa₂Ta₂O₁₂ 靶材,制备出 Li₆BaLa₂Ta₂O₁₂ 固体电解质薄膜,离子电导率可达 $2 \times 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$ 。而 Yusuke 等^[24]在 5 Pa 氩气气氛条件下,利用 248 nm、25 ns 的准分子激光烧蚀高纯 Li₂S 和 GeS₂ 的混合粉末(未烧结),制备出一种 Li₂S-GeS₂(Li₂S 摩尔分数为 67~83%)混合固体电解质薄膜,测试发现薄膜的离子电导率随 Li₂S 含量增加而提高,最大时达到 $1.8 \times 10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$;

陈琛^[25]、李丽丽^[26]、胡居广^[27]、孙乃坤^[28]等分别报道了 SnO₂、SnS、CIGS 及掺杂 Al₂O₃ 等其他半导体薄膜的研究,尽管他们所关注的材料特性、测试结果有所不同,但相同的都是利用 PLD 法,而且均采用波长 248 nm (KrF)或 308 nm (XeCl)的准分子激光器作为沉积源。

3.2 超导与铁性薄膜

超导薄膜比块材料的制备成本低、实用性更强,多应用于射频及微波通讯领域、测热辐射仪、异质结及约瑟夫森结等精密测量上,应用领域十分广阔。

YBCO 薄膜是一种典型且比较成熟的超导材料。张华等^[29-30]利用 248 nm 的 KrF 紫外准分子激光,在 CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW 基底上连续制备出 YBCO 超导薄膜,分析了衬底温度、薄膜厚度和退火时间分别对 YBCO 的织构、表面形貌及 *c* 轴晶格常数的影响,最终得到高质量的 YBCO 涂层导体,临界温度为 77 K、临界电流密度达 $1.3 \times 10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。

Bi_xPb_{1-x}Sr₂CaCu₂O₈ 薄膜的超导特性优于 YBCO,合适的沉积工艺能够获得更高的临界电流密度,不过其成分及其化学计量比复杂,只有 PLD 技术才能够实现该薄膜的制备。张辉等^[31]采用 248 nm、28 ns 的紫外准分子激光烧蚀 Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr₂CaCu₂O₈ 多晶靶材,制备出均获得了具有 *c* 轴取向、无杂相及无挥发(分解)的 (Bi, Pb)₂Sr₂CaCu₂O₈ 超导薄膜,并通过实验测试对比,获得了低温沉积/高温退火与高温沉积两种方法的优化参数。Nane 等^[32]利用 248 nm 紫外准分子激光,在单晶 MgO(100)基底上制备出 Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈ 超导薄膜,经 820 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理,临界温度为 82 K、临界电流密度达 $3 \times 10^7 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。

其他超导材料的研究还有以下报道:Lin 等^[33]采用激光沉积法在 MgO 基底上制备出厚度 20 nm 与 120 nm 交替结构(宽度 10 μm)的 FeSe_{0.3}Te_{0.7} 超导薄膜,观察到非旋转面超导带隙为 5.2 meV、旋转面超导带隙为 1.78 meV,性能与 FeSeTe 超导材料非常接近;Sawano 等^[34]利用 248 nm 准分子激光交替烧蚀 SmBa₂Cu₃O_y 和 BaMO₃(M=Hf、Zn、Sn)靶材,在 IBAD-MgO 基底上制备出 BaMO₃ 掺杂的 SmBa₂Cu₃O_y 薄膜,临界电流密度达到 $3 \times 10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$;Takahashi 等^[35]在基底温度 850 $^{\circ}\text{C}$ ~920 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,利用 248 nm 准分子激光烧蚀 Sm、Eu、Gd 混合靶材(比例 1:1:1),在 LaAlO₃ 基底上制备出纳米尺度的 (Sm_{0.33}Eu_{0.33}Gd_{0.33})Ba₂Cu₃O_y 薄膜,77 K 时临界电流密度达到 $1.4 \times 10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$ 、5 K 时临界电流密度达到 $62.7 \times 10^9 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。

铁性材料的特征是它同时具有铁磁相和铁电相,且两种铁相之间存在着相互耦合作用,它的磁极化可通过电场控制,电极化也可通过外加磁场控制。这样的特性给铁性材料在器件上的应用带来巨大的潜力,如大到电力电子中的变压器,小到集成电路或信息存贮上的传感器件,以及非易失性存贮器、多态存贮器等。目前越来越多的研究是铁性复合薄膜。

在铁电薄膜材料方面,李理、张菲等^[36-37]以 MgO 为缓冲层,采用 248 nm、30 ns 紫外准分子激光,在基底温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,制备出基本满足存储器需要的 PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃(PZT)铁电薄膜,薄膜漏电流密度可降至 $8 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。Yang^[38]在高真空条件($4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$)下,利用 248 nm 准分子激光交替烧蚀 Mn₃O₄ 和 V₂O₅ 靶材,

