

## 沉积气压对类金刚石薄膜结构和性能的影响

凌 晓<sup>1,2</sup>, 俞树荣<sup>1</sup>, 张俊彦<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;  
2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**摘 要:** 以纯甲烷为反应气体, 采用等离子增强化学气相沉积技术通过改变沉积气压在 316L 不锈钢表面制备了一系列的类金刚石薄膜。薄膜结构、机械性能和摩擦学性能分别通过拉曼光谱仪(Raman)、纳米压痕仪(Nano-indentor II)和往复球盘摩擦磨损试验机获得。研究表明, 随着沉积气压从 7 Pa 增加到 15 Pa, 薄膜的  $sp^3$  含量和机械性能明显增加, 而摩擦学性能显著降低。随着沉积气压从 15 Pa 增加到 31 Pa, 薄膜的  $sp^3$  含量和机械性能明显降低, 而摩擦学性能却显著增加。

**关键词:** 类金刚石碳薄膜; 沉积气压; 结构; 性能

中图分类号: TH117.3 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2014)06-1878-05

## Influence of working pressure on structure and properties of diamond-like carbon films

Ling Xiao<sup>1,2</sup>, Yu Shurong<sup>1</sup>, Zhang Junyan<sup>2</sup>

(1. School of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** The diamond-like carbon (DLC) films were prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) with  $CH_4$  as the gas at different working pressure, on substrates of 316L stainless steel. The microstructures and properties of the films were characterized with Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, nano-indenter and tribo-test. With the increase of working pressure from 7 Pa to 15 Pa, the  $sp^3$  content and mechanical properties of the films increased and the tribological properties decreased obviously. However, with the increase of working pressure from 15 Pa to 31 Pa, the  $sp^3$  content and mechanical properties of the films decreased and the tribological properties increased obviously.

**Key words:** diamond-like carbon; working pressure; structure; properties

收稿日期: 2013-03-19; 修订日期: 2013-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(50823008); 国际合作专项基金(2010DFA63610)

作者简介: 凌晓(1982-), 男, 博士生, 主要从事固体润滑薄膜摩擦学方面的研究。Email: lingxiao820813@gmail.com

导师简介: 张俊彦(1968-), 男, 博士, 研究员, 主要从事纳米功能材料方面的研究。Email: zhangjunyan@licp.cas.cn

## 0 引言

类金刚石薄膜具有良好的透光性能,可作为光学器件的减反射膜和保护层。无色透明的类金刚石薄膜可以在保证光学组件光学性能的同时,明显地改善其耐磨性和抗腐蚀性,现已被应用于光学透镜的保护膜、光盘保护膜、手表表面的保护膜、眼镜片(玻璃、树脂)保护膜以及汽车挡风玻璃保护膜等,具有巨大的市场潜力<sup>[1-4]</sup>。目前很多方法被用来制备类金刚石薄膜(Diamond-like carbon, DLC),如离子束沉积、磁控溅射沉积、磁过滤阴极真空电弧沉积、脉冲激光沉积、等离子体浸没离子注入沉积等物理气相沉积技术;以及射频辉光放电化学气相沉积、电子回旋共振化学气相沉积、微波等离子体化学气相沉积等化学气相沉积技术<sup>[5-6]</sup>。其中等离子增强化学气相沉积技术由于能够在低温下实现高温反应,薄膜致密性高、沉积速度快、薄膜均匀而得到广泛应用。然而,薄膜结构、机械性能和摩擦学性能受到沉积参数(例如:基底偏压、沉积气压、靶电流等)的严重影响。M. Zarrabian 等的研究表明,随着基底偏压的增加,薄膜中氢含量和  $sp^2$  含量均减少<sup>[7]</sup>。另一研究则表明薄膜的硬度会随着偏压的变化而显著增加<sup>[8]</sup>。此外,W.Cai<sup>[9]</sup>等研究表明,薄膜中的  $sp^3/sp^2$  比例会随着沉积气压的增加而降低。由此可见,薄膜的结构和性能会受到沉积过程参数的严重影响。

