

## 偏压对电弧离子镀沉积类金刚石膜的影响\*

邹友生<sup>1)</sup> 汪伟<sup>2)</sup> 郑静地<sup>1)</sup> 孙超<sup>1)</sup> 黄荣芳<sup>1)</sup> 闻立时<sup>1)</sup>

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

**摘要** 采用电弧离子镀方法, 在 Si(100) 基底上沉积了类金刚石(DLC)膜. 用激光 Raman 谱和 X 射线光电子能谱(XPS)对不同偏压下沉积的类金刚石膜的结构进行了分析. 结果表明, Raman 谱的 D 峰和 G 峰的强度之比  $I_D/I_G$  随着脉冲负偏压的增加先减小后增大,  $sp^3$  键含量随着负偏压的增加先增加后减小. 偏压为 -200 V 时,  $I_D/I_G$  值最小为 0.70,  $sp^3$  键含量最大为 26.7%. 纳米压痕仪测量结果表明, 随着脉冲负偏压增加, 硬度和弹性模量先增加后下降. 偏压为 -200 V 时, DLC 膜的硬度和弹性模量最大, 分别为 30.8 和 250.1 GPa.

**关键词** 类金刚石膜, 电弧离子镀, 脉冲偏压, 结构, 力学性能

中图分类号 O484.4, TG174.44 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2004)05-0537-04

## INFLUENCE OF BIAS VOLTAGE ON DIAMOND-LIKE CARBON FILM DEPOSITED BY ARC ION PLATING

ZOU Yousheng<sup>1)</sup>, WANG Wei<sup>2)</sup>, ZHENG Jingdi<sup>1)</sup>, SUN Chao<sup>1)</sup>, HUANG Rongfang<sup>1)</sup>, WEN Lishi<sup>1)</sup>

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZOU Yousheng, Tel: (024)83978231, Fax: (024)23843436, E-mail: yshzou@imr.ac.cn

Manuscript received 2003-05-26, in revised form 2003-08-26

**ABSTRACT** The microstructures of the diamond-like carbon (DLC) films deposited on Si (100) substrate by using arc ion plating (AIP) under different pulse bias voltage were characterized using Raman spectra and X-ray photoelectron spectra (XPS). The results show that the ratio  $I_D/I_G$  decreases and  $sp^3$  bond content increases with increasing pulse bias voltage firstly, and then the ratio  $I_D/I_G$  increases and  $sp^3$  bond content decreases after the pulse bias voltage exceeding -200 V. The minimal ratio  $I_D/I_G$  is 0.70 and the content of  $sp^3$  bond is 26.7% at the bias voltage of -200 V. The hardness and modulus determined by using nanoindentation technique increase and then decrease with increasing pulse bias voltage. The hardness and modulus of the DLC films obtained at bias voltage of -200 V reaches a maximum value of 30.8 and 250.1 GPa, respectively.

**KEY WORDS** diamond-like carbon film, arc ion plating, pulse bias voltage, microstructure, mechanical property

类金刚石(diamond-like carbon, DLC)膜是一种由  $sp^3$  碳和  $sp^2$  碳混杂构成的非晶碳膜, 具有与金刚石膜相近的优异性能. 如硬度高和摩擦系数低, 具有很高的耐磨性; 极高的电阻率、电绝缘强度和热导率; 良好的化学稳定性和抗腐蚀能力, 以及高的光学特别是红外和微波频段的透过性和高的光学折射率等一系列独特的性能<sup>[1-4]</sup>. 因而成为颇受重视的薄膜材料, 并显示出良好的应用前景, 在机械、电子、光学、声学、医学和计算机等领域都得到

了广泛的应用<sup>[5,6]</sup>.

一系列的物理气相沉积<sup>[7,8]</sup>和化学气相沉积<sup>[9,10]</sup>方法可用来制备 DLC 膜. 制备工艺不同, DLC 膜的成分、结构和性能也有所不同<sup>[11]</sup>. 在这些制备方法中, 电弧离子镀由于具有离化率高、等离子体密度大、较强的绕射性和成膜速率高等特点<sup>[12]</sup>, 因而在具体零件上大面积、高效率制备 DLC 膜具有很大的潜力. 一些学者<sup>[13,14]</sup>采用电弧离子镀制备了高性能的 DLC 膜, 并研究了其力学性能和摩擦性能, 但关于结构对性能的影响研究得不多.