制备出钒掺杂的多晶 Mn_2O_3 电容薄膜, 电容能力达到 95 F/g; 而 Wang 等^[39]在 O_2/H_2 气氛环境中, 采用两束 Nd:YAG(波长 1.06 μm) 激光分别烧蚀铝靶和钴靶, 制备出含钴氧化物和氢氧化物的电容阵列薄膜, 该阵列具有高分辨率的毛细结构, 电容能力可达 690 F/g, 且具有很高的稳定性(每 1000 次充放电周期性性能下降 0.3%)。Ali 等^[40]在 13 Pa 氧气氛和基底温度 700 $^\circ\text{C}$ 条件下, 利用 248 nm 准分子激光依次烧蚀 SrTiO_3 靶材和 SrCO_3 (99.99%)、 TiO_2 (99.99%)、 BaCO_3 (99.9%)、 La_2O_3 (99.99%) 混合靶材, 在 MnO 基底上制备出以 SrTiO_3 薄膜为缓冲层的 La 掺杂 BaTiO_3 铁性薄膜(LBTO), 其漏电流密度降至 $9 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 、剩余极化强度降为 3 C/cm^2 。

在铁磁薄膜材料方面, 姜守振等^[41]在 O_2 气氛条件下, 采用波长 248 nm 的紫外准分子激光烧蚀掺 Co(5%) 的 ZnO 靶材, 在单晶 Si 衬底上制备出 $\text{ZnO}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 薄膜, 研究了衬底温度对控制薄膜中间隙锌、氧空位及晶格缺陷的影响, 并在衬底温度为 500 $^\circ\text{C}$ 时得到最大饱和磁矩为 0.55 $\mu\text{B/C}$ 。Song 等^[42]在单晶 Al_2O_3 (0001) 基底温度 500 $^\circ\text{C}$ 条件下, 采用 248 nm 准分子激光制备出掺钴单晶 CeO_2 薄膜(111), 薄膜平面正交方向上的法拉第旋转效应达到 4800 $^\circ/\text{cm}$ 。Kim 等^[43]在 52 Pa 氧气氛和 800 $^\circ\text{C}$ 条件下, 利用 Nd:YAG 烧蚀 La_2O_3 、 SrCO_3 、 Mn_2O_3 混合靶材(1100 $^\circ\text{C}$ 烧结), 在单晶 MgO(100) 上制备出 45 nm 厚的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 铁磁性薄膜, 在室温条件下即观察到明显的平面霍尔效应。Nguyena 等^[43]采用 PLD 技术在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上制备出 500 nm 厚的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) 薄膜, 剩余极化强度降至 22.6 $\mu\text{C/cm}^2$ 。罗文博^[45]、黄艳芹^[46]、赵庆勋^[47]等均采用 248 nm 紫外准分子激光沉积出 BiFeO_3 铁磁薄膜, 剩余极化强度约为 65 $\mu\text{C/cm}^2$ 。

3.3 保护薄膜

某些块体材料或薄膜材料虽然满足技术指标, 但由于自身的一些缺陷(如质地软易被划伤、化学稳定性差易被腐蚀等), 还不能直接应用于实际, 需要在其表面覆盖具有保护功能的薄膜。

由于类金刚石(DLC)膜具有硬度高、耐腐蚀、透射性好、摩擦系数低等类似天然金刚石的特性, 因此, 在各个领域的研究都很广泛, 尤其是在硬质保护、化学耐腐蚀方面尤为突出。PLD 法作为新的沉积技术, 产生的离子动能高, 非常适合应用于高硬度、高透射率、高附着力的 DLC 膜, 在 DLC 膜的制备方法中, 占据越来越重的地位。

王雪敏等^[48]报道了激光沉积掺钨 DLC 膜的研究, 使 DLC 膜的内应力下降了 1 个数量级。Csorbai 等^[49]在化学气相沉积法(CVD)制备的 2.4 μm 厚金刚石膜基础上, 利用 1.054 μm 、40 ns 的激光沉积出 DLC 膜, 研究了 DLC 膜厚度对整体膜层的硬度、耐腐蚀性、表面粗糙度以及内应力等性能的影响。

程勇等^[50-57]专注于激光沉积光学级 DLC 膜的应用研究, 利用 248 nm 紫外准分子激光和 800 nm 飞秒激光两种激光, 开发了双波长激光沉积技术, 使硅基底上类金刚石膜的硬度高达 56 Gpa、4 μm 处透射率接近理论值, 不仅具有抗划伤、耐腐蚀的力学、化学性能, 而且可作为恶劣环境中红外窗口的增透膜使用; 同时, 实现了直径 200 mm 大尺寸平面和球面基底上的均匀镀膜, 满足了工程化应用要求。

PLD 其他硬质保护膜材料的研究还包括碳化硼^[58]、氮化硼^[59]、硼碳氮^[60-61]、氮化铝/氮化钛^[62]等, 虽然涵盖了电学、化学、光学、力学等广泛领域, 但都是关注这些材料的抗划伤、耐腐蚀及热稳定等起保护功能的特性。

3.4 其他功能薄膜

PLD 技术制备的功能薄膜也广泛应用于其他领域, 如摩擦领域(固体润滑)、激光防护领域(智能窗口)、微电子领域(阴极材料)、电化学领域(重金属检测探针)及过渡层/缓冲层(提高薄膜性能或膜基结合力)等。

Grigoriev 等^[63]利用调 Q 的 Nd:YAG 激光(波长 1.06 μm 、脉宽 15 ns)依次烧蚀石墨和掺 Ni 的 MoSe_2 靶材, 制备出梯度变化的 Mo-Se-N-C 低摩擦润滑薄膜, 摩擦系数低至 0.06, 磨损率降至 $3.2 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