文中通过改变沉积气压在 316L 不锈钢的表面制备了一系列的类金刚石薄膜,并研究了沉积气压对薄膜结构、机械性能和摩擦学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 薄膜制备

实验所用的 DLC 薄膜用等离子体辅助化学气相沉积技术,以纯  $CH_4$  为沉积气体在 316L 不锈钢上。在制备之前,作为基底的不锈钢被裁成长 20 mm、宽 20 mm、高 0.5 mm 的小片。为了提高 DLC 薄膜和基底的结合力,所有的不锈钢片都进行了表面抛光处理,并分别用无水甲醇和丙酮超声清洗 10 min,用氮气吹干后放置于真空腔内。然后向真空腔内通入氩气,在直流电压 800 V、气压 5 Pa 下利用 Ar 离子放电清洗不锈钢基底 20 min 清除表面的氧化物并获

得新鲜的表面。制备过程中,保持电压 800 V,电流恒定 0.08 A,沉积时间 90 min,另外沉积气压分别控制为 7 Pa、15 Pa、23 Pa 和 31 Pa,从而制得一系列的薄膜。所制备薄膜的厚度约为 1.5  $\mu\text{m}$ 。

### 1.2 样品测试和表征

利用 Hitachi S-4800 型 SEM 测量薄膜的厚度,采用 SPM-9500 原子力显微镜观测薄膜表面形貌和表面粗糙度。薄膜的无定型碳结构特征则通过法国 JY 公司的 LABRAMN HR800 型拉曼光谱仪获得。薄膜的机械性能通过 Nano-indenter II 型纳米压痕仪得到,为了避免基底对测试结果的影响,其压入深度一般不超过薄膜厚度的 1/10。利用 BGS 6341 型薄膜应力测试仪测量薄膜应力。薄膜摩擦学行为通过往复球盘摩擦磨损试验仪测试,其中对偶球为直径 5 mm 的  $Al_2O_3$  球,摩擦速度和载荷则分别为 10  $\text{cm s}^{-1}$  和 10 N,温度为 23  $^\circ\text{C}$ ,相对湿度为 30%。测试结束后,利用表面三维轮廓仪测得薄膜的磨损体积,然后通过磨损体积与载荷和摩擦距离的比值来获得薄膜具体的磨损率。每一个样品至少测量 5 次以确保数据的可靠性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Raman 分析

通常采用拉曼光谱来表征 DLC 薄膜具体的化学键结构。图 1 呈现了在沉积气压为 31 Pa 下所制备样品的拉曼图谱。波数在大约 1560  $\text{cm}^{-1}$  处有一个明

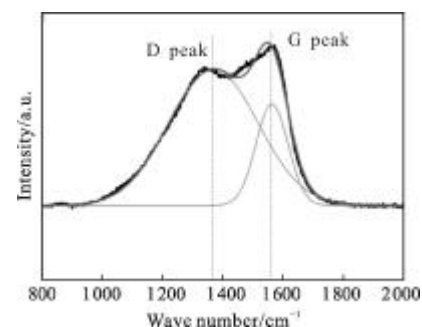


图1 沉积气压为 31 Pa 制备的薄膜的拉曼光谱

Fig.1 Raman spectra of DLC film deposited at working pressure of 31 Pa

显的非对称峰,这是典型含氢 DLC 膜的特征峰。通常对于这个峰,可以拟合为两个高斯峰,分别在波数大约为 1580  $\text{cm}^{-1}$ (称为“G”峰)和 1350  $\text{cm}^{-1}$ (称为

“D”峰)<sup>[5]</sup>。D 峰源于 $sp^2$  碳环(六元环)的“呼吸”振动模式(Breathing mode),即 A1g 模式;G 峰源于石墨结构中的 C-C 键的伸缩振动(stretching mode),即 E2g 模式<sup>[10]</sup>。D 峰与 G 峰相对强度比( $I_D/I_G$ )可用来表征薄膜中  $sp^2/sp^3$  的比率。通常来说,含氢无定形 DLC 膜中  $sp^2/sp^3$  比例增加都将导致 G 峰位和  $I_D/I_G$  比例增加<sup>[11]</sup>。图 2 显示了  $I_D/I_G$  比率随沉积气压的变化趋势。从图中可以看出,随着沉积气压从 7 Pa 增加到 15 Pa,  $I_D/I_G$  比率从 1.22 减少到 0.83。此后随着沉积气压进一步增加到 31 Pa,  $I_D/I_G$  比例又单调增加至 1.35, 这表明薄膜中  $sp^3$  含量在沉积气压为 15 Pa 时最高。