本工作采用电弧离子镀技术在 Si(100) 基底上沉积类金刚石膜, 分析了脉冲偏压对类金刚石膜的结构和性能的影响.

\* 收到初稿日期: 2003-05-26, 收到修改稿日期: 2003-08-26

作者简介: 邹友生, 男, 1975 年生, 博士生

## 1 实验方法

利用国产 MIP-8-800 型电弧离子镀设备沉积类金刚石膜, 阴极靶材采用 99.99% 的高纯石墨. 镜面抛光的单晶 Si(100) 作为基底材料, 基底材料放入沉积室前在丙酮中经超声波清洗 10—15 min, 然后用丙酮清洗, 吹干, 放入真空中. 本底真空度为  $7 \times 10^{-3}$  Pa; 靶基距约为 240 mm; 沉积前通入氩气, 利用 40% 的占空比和 1000 V 的脉冲负偏压对基底进行溅射清洗. 沉积时, 工作气体为氢气, 沉积参数为: 工作压力  $4.0 \times 10^{-1}$ — $8.0 \times 10^{-1}$  Pa; 脉冲负偏压 0—700 V, 占空比 20%.

Raman 光谱由英国 Renishaw 公司生产的激光共振聚焦 Raman 光谱仪测量, 光源为氩离子激光器, 波长为 514.5 nm. X 射线光电子能谱 (XPS) 分析由 ESCALAB 220 IXL 型 X 射线光电子谱仪测量,  $MgK\alpha$  做 X 射线源. 硬度和弹性模量由 Nanoindenter XP<sup>TM</sup>(MTS) 测试, 力和位移测试精度分别为 50 nN 和 0.1 nm, 实验所用压头为 Berkovich 型金刚石头; 实验采用连续刚度方法测量, 即在应变速率为  $0.025 \text{ s}^{-1}$  下压入 1200 nm; 每个样品测量 10 次, 硬度和弹性模量取其平均值. 摩擦系数由美国 UMT-2 型多功能摩擦磨损测量系统测量, 摩擦副是直径为 3 mm 的 GCr15 钢球 (6.1 GPa), 滑动速度为 1.67 mm/min, 单次滑程为 5 mm, 载荷为 1 N.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 类金刚石 (DLC) 膜的 Raman 光谱和 XPS 谱

图 1 为在 -200 V 脉冲偏压下沉积 DLC 膜的 Raman 光谱. 由图可见, Raman 谱线在  $1100$ — $1700 \text{ cm}^{-1}$  范围内有一个比较对称的宽散射峰, 这是典型的类金刚石薄膜的特征峰<sup>[15]</sup>. 利用 Gaussian 曲线分峰处理, Raman 谱可拟合成两个特征峰的叠加, 即  $1530 \text{ cm}^{-1}$  附近的 G 峰和  $1350 \text{ cm}^{-1}$  附近的 D 峰. 一般认为 G 峰对应着膜内层片  $sp^2$  团簇结构, 由  $sp^2$  键伸长振动造成; D

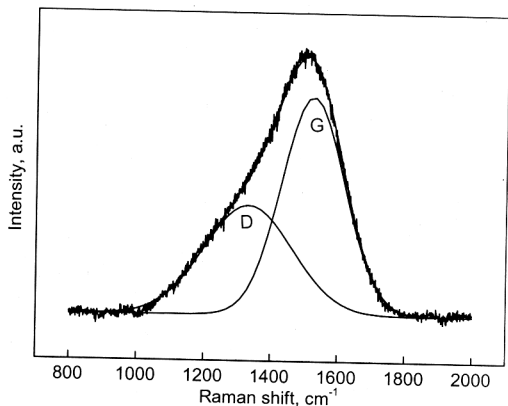


图 1 偏压为 -200 V 沉积 DLC 膜的 Raman 谱的 Gaussian 分峰结果

Fig.1 Raman spectrum of DLC film deposited at -200 V and fitted two Gaussian functions