王淑云等^[64]研究了 PLD 制备二氧化钒薄膜的技术优势、相关问题及其解决措施, 分析了其弱光下高透、强光下高反的光电特性及其作为光电装备智能窗口的国防应用前景。

彭真等^[65]利用 355 nm 激光制备了一种 W-BaO- Sc_2O_3 -SrO 薄膜的浸渍扩散阴极, 在 1100 $^\circ\text{C}$ 工作温度下零场发射电流密度达到 305.5 A/cm^2 。

Fasaki 等^[66]在氧气气氛条件下, 采用 248 nm 准分子激光和 355 nm Nd:YAG 激光同一时间分别烧蚀 Ni 靶和 Au 靶, 在硅基底(含 SiO_2 过渡层)上制备出 $\text{NiO}_2 \cdot \text{Au}$ 薄膜, 用于探测氢的探针, 130 $^\circ\text{C}$ 时氢最低可探测浓度降至 5×10^{-6} 。Kumari 等^[67]采用 532 nm 的 Nd:YAG 激光烧蚀掺有 Cr_2O_3 的 Al_2O_3 粉末, 并经 1400 $^\circ\text{C}$ 高温退火, 在蓝宝石基底上制备出可作为温度探针的红宝石薄膜, 在 138 K~368 K 温度范围内, 响应率曲线对温度

的变化呈良好的线性依赖关系。Liu等^[68]在高真空条件(1×10^{-4} Pa)下,采用248 nm准分子激光烧蚀Zr、W、Mo混合的靶材(摩尔比例为1:1.1:0.9),在石英基底上制备出用于温度探测的 $ZrW_{1.1}Mo_{0.9}O_8$ 薄膜,在100℃~600℃范围内具有较高的热膨胀系数,可达 $-8.65 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。Khadro等^[69]采用波长800 nm、脉宽150 fs的飞秒激光制备了掺杂量掺硼DLC膜探针,经过电化学性能测试发现,与未掺硼时相比,掺硼DLC膜对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Hg^{2+} 等重金属离子的探测灵敏均大幅提高。

4 PLD技术发展动向

从目前的文献来看,PLD技术的发展具有3个较为明显的趋势:1)超短脉冲与高重频激光逐渐得到关注;2)双激光或多激光技术被逐渐引入;3)结合其他沉积方法,形成新的薄膜制备技术。

4.1 超短脉冲与高重频激光

超短脉冲(如皮秒和飞秒)具有极高的峰值功率,产生的离子动能高、易于精细控制,从而可以制备独特结构的纳米薄膜^[3];同时,激光烧蚀靶材越过了对靶材的气化过程,直接使其离子化,因此几乎无热效应,可以避免对靶材的热冲击,实现所谓的冷加工,提高薄膜质量。近年来,超短脉冲激光被越来越多地应用到PLD技术中^[4,50-52,55]。

为了提高工业化水平或加快实验进度,高重频激光器在PLD技术中的应用日益明显,目前报道的脉冲重复频率可达20 kHz^[1],其对 MnO_x 的沉积速率可达2 nm/s,比CVD的沉积速率高1~2个数量级。

4.2 双/多激光沉积技术

与传统方法相比,PLD技术的优势之一就是擅于制备成分复杂的化合物膜。但不同材料需求不同激光参数,单一激光很难满足众多的工艺需求,因此引入多激光成为重要的发展趋势。目前,有报道的研究主要是双激光沉积(DLBD)技术的开发。

DLBD技术原理如图2所示。双激光可以是同一激光器输出激光进行分束^[70],也可以是两路独立的激光器分别输出激光^[71],某些研究还对两束激光进行同步或异步控制^[39,66];两束激光同时或交替烧蚀两个靶材形成空间上相互重叠的等离子体,使位于其中区域的基底可以同时或交替接收两部分动能粒子的轰击和附着,从而形成功能薄膜。

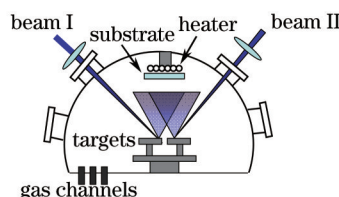


图2 双激光沉积技术示意图

Fig.2 Sketch of DLBD technology

采用DLBD技术,可以根据对功能薄膜的性能要求改变或调整沉积参数,同时提高薄膜在不同方面的性能指标,制备出综合性能优异的掺杂膜或多层膜^[57]。程勇等^[72-73]利用248 nm准分子激光与800 nm飞秒激光的不同特性,开发出双激光制备掺杂梯度膜与过渡层专利技术,实现了透射率、硬度、内应力等性能的优化匹配,在直径200 mm的硫化锌窗口上制备出均匀的(不均匀性小于等于 $\pm 4\%$)、高透射(85%)、高硬度(30 GPa)、耐腐蚀的DLC增透保护膜。

双激光沉积薄膜的另一种方式是,一束主激光烧蚀靶材、形成等离子体,另一束辅助激光(一般为离焦状态)辐照等离子体、提高粒子动能,以提高膜层性能。杨慧敏等^[74]采用该技术,制备出晶粒尺寸约5 nm、粒度分布均匀的金刚石薄膜。