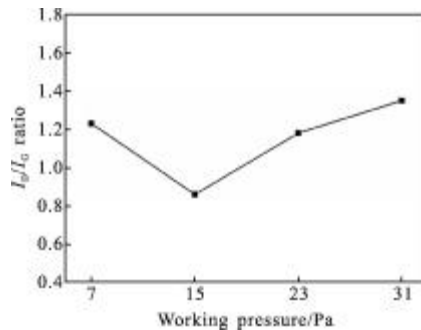


图 2  $I_D/I_G$  比例随沉积气压的变化趋势

Fig.2 Variation of the  $I_D/I_G$  ratio of DLC films as a function of working pressure

对于沉积气压对薄膜中 $sp^3$  的影响可以通过浅注入模型来解释<sup>[12]</sup>。即当沉积气压从 7 Pa 增加到 15 Pa 时,整个沉积体系中碳氢离子的能量也随之增加,使其能够注入到薄膜亚表层,从而导致薄膜的密度增加,  $sp^3$  含量随之增加。然而,当沉积气压进一步增加时,沉积体系中碳氢离子的能量持续增加,大量的高能粒子对薄膜表面的轰击增强,导致薄膜表面温度增加,使得注入到亚表层的离子有热迁移至薄膜表面,从而导致薄膜密度降低,薄膜中  $sp^3$  含量降低。

## 2.2 薄膜机械性能分析

薄膜的硬度随沉积气压的变化趋势如图 3 所示。从图 3 中可以看出,薄膜的硬度随着沉积气压的增加而先增加后减小,当沉积气压为 15 Pa 时,薄膜硬度最大为 18.38 GPa。通常 DLC 薄膜中的  $sp^3$  含量越高,薄膜的硬度就越高。由图 2 的拉曼光谱分析结果可知,当沉积气压为 15 Pa 时,DLC 薄膜中  $sp^3$  含量最高。因此,薄膜的硬度会随着沉积气压的增加先增加后减小。

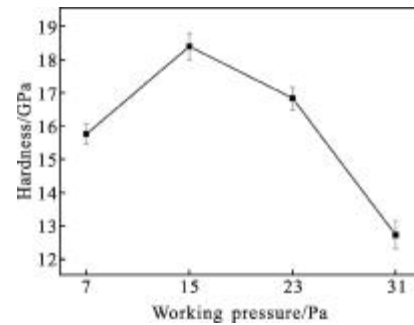


图 3 薄膜硬度随沉积气压的变化趋势

Fig.3 Variation of hardness of DLC films as a function of working pressure

## 2.3 薄膜摩擦学性能分析

图 4 显示了不同沉积气压制备的 DLC 薄膜摩擦系数随摩擦时间(图 4(a))和沉积气压(图 4(b))的变化趋势。如图所示,在沉积气压为 7 Pa 时,薄膜的

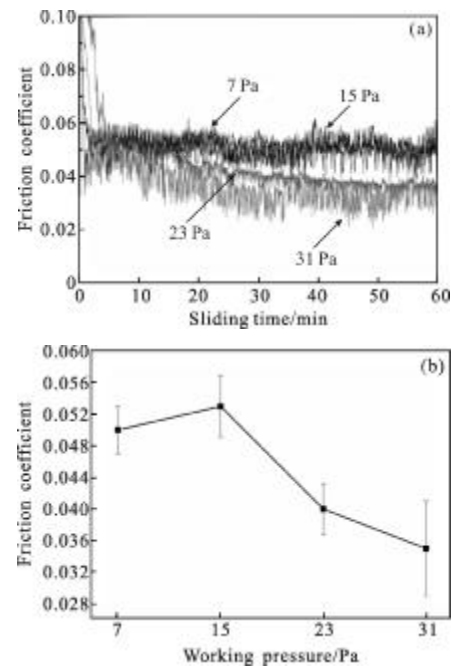


图 4 不同沉积气压制备的 DLC 薄膜摩擦系数随摩擦时间和沉积气压的变化趋势

Fig.4 Friction coefficients of DLC films deposited at different working pressure as a function of sliding time and working pressure