峰对应着无序石墨畴结构<sup>[16,17]</sup>, 表明有微晶石墨存在, 由  $sp^2$  键角紊乱造成. 由于  $sp^2$  组元的  $\pi - \pi^*$  态的局域能隙约为 2 eV, 而  $sp^3$  组元的  $\sigma - \sigma^*$  态的局域能隙约为 5.1 eV, 对于可见 Raman 光谱的光源, 这种能量的光子主要引起  $sp^2$  组元的  $\pi - \pi^*$  态跃迁, 对  $sp^2$  键比较敏感, 因此在 DLC 膜中并不能观察到与  $sp^3$  组元直接相关的 Raman 散射带. 与完整的石墨相比, DLC 膜的 G 峰宽化, 并朝低波数方向移动. 根据 D 峰和 G 峰的强度之比  $I_D/I_G$ , 可以反映出沉积膜中  $sp^3$  键含量的多少, 较小的  $I_D/I_G$  比值表明 DLC 膜有较多的  $sp^3$  键组元. 由图亦可见, 分解的 G 峰和 D 峰的峰位分别在  $1524.6$  和  $1331.3 \text{ cm}^{-1}$  处,  $I_D/I_G$  比值为 0.70.

为测量 DLC 膜中 C 原子具体的键结构方式和定量测量  $sp^3C$  的含量, 对不同偏压下沉积的 DLC 膜进行了 XPS 分析. 图 2 是脉冲偏压为 -200 V 沉积膜的 XPS 全谱图. 由图可见, 膜层中有 C1s 和 O1s 峰, O1s 峰的出现可能是由于在沉积过程中受 O 的污染或试样暴露在空气中, 其表面悬挂键与 O 结合所致.

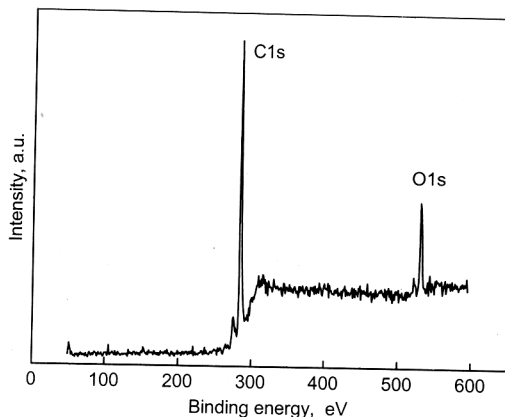


图 2 偏压为 -200 V 沉积 DLC 膜的 XPS 全谱图

Fig.2 XPS spectrum of the DLC film deposited at -200 V

图 3 是偏压为 -200 V 沉积膜的 C1s XPS 谱线图, 可见其 C1s 电子结合能峰位介于金刚石的 C1s 电子结合能 285.3 eV 和石墨的 C1s 电子结合能 284.3 eV<sup>[18]</sup> 之间. 利用 Gaussian 曲线分峰处理表明, 沉积膜的 C1s XPS 谱可分解为 284.3, 285.3 和 287.0 eV 3 个峰. 284.3 eV 与  $sp^2C$  结合能相对应, 285.3 eV 与  $sp^3C$  结合能相对应; 287.0 eV 是 C 与 O 结合的 C—O 键或 C=O 键的结合能.

### 2.2 脉冲偏压对沉积膜的结构影响

图 4 为脉冲偏压从 -50—-700 V 沉积膜的 Raman 光谱, 可见不同偏压下的 Raman 谱不同.

图 5 为脉冲负偏压与  $I_D/I_G$  比值的. 由图 5 可见, 随着偏压的增加,  $I_D/I_G$  比值逐渐减小; 在偏压为 -200 V 时,  $I_D/I_G$  比值达到最小 (0.70); 之后, 随着偏

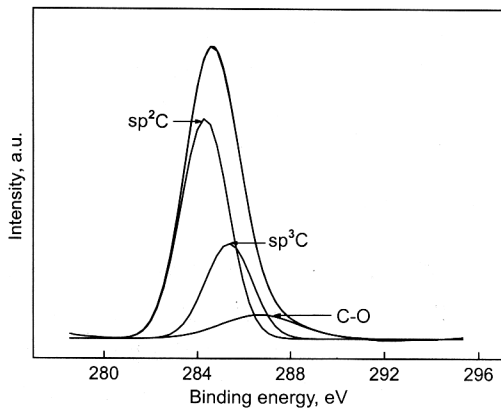


图 3 偏压为 -200 V 沉积 DLC 膜的 C1s XPS 谱与 Gaussian 分峰

Fig.3 C1s XPS spectrum of DLC film deposited at -200 V and fitting with Gaussian functions