4.3 结合其他沉积技术

为了进一步提高薄膜质量,结合其他沉积方法的PLD技术正在兴起:

Csorbai等^[49]先利用CVD法制备出2.4 μm 厚的金刚石膜,再采用1.054 μm 、40 ns的激光在其表面沉积DLC膜,发现该复合膜层的表面硬度、耐腐蚀性等性能较CVD法,得到很大的提高,而内应力与PLD技术相比降低很多。Kawwam等^[75]将PLD与射频磁控溅射(RF)技术相结合,PLD源为波长248 nm、脉宽20 ns、重频15 Hz、能量密度1.0 J/cm²的准分子激光器,RF源频率为13.6 MHz、功率为400 W,在MnO基底上制备出

CuO 薄膜;与氧气气氛下单激光沉积的同类薄膜相比,性能略有提高,该研究正在深入进行中。

激光产生的等离子体具有粒子动能高的优点,但粒子成分复杂,包含了带正电的多价离子、带负电的电子、中性的原子、原子团簇甚至大颗粒。成分复杂的粒子无差别地凝结于基底形成薄膜,势必影响薄膜性能的提高。因此,笔者认为,PLD 结合磁过滤技术,对等离子体进行过滤,并且融合原子层沉积技术,那么在三维(3D)集成电子线路等更广泛领域将会产生更好的应用前景。

磁过滤技术目前在真空电弧沉积法中应用较为成熟,但真空电弧方法有其自身局限性:1) 阴极必须能够导电,才能形成电弧,因此,真空电弧沉积方法只局限于导电材料,而对不导电材料无能为力;2) 在真空度较低时,辉光放电将取代电弧放电,因此,真空电弧沉积不能添加辅助气体,对于绝大部分薄膜的制备,这是该技术致命的缺陷。相比之下,PLD 技术不存在该方面的问题。鉴于此,设计构建了一种结合磁过滤技术的激光沉积系统,图3示出了其基本原理。

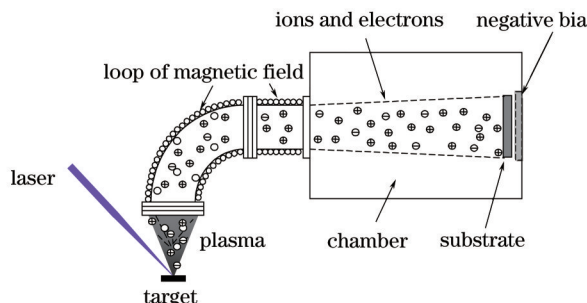


图3 结合磁过滤技术的激光沉积技术示意图

Fig.3 Sketch of PLD with magnetic filter technology

激光(laser)烧蚀靶材(target)产生等离子体(plasma),其中的各种粒子通过弯管型的磁场线圈(loop of magnetic field);带电粒子在磁场中受到洛伦兹力作用,作圆周运动,而不带电粒子则不受磁场影响、作直线运动;于是原子、原子团簇及大颗粒等碰撞到弯管壁上,只有离子和电子(ions and electrons)可以通过设计好的磁场弯管、进入真空室(chamber),对基底实施镀膜;同时,通过聚焦磁场使离子束聚焦,并控制其飞行方向,实现大范围扫描实现大面积薄膜的均匀性;其后,由于离子带正电,在基底处添加可调的脉冲负偏压(negative bias),进一步增加离子动能。

5 结 论

目前的 PLD 技术制备功能薄膜具有如下特点:

- 1) PLD 技术几乎覆盖了所有功能薄膜的制备,尤其是对于成分复杂、化学计量比严格控制的薄膜,PLD 技术具有极好的应用价值;
- 2) 激光沉积源以单光子能量高、脉冲能量大的紫外 248 nm 准分子激光器为主,只有少数研究采用其他激光器,如紫外 193 nm 或 308 nm 准分子激光、近红外 1.06 μm Nd:YAG 激光或 800 nm 飞秒激光;
- 3) 沉积源以单一激光为主,双激光甚至多激光沉积手段使用不多;
- 4) 多在气氛环境和基底加热条件下制备功能薄膜,仅有少数研究在高真空/高本底真空和常温条件下进行;
- 5) 制备的薄膜以非晶或多晶为主,少数研究在极为苛刻的沉积条件下(高温、高真空度或高的基本真空度等)制备出单晶薄膜。

PLD 技术沉积功能薄膜研究的发展具有 3 个较为明显的趋势:

- 1) 超短脉冲与高重频激光逐渐得到关注,符合纳米薄膜的精细结构制备要求和产业化需求;
- 2) 双激光或多激光技术被逐渐引入并优化。双/多激光沉积技术的开发,为制备结构精细、成分可控的掺杂膜、多层膜、复杂化合膜提供了更可靠的技术;
- 3) 结合其他沉积方法,形成了新的薄膜制备技术。融合磁过滤技术与原子层沉积技术的激光沉积技术是激光沉积功能薄膜研究的发展新动向。该技术结合了激光沉积和磁过滤技术、原子层沉积技术的各自优势,有利于优化和控制等离子体成分、增强离子动能,从而提高膜层性能,实现薄膜原子级精细微结构的调控目的。