平均摩擦系数较低,大约为 0.05。随着沉积气压增加至 15 Pa 时,薄膜的平均摩擦系数有稍微增加,大约为 0.053。然而,随着沉积气压进一步增加至 31 Pa 时,薄膜的平均摩擦系数却逐渐降低至 0.035。图 5 显示了薄膜在摩擦后的电镜照片与对应的断面形

貌。如图5(a)所示,薄膜摩擦的断面相对比较窄,摩擦深度较浅,大约为600 nm,表明在7 Pa时薄膜磨损较轻。随着沉积气压增加至15 Pa(图5(b)),可以明显看到薄膜磨损断面变宽变深,同时,从薄膜的SEM形貌可知薄膜表面存在大量的磨削,说明薄膜在15 Pa

时磨损比较严重。然而,随着沉积气压进一步增加至31 Pa,薄膜的磨痕明显变窄变浅,特别是31 Pa时从电镜图片可以看到薄膜表面几乎没有磨痕,表明此时薄膜几乎没有磨损。通常来说,薄膜的硬度越高,磨损越轻,然而在文中却正好相反。这因为是薄膜的硬度越高时,其摩擦学行为表现为磨粒磨损,从而导致薄膜的磨损较严重。另外,在沉积气压为31 Pa时,所制备薄膜的表面比较光滑,粗糙度较低,这也可能是薄膜具备良好的摩擦学性能的主要原因。

### 3 结论

利用等离子增强化学气相(PECVD)技术在316L不锈钢基底表面制备了类金刚石(DLC)膜,研究了沉积气压对DLC薄膜结构、机械性能和摩擦学性能的影响:(1) Raman光谱结果表明,当沉积气压由7 Pa增加到15 Pa时,DLC薄膜中 $sp^3$ 含量随着沉积气压的增加而增加;当沉积气压进一步增加到31 Pa时, $sp^3$ 含量随着沉积气压的增加而减小。薄膜中 $sp^3$ 含量的变化趋势可以通过薄膜生长机理过程中的浅注入模型理论来解释;(2) 纳米压痕测试表明,薄膜硬度随着沉积气压增加而先增加后减小,在15 Pa时最大为18.38 GPa。这可能是薄膜中 $sp^3$ 含量的变化引起的;(3) 摩擦磨损测试结果表明,薄膜的摩擦系数和磨损随着沉积气压的增加先增加后减少,与薄膜的硬度变化趋势正好相反,这是由于薄膜在高硬度时其摩擦行为主要表现为磨粒磨损,从而导致薄膜的磨损较严重。

### 参考文献:

- [1] Caschera D, Federici F, Kaciulis S, et al. Deposition of Ti-containing diamond-like carbon (DLC) films by PECVD technique [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2007, 27(5): 1328-1330.
  - [2] Zhang W, Tanaka A, Wazumi K, et al. Effect of environment on friction and wear properties of diamond-like carbon film [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 413(1): 104-109.
  - [3] Pan Yongqiang, Huang Guojun. Infrared optical properties of amorphous silicon films deposited by electron beam evaporation[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(11): 2233-2237. (in Chinese)
- 潘永强, 黄国俊. 电子束热蒸发非晶硅薄膜红外光学特性