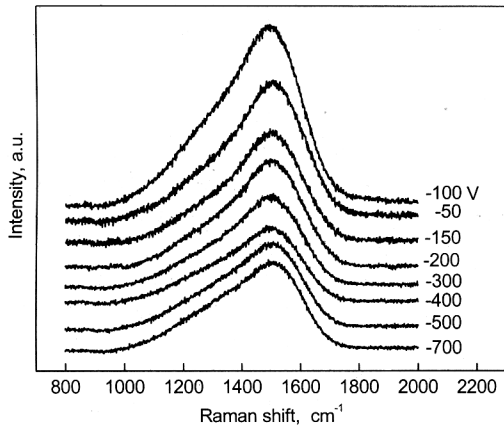


图 4 不同偏压下沉积 DLC 膜的 Raman 谱

Fig.4 Raman spectra of the DLC films deposited at different substrate negative bias voltages

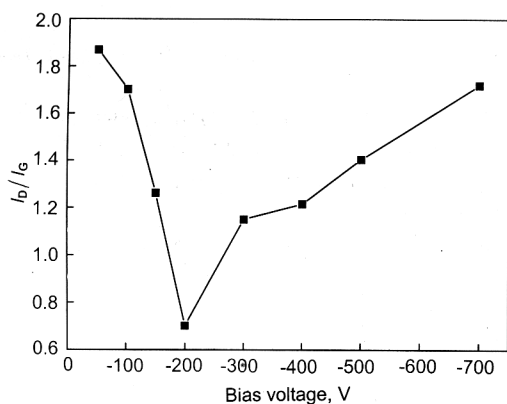


图 5 不同偏压下沉积 DLC 膜的  $I_D/I_G$

Fig.5 Ratio  $I_D/I_G$  as a function of the substrate negative bias voltage

压的增加,  $I_D/I_G$  比值逐渐增加.

图 6 为不同偏压下沉积膜的 C1s XPS 谱线图. 由图可见, 偏压从 -150 V 增加到 -200 V 时, 沉积膜的 C1s

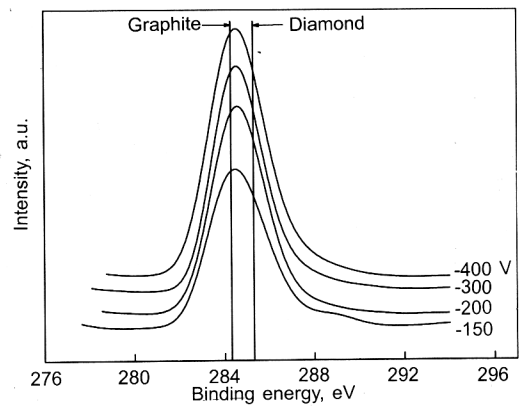


图 6 不同偏压下 DLC 膜的 C1s XPS 谱

Fig.6 C1s XPS spectra of the DLC films deposited at different substrate negative bias voltages

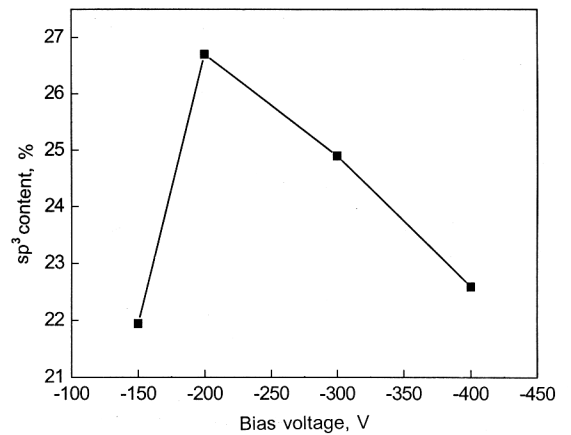


图 7 不同偏压下的  $sp^3$  键含量

Fig.7  $sp^3$  content as a function of the substrate negative bias voltage

XPS 峰位逐渐向金刚石 C1s 结合能方向移动; 当偏压继续增加时, C1s XPS 峰位又逐渐向石墨 C1s 结合能方向移动. 通过对沉积膜的 C1s XPS 谱线进行 Gaussian 分解处理, 可得到不同偏压下沉积膜的  $sp^3$  键含量. 图 7 为不同偏压下沉积膜的  $sp^3$  键含量. 由图可见, 随着偏压的增加, 沉积膜的  $sp^3$  键含量从 -150 V 时的 21.9% 增加到 -200 V 时的 26.7%; 当偏压进一步增加到 -400 V 时,  $sp^3$  键含量又下降到 22.6%. 根据图 5 和图 7 可知, 随着偏压的增加, 沉积膜中的  $sp^3$  键含量逐渐增加,  $I_D/I_G$  值逐渐减小; 在 -200 V 时  $sp^3$  键含量最大, 同时  $I_D/I_G$  值最小; 当偏压进一步增加时,  $sp^3$  键含量又开始逐渐下降,  $I_D/I_G$  值逐渐增加.