参考文献

- 1 Serbezov V, Sotirov S, Benkhoulj K. Investigation of superfast deposition of metal oxide and diamond-like carbon thin films by nanosecond Ytterbium (Yb^+) fiber laser[J]. *Optical Materials*, 2014, 36(1): 53–59.
- 2 Marcu A, Stokker F, Zamani R R, *et al.*. High repetition rate laser ablation for vapor-liquid-solid nanowire growth[J]. *Current Applied Physics*, 2014, 14(5): 614–620.
- 3 Xue Qunji, Wang Liping. Thin Film Materials of Carbon-Base DLC[M]. Beijing: Science Press, 2012: 32–33.
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: 32–33.
- 4 Bonisa A D, Santagata A, Sansone M, *et al.*. Femtosecond pulsed laser ablation of molybdenum carbide: Nanoparticles and thin film characteristics[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 278(2): 321–324.
- 5 Usmana A, Rafiquea M S, Rahmana M K U, *et al.*. Growth and characterization of Ni:DLC composite films using pulsed laser deposition technique[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(6): 649–654.
- 6 Zhang K J. Formation of complex bis (β -mercaptobenzothiazole)-zinc (II) films by pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 273(7): 836–840.
- 7 Junji H, Shintaro I, Kilner J A, *et al.*. Electronic and oxide ion conductivity in $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.71}\text{Cu}_{0.24}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_4/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ laminated film [J]. *Solid State Ionics*, 2013, 230(1): 16–20.
- 8 Jing C, Yang Y J, Wang X L, *et al.*. Epitaxial growth of single-crystalline $\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Mn}_3\text{In}_3$ thin film and investigation of its magnetoresistance[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014, 24(1): 19–23.
- 9 Han S, Shao Y K, Lu Y M, *et al.*. Effect of oxygen pressure on preferred deposition orientations and optical properties of cubic MgZnO thin films on amorphous quartz substrate[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 559(2): 209–213.
- 10 Yang N, Tebano A, Dicastro D, *et al.*. Deposition and electrochemical characterization of Yttrium doped Barium cerate and zirconate hetero structures[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 562(3): 264–268.
- 11 Junghwan K, Hidenori H, Hideo H, *et al.*. Fabrication and characterization of ZnS: (Cu,Al) thin film phosphors on glass substrates by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 559(1): 18–22.
- 12 Zeng Y, Zhao Y, Jiang Y J. Investigate the interface structure and growth mechanism of high quality ZnO films grown on multilayer graphene layers[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 301(4): 391–395.
- 13 Zhou D, Randall C A, Pang L X, *et al.*. Micro-wave dielectric properties of Li_2WO_4 ceramic with ultralow sintering temperature [J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(2): 348–350.
- 14 Guo J, Zhou D, Wang Hong, *et al.*. Microwave and infrared dielectric response of temperature stable $(1-x)\text{BaMoO}_4-x\text{TiO}_2$ composite ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(1): 232–237.
- 15 Negi D S, Roy A, Loukya B, *et al.*. Epitaxial Co metal thin film grown by pulsed laser deposition using oxide target[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 394(1): 112–115.
- 16 Su Xueqiong, Wang Li, Chen Jiangbo, *et al.*. Properties of ZnO thin films with effect of substrate temperature by PLD[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, 93(2): 296–300.
苏雪琼, 王 丽, 陈江博, 等. 不同衬底温度下 PLD 法制备的氧化锌薄膜的特性[J]. *光子学报*, 2010, 93(2): 296–300.
- 17 Zheng Biju, Hu Wen. Synthesis and characterization of ZnO/CdO multilayer thin films[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(7): 996–1000.
郑必举, 胡 文. ZnO/CdO 复合薄膜的制备及其性能研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(7): 996–1000.
- 18 Luo B C, Wang J, Duan M M, *et al.*. Synthesis and transport properties of $\text{Ca}_x\text{Co}_x\text{O}_y/\text{ZnO}$ heterostructure[J]. *Materials Letters*, 2014, 120: 133–135.
- 19 Zou Y S, Yang H, Wang H P, *et al.*. Microstructure, optical and photoluminescence properties of Ga-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Physica B*, 2013, 414: 7–11.
- 20 Zhang Chunwei, Wang Shuchang, Liu Zhenhua, *et al.*. Preparation of transparent conducting mo-doped ITO film[J]. *Microelectronics*, 2012, 42(1): 111–114.
张春伟, 王书昶, 刘振华, 等. ITO:Mo 透明导电薄膜的制备[J]. *微电子学*, 2012, 42(1): 111–114.
- 21 Li Min, Mi Yiming, Yan Zhi, *et al.*. The effect of target-substrate distance on transparent conductive films by pulsed laser deposition on flexible substrates[J]. *Surface Technology*, 2012, 41(4): 55–59.
李 明, 宓一鸣, 言 智, 等. 靶基距对柔性基底上脉冲激光沉积透明导电薄膜的影响[J]. *表面技术*, 2012, 41(4): 55–59.
- 22 Ken T, Senri S, Taiji I, *et al.*. Ascent of open-circuit voltage on diamond-like carbon photovoltaic cell by infrared heating-assisted pulsed-laser deposition[J]. *Appl Phys A*, 2010, 101(4): 727–733.