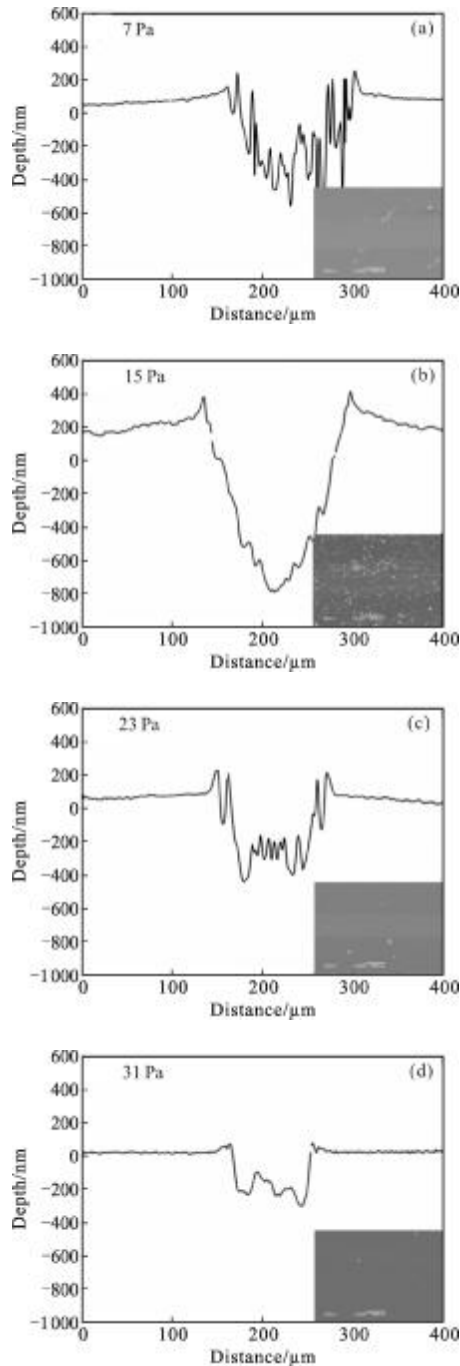


图5 不同沉积气压制备的薄膜的摩擦断面形貌和对应的SEM形貌

Fig.5 Section morphology and SEM photos of DLC films deposited at different working pressure

- [J]. 红外与激光工程, 2011, 40(11): 2233-2237.
- [4] Fu Xiuhua, Yang Yongliang, Liu Guojun, et al. Research of uniformity of diamond-like carbon on extensive head covering [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(1): 181-184. (in Chinese)  
付秀华, 杨永亮, 刘国军, 等. 大面积头罩上类金刚石薄膜均匀性研究[J]. 红外与激光工程, 2013, 42(1): 181-184.
- [5] Wang Li, Cheng Xinbin, Wang Zhanshan, et al. IAD process for optical coating application [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(6): 896-898. (in Chinese)  
王利, 程鑫彬, 王占山, 等. 离子束辅助沉积薄膜工艺[J]. 红外与激光工程, 2007, 36(6): 896-898.
- [6] Dai H Y, Jiang H, Zhan C Y, et al. Effects of sputtering current on the bonding structure and mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by MFPUMST [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2009, 41(7): 560-564.
- [7] Zarrabian M, Fourches-Coulon N, Turban G, et al. Effect of negative bias voltage on aC: H films deposited in electron cyclotron resonance plasma [J]. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6(5): 542-546.
- [8] Kamata K, Inoue T, Sugai K, et al. Effect of negative dc bias voltage on mechanical property of a -C: H films deposited in electron cyclotron resonance plasma[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(2): 1394-1396.
- [9] Cai W, Sui J H. Effect of working pressure on the structure and the electrochemical corrosion behavior of diamond-like carbon (DLC) coatings on the NiTi alloys [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(9): 5194-5197.
- [10] Dai W, Wang A. Deposition and properties of Al-containing diamond-like carbon films by a hybrid ion beam sources [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(13): 4626-4631.
- [11] Dai W, Zheng H, Wu G, et al. Effect of bias voltage on growth property of Cr -DLC film prepared by linear ion beam deposition technique[J]. *Vacuum*, 2010, 85(2): 231-235.
- [12] Uhlmann S, Frauenheim T, Lifshitz Y. Molecular-dynamics study of the fundamental processes involved in subplantation of diamondlike carbon [J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81(3): 641-644.