偏压对沉积膜中的  $sp^3$  键含量的影响主要取决于碳离子的能量变化, 若偏压低则碳离子的能量低. 根据 Robertson<sup>[19]</sup> 沉积模型, 碳离子入射到非晶碳表面时, 能量较低的离子因不能穿透表面, 以最低能量  $sp^2$  键碳原子吸附在表面. 当偏压增加时离子的能量也增加, 而能量较

高的碳离子有可能穿透表面进入亚表面, 并进入亚表面的间隙位置, 这将增加局部的原子密度和应力. 根据新的原子密度, 局部的碳原子键将调整, 产生更多的  $sp^3$  键. 穿透表面进入亚表面的碳离子能量有一个临界值, 超过这个临界值, 其余的能量将作为热耗散掉, 这引起传热和密度的松弛, 从而降低  $sp^3$  键含量. 本实验中, 偏压为  $-200$  V 时碳离子具有的能量为临界值, 此时沉积膜中的  $sp^3$  键含量最高; 当偏压超过  $-200$  V 时,  $sp^3$  键含量开始下降. 偏压与  $I_D/I_G$  值呈非线性关系, 则反映着碳离子能量对  $sp^3$  键碳原子的转变量是一个非线性关系.

### 2.3 DLC 膜的力学性能

图 8 为 DLC 膜的硬度和弹性模量随偏压变化的关系曲线. 图中右上方给出了偏压为  $-200$  V 沉积的 DLC 膜的整个加载和卸载过程中的压痕载荷与位移的关系曲线, 根据载荷与位移曲线关系, 可以计算出 DLC 膜的硬度和弹性模量. 由图可见, 电弧离子镀沉积 DLC 膜的硬度在  $19.5\text{--}30.8$  之间, 弹性模量在  $190.9\text{--}250.1$  GPa 之间. 随着脉冲负偏压的增加, 硬度和弹性模量先增加, 并且在  $-200$  V 偏压下达到最大值, 分别为  $30.8$  和  $250.1$  GPa; 之后, 随着脉冲负偏压的增加又下降. 将图 8 与图 5, 7 相对比可见,  $I_D/I_G$  值最小且  $sp^3$  键含量最高时, 对应着的硬度和弹性模量值最大.

DLC 膜的性质与膜中  $sp^3$  键和  $sp^2$  键比例及氢原子的含量有关, 力学性能主要由  $sp^3$  键决定.  $I_D/I_G$  值减小, 对应着  $sp^3$  键含量增加, 而  $sp^3$  键含量增加又造成硬度和弹性模量增大. 在偏压较低时, 离子能量小,  $sp^2$  键向  $sp^3$  键转化困难, 膜中  $sp^3$  键含量低, 因而硬度和弹性模量小; 当偏压超过  $-200$  V 时, 随着偏压的增加, 离子能量过大, DLC 膜发生石墨化,  $sp^3$  键含量降低, 硬度和弹性模量又下降; 在偏压为  $-200$  V 时, 等离子体能量最有利于  $sp^3$  键的形成, 含量最高, 因而硬度和弹性模量

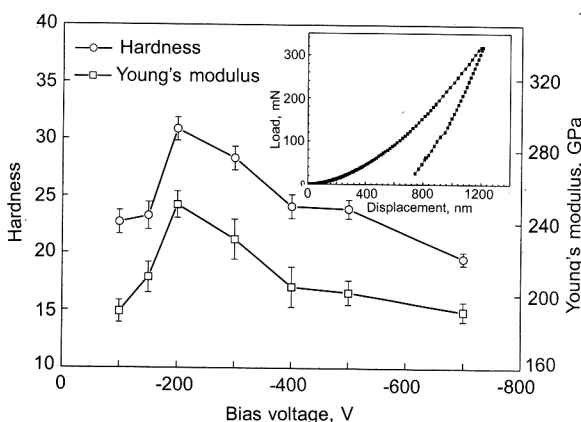


图 8 不同偏压下 DLC 膜的硬度和弹性模量

Fig.8 Hardness and Young's modulus of DLC film as a function of substrate negative bias voltage, the film used in inset to be prepared at  $-200$  V