- 23 Reinacher J, Berendts S, Janek J. Preparation and electrical properties of garnet-type $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ lithium solid electrolyte thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 258: 1-7.
- 24 Yusuke I, Atsushi S, Takamasa O, *et al.*. Preparation of $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ solid electrolyte thin films using pulsed laser deposition [J]. *Solid State Ionics*, 2013, 236: 1-4.
- 25 Chen Chen, Wang Lijun, Chen Zhiwen, *et al.*. Preparation and properties of orthorhombic SnO_2 thin films[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science)*, 2013, 19(1): 95-99.
陈琛, 王利军, 陈志文, 等. 正交相二氧化锡薄膜的制备与性能[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2013, 19(1): 95-99.
- 26 Li Lili, Liang Qi, Shi Chengwu, *et al.*. Growth and optical properties of pulsed laser deposited SnS films[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2011, 31(4): 386-392.
李丽丽, 梁齐, 史成武, 等. 脉冲激光沉积制备 SnS 薄膜及其光学特性的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2011, 31(4): 386-392.
- 27 Hu Guangju, Lin Xiaodong, Cao Huiqun, *et al.*. Effect of substrate temperature on the properties of CIGS films prepared by PLD method[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(10): 1848-1891.
胡广居, 林晓东, 曹慧群, 等. 温度对 PLD 法制备 CIGS 薄膜性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(10): 1848-1891.
- 28 Sun Naikun, Du Baosheng, Gao Yinbo, *et al.*. Influence of annealing on structural and photoluminescence properties of Cr^{3+} doped Al_2O_3 thin films[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(13): 1859-1862.
孙乃坤, 杜宝盛, 高印博, 等. 退火对 Cr^{3+} 离子掺杂 Al_2O_3 薄膜的结构及发光性能影响[J]. *功能材料*, 2013, 44(13): 1859-1862.
- 29 Zhang Hua, Yang Jian, Liu Hui, *et al.*. Study of YBCO superconducting layer using pulse laser deposition for coated conductor [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(3): 428-431.
张华, 杨坚, 刘慧舟, 等. 脉冲激光法制备涂层导体 YBCO 超导层的研究[J]. *功能材料*, 2010, 41(3): 428-431.
- 30 Zhang H, Yang J, Wang S M, *et al.*. Film thickness dependence of microstructure and superconductive property of PLD prepared YBCO layers[J]. *Physica C*, 2014, 499: 54-56.
- 31 Zhang Hui, He Enquan, Yang Ning, *et al.*. Study of preparation conditions of high-temperature superconductor $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 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 $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 薄膜的研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(11): 1642-4646.
- 32 Nane O, Özçelik B, Abukay D. The effects of the post-annealing temperature on the growth mechanism of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ thin films produced on $\text{MgO}(100)$ single crystal substrates by pulsed laser deposition (PLD)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 566: 175-179.
- 33 Lin K C, Li Y S, Shen Y T, *et al.*. Tunneling spectra and superconducting gaps observed by scanning tunneling microscopy near the grain boundaries of $\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ films[J]. *Physica C*, 2013, 495: 74-78.
- 34 Sawano Y, Yoshida Y, Tsuruta A. Superconducting property of BaHfO_3 doped $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films prepared by alternating-targets technique on IBAD-MgO[J]. *Physics Procedia*, 2013, 45: 149-152.
- 35 Yuya T, Akihiro T, Yusuke I, *et al.*. High critical current density and its magnetic fields dependence in $(\text{Sm,Eu,Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films by using multiple targets[J]. *Physica C*, 2013, 484: 130-133.
- 36 Li Li, Zhu Jun, Luo Wenbo. Epitaxial growth of Lead Zirconate Titanate Films on GaN substrate with TiO_2 buffer layer[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2010, 30(5): 492-495.
李理, 朱俊, 罗文博. 以 TiO_2 为缓冲层在 GaN 上外延生长 PZT 铁电薄膜[J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(5): 492-495.
- 37 Zhang Fei, Zhu Jun, Luo Wenbo, *et al.*. Influence of MgO buffer layer on electrical properties of PZT/AlGaIn/GaN heterostructure[J]. *Journal of Functional Materials*, 2011, 42(6): 992-997.
张菲, 朱俊, 罗文博, 等. MgO 缓冲层对 PZT/AlGaIn/GaN 异质结构电学性能的影响[J]. *功能材料*, 2011, 42(6): 992-997.
- 38 Yang D F. Pulsed laser deposition of vanadium-doped manganese oxide thin films for super capacitor applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 228: 89-96.
- 39 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: 298-303.
- 40 Ahmed I A, Kibog P, Amir U, *et al.*. Ferroelectric enhancement of La-doped BaTiO_3 thin films using SrTiO_3 buffer layer[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 551: 127-130.
- 41 Jiang Shouzheng, Wang Chuanchao, Man Baoyuan, *et al.*. Effect of growth temperature on the $\text{ZnO}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ films on Si substrate prepared by pulsed laser deposition[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(16): 2222-2225.
姜守振, 王传超, 满宝元, 等. 衬底温度对脉冲激光沉积在 Si 衬底上 $\text{ZnO}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 薄膜的影响[J]. *功能材料*, 2012, 43(16): 2222-