最大. 摩擦研究还表明, 在  $-200$  V 偏压下沉积 DLC 膜的摩擦系数为  $0.258$ , 小于 Si 基底的摩擦系数 ( $0.43$ ). 这是由于沉积膜的硬度大, 致使在加载过程中具有较小的变形和接触面积, 且 DLC 膜结构中含有石墨相的  $sp^2$  键, 在摩擦过程中起了润滑作用 [12].

### 3 结论

(1) 电弧离子镀偏压对 DLC 膜的结构有很大的影响. 在负偏压较低时, 随着负偏压的增加, 薄膜中的  $sp^3$  键比例增加, 在  $-200$  V 时,  $sp^3$  键含量最大; 继续增加脉冲负偏压, DLC 膜开始石墨化,  $sp^3$  键含量减小.

(2) 脉冲偏压对沉积 DLC 膜的硬度和弹性模量有很大影响. 随着脉冲负偏压增加, 硬度和弹性模量逐渐增加, 在  $-200$  V 时达到最大, 随后逐渐下降. 最大硬度和弹性模量与膜中  $sp^3$  键含量最大相对应.

(3)  $I_D/I_G$  值变化, 可反映沉积膜中  $sp^3$  键含量的变化,  $I_D/I_G$  值小时, 对应着  $sp^3$  键含量大.

### 参考文献

- [1] Martínez E, Aadújar J L, Polo M C, Esteve J, Robertson J, Milne W I. *Diamond Relat Mater*, 2001; 10: 145
- [2] Kleps I, Nicolaescu D, Stamatini I, Correia A, Gil A, Zlatkin A. *Appl Surf Sci*, 1999; 146: 152
- [3] Grill A. *Diamond Relat Mater*, 1999; 8: 428
- [4] Mei X X, Xu J, Ma T C. *Acta Phys*, 2002; 51: 1875 (梅显秀, 徐军, 马腾才. 物理学报, 2002; 51: 1875)
- [5] Robertson J. *Thin Solid Films*, 1997; 296: 61
- [6] Wei Q, Narayan J. *Int Mater Rev*, 2000; 45(4): 133
- [7] Amaratunga G A J, Silva S R P. *Appl Phys Lett*, 1996; 68: 2529
- [8] Ronkainen H, Koskinen J, Varjus S, Holmberg K. *Surf Coat Technol*, 1999; 122: 150
- [9] Yagi H, Ide T, Toyota H, Mori Y. *J Mater Res*, 1998; 13: 1724
- [10] Sheeja D, Tay B K, Yu L, Lau S P. *Surf Coat Technol*, 2002; 154: 289
- [11] Li X D, Bhushan B. *Thin Solid Films*, 1999; 355-356: 330
- [12] Huang R F, Chan C Y, Lee C H, Gong J, Lai K H, Lee C S, Li K Y, Wen L S, Sun C. *Diamond Relat Mater*, 2001; 10: 1850
- [13] Sheeja D, Tay B K, Lau S P, Shi X, Shi J, Li Y, Ding X, Liu E, Sun Z. *Surf Coat Technol*, 2000; 127: 247
- [14] Robertson J. *Diamond Relat Mater*, 1993; 2: 984
- [15] Tamor M A, Vassell W C. *J Appl Phys*, 1994; 76: 3823
- [16] Li L H, Zhang H Q, Cui X M, Zhang Y H, Xia L F, Ma X X, Sun Y. *Acta Phys*, 2001; 50: 1549 (李刘合, 张海泉, 崔旭明, 张彦华, 夏立芳, 马欣新, 孙跃. 物理学报, 2001; 50: 1549)
- [17] Müller U, Hauert R, Oral B, Tobler M. *Surf Coat Technol*, 1995; 76-77: 367
- [18] Zhang W, Tanaka A, Wazumi K, Koga Y. *Diamond Relat Mater*, 2002; 11: 1837
- [19] Robertson J. *Mater Sci Eng*, 2002; 37R: 129