- 2225.
- 42 Song Y Q, Mu C H, Huo W R, *et al.*. Structure and magnetic properties of Co-CeO₂ thin films deposited by PLD on Al₂O₃ (0001) substrates[J]. *Physica B*, 2013, 413: 92-95.
- 43 Minh D N, Thong Q T, Matthijn D, *et al.*. Effect of dopants on ferroelectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate thin films on Si substrates[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 1013-1018.
- 44 Kim H J, Yoo D G, Yoo S I. Large planar Hall effect in the La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films at room temperature[J]. *Materials Letters*, 2014, 123: 23-26.
- 45 Luo Wenbo, Zhu Jun, Liao Xiuwei. Growth and characterization of BiFeO₃ on GaN-based semiconductor[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2010, 30(5): 488-491.
罗文博, 朱俊, 廖秀尉. GaN基半导体上BiFeO₃薄膜的生长与性能研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(5): 488-491.
- 46 Huang Yanqin. Study on preparation and property of BiFeO₃ thin films by PLD[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(10): 1469-1471.
黄艳芹. PLD法制备BiFeO₃薄膜及其性能研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(10): 1469-1471.
- 47 Zhao Qingxun, Wei Dayong, Wang Kuanmao, *et al.*. Effect of deposition temperature on the structure and properties of BiFeO₃ film[J]. *Journal of Synthetic Crystal*, 2010, 39(6): 1396-1400.
赵庆勋, 魏大勇, 王宽冒, 等. 沉积温度对BiFeO₃薄膜结构和性能的影响[J]. *人工晶体材料*, 2010, 39(6): 1396-1400.
- 48 Wang Xuemin, Wu Weidong, Li Shengyin, *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.
王雪敏, 吴卫东, 李盛印, 等. 脉冲激光沉积掺W类金刚石膜的性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(7): 1251-1255.
- 49 Csorbai H K, Kovach G, Peto G, *et al.*. Diamond-DLC double layer used in corrosive protective coating[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 5070-5075.
- 50 Cheng Yong, Wang Shuyun, Guo Yanlong, *et al.*. Research of diamond-like carbon film deposited by pulsed laser[J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2011, 9(3): 51-55.
程勇, 王淑云, 郭延龙, 等. 激光制备类金刚石膜技术研究[J]. *光学与光电技术*, 2011, 9(3): 51-55.
- 51 Cheng Yong, Wang Huisheng, Guo Yanlong, *et al.*. Anti-reflective and protective diamond-like carbon films on infrared windows deposited by femtosecond pulsed laser[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(12): 2403-2406.
程勇, 王会升, 郭延龙, 等. 飞秒激光沉积红外窗口类金刚石增透保护膜[J]. *红外与激光工程*, 2011, 40(12): 2403-2406.
- 52 Cheng Yong, Guo Yanlong, Wang Shuyun, *et al.*. Optical application of diamond like carbon film deposited on Si substrate by pulsed laser[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(5): 875-878.
程勇, 郭延龙, 王淑云, 等. 激光在硅基底沉积类金刚石膜的光学应用[J]. *红外与激光工程*, 2010, 39(5): 875-878.
- 53 Guo Yanlong, Wang Shuyun, Wang Xiaobing, *et al.*. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, 45(3): 32-37.
郭延龙, 王淑云, 王小兵, 等. 脉冲激光沉积类金刚石膜技术[J]. *激光与光电子学进展*, 2008, 45(3): 32-37.
- 54 Guo Yanlong, Cheng Yong, Lu Yimin, *et al.*. Growth and properties characterization of diamond-like-carbon films by KrF pulsed laser deposition[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2014, 34(9): 970-973.
郭延龙, 程勇, 陆益敏, 等. 沉积角度对激光沉积类金刚石膜的影响[J]. *真空科学与技术学报*, 2014, 34(9): 970-973.
- 55 Guo Yanlong, Wang Xiaobing, Wan Qiang, *et al.*. The development of ultra-fast pulse laser deposition of diamond-like carbon films[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, 42(7): 22-25.
郭延龙, 王小兵, 万强, 等. 超快脉冲激光沉积类金刚石膜的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2005, 42(7): 22-25.
- 56 Yang Xue, Wang Yipin, Guo Yanlong, *et al.*. Key technology research for infrared transmittance of DLC film prepared by pulse laser deposition[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(1): 46-51.
杨雪, 汪怡平, 郭延龙, 等. 脉冲激光沉积类金刚石膜红外增透技术研究[J]. *红外与激光工程*, 2011, 40(1): 46-51.
- 57 Cheng Y, Wang S Y, Lu Y M, *et al.*. Research of diamond-like carbon film deposited by double pulsed lasers[C]. 6th Forum on New Materials-Part C, 2014: 11-16.
- 58 Wang Shuyun, Lu Yimin, Liu Xu, *et al.*. Preparation and properties of boron carbide film using pulsed laser deposition[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2013, 25(4): 895-897.
王淑云, 陆益敏, 刘旭, 等. 碳化硼薄膜的激光法制备及性能[J]. *强激光与粒子束*, 2013, 25(4): 895-897.
- 59 Yang Fanger, Shen Tao, Zheng Xiaohua, *et al.*. Microstructure characterization of carbon nitride films deposited by pulsed laser ablation[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2013, 41(4): 369-374.

- 杨芳儿, 沈涛, 郑晓华, 等. 脉冲激光沉积CN_x薄膜的微观组织结构表征[J]. 浙江工业大学学报, 2013, 41(4): 369-374.
- 60 Yang Qiong, Wang Chuanbin, Zhang Song, *et al.*. Pulsed laser deposition and optical properties of BCN thin films[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2010, 16(4): 358-342.
- 杨琼, 王传彬, 章嵩, 等. 硼碳氮薄膜的脉冲激光沉积及其光学性能[J]. 功能材料与器件学报, 2010, 16(4): 358-342.
- 61 Yang Qiong, Wang Chuanbin, Zhang Song, *et al.*. Effects of deposition temperature and annealing on structure of BCN thin films[J]. Surface Technology, 2010, 39(1): 63-66.
- 杨琼, 王传彬, 章嵩, 等. 沉积温度和退火处理对BCN薄膜结构的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 63-66.
- 62 Huang Sijie, Cai Congzhong, Zeng Qingwen. Process parameters optimization for TiN/AlN multilayer films fabricated by pulsed laser deposition via SVR[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(14): 2076-2081.
- 皇思洁, 蔡丛中, 曾庆文. 基于SVR的脉冲激光沉积TiN/AlN多层薄膜的工艺优化[J]. 功能材料, 2013, 44(14): 2076-2081.
- 63 Grigoriev S N, Fominski V Y, Romanov R I, *et al.*. Tribological properties of gradient Mo-Se-Ni-C thin films obtained by pulsed laser deposition in standard and shadow mask configurations[J]. Thin Solid Films, 2014, 556(1): 35-43.
- 64 Wang Shuyun, Liu Xu, Guo Yanlong, *et al.*. Research of military defence VO₂ thin films by pulsed laser deposition[J]. Applied Laser, 2012, 32(1): 74-76.
- 王淑云, 刘旭, 郭延龙, 等. 激光法制备二氧化钒军事防护薄膜研究[J]. 应用激光, 2012, 32(1): 74-76.
- 65 Peng Zhen, Yin Shengyi, Zheng Qiang, *et al.*. Emission performance of scandate cathodes prepared by pulse laser deposition [J]. Journal of Electronics & Information Technology, 2014, 36(3): 754-757.
- 彭真, 阴生毅, 郑强, 等. 脉冲激光沉积技术制备的钪型阴极的发射性能[J]. 电子与信息学报, 2014, 36(3): 754-757.
- 66 Fasaki I, Kandyla M, Tsoutsouva M G, *et al.*. Optimized hydrogen sensing properties of nanocomposite NiO: Au thin films grown by dual pulsed laser deposition[J]. Sensors and Actuators B, 2013, 176: 103-109.
- 67 Satchi K, Alika K. Optical and structural characterization of pulsed laser deposited ruby thin films for temperature sensing application[J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 180-186.
- 68 Liu H F, Pan K M, Jin Q, *et al.*. Negative thermal expansion and shift in phase transition temperature in Mo-substituted ZrW₂O₈ thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 3873-3878.
- 69 Khadro B, Sikora A, Loirb A S, *et al.*. Electrochemical performances of B doped and undoped diamond-like carbon (DLC) films deposited by femtosecond pulsed laser ablation for heavy metal detection using square wave anodic stripping voltammetric (SWASV) technique[J]. Sensors and Actuators B, 2011, 155(1): 120-125.
- 70 Höhma S, Rosenfeld A, Krüger J, *et al.*. Area dependence of femtosecond laser-induced periodic surface structures for varying band gap materials after double pulse excitation[J]. Applied Surface Science, 2013, 278: 7-12.
- 71 Psarik P, Jelinek M, Kocourek T, *et al.*. Chromium-doped diamond-like carbon films deposited by dual-pulsed laser deposition[J]. App Phy A, 2013, 117(1): 83-88.
- 72 Cheng Yong, Guo Yanlong, Lu Yimin, *et al.*. A Method of Function Films Prepared by Double Laser Beams: China, ZL 201218006980.8[P]. 2012-12-14.
- 程勇, 郭延龙, 陆益敏, 等. 一种双激光沉积功能薄膜的方法: 中国, ZL 201218006980.8[P]. 2012-12-14.
- 73 Cheng Yong, Wang Shuyun, Huang Guojun, *et al.*. A Method of Large Area Uniform DLC Film on ZnS Substrate by PLD : China, ZL 201218006979.5[P]. 2012-12-14.
- 程勇, 王淑云, 黄国俊, 等. 一种硫化锌衬底激光沉积大面积均匀类金刚石膜系的方法: 中国, ZL 201218006979.5[P]. 2012-12-14.
- 74 Yang Huimin, Ren Xudong, Zheng Lamei, *et al.*. Deposition of nano-diamond film by double beam pulse laser irradiation of graphite suspension[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(5): 050701.
- 杨慧敏, 任旭东, 郑腊梅, 等. 双光束复合脉冲激光辐照沉积纳米金刚石薄膜[J]. 中国激光, 2014, 41(5): 050701.
- 75 Kawwam M, Alharbi F H, Kayedf T, *et al.*. Characterization of CuO (111) /MgO(100) films grown under two different PLD backgrounds[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 7-12.

栏目编辑: 张浩佳