

# 等离子辅助沉积 DLC 膜的结构和微摩擦磨损特性\*

王吉会 贺小明 路新春 温诗铸

(清华大学摩擦学国家重点实验室,北京,100084)

**摘要** 利用双离子束辅助沉积技术,制备了类金刚石薄膜。并用 XRD、XPS、Raman 谱、FT-IR 谱和 AFM/FFM 等方法对类金刚石薄膜的结构、化学状态、硬度、表面形貌及微观摩擦磨损特性进行了研究。实验结果表明,类金刚石薄膜是具有  $SP^3+SP^2$  混合键的非晶结构, $SP^3$  的含量较高,其结构特征接近金刚石。类金刚石薄膜表面光滑,硬度高。类金刚石薄膜的微摩擦系数为 0.04,低于同样条件下  $Si_3N_4$  探针/单晶硅 Si 摩擦副的微摩擦系数;耐磨能力较高。微摩擦力基本不随扫描次数而变化。

**关键词** 类金刚石膜 结构 AFM/FFM

## 1 引言

类金刚石薄膜(Diamond-like carbon)具有一系列与金刚石类似的优良性能,如高硬度高电阻率,良好的光学性能和热导性能,稳定的化学性能及表面光滑、摩擦系数低和耐磨性能高等优点,因而在机械、电子、光学、计算机和通讯等领域得到了越来越广泛的开发应用<sup>[1,2]</sup>。尤其是在润滑油、润滑脂不便使用的服役环境如计算机软、硬磁盘和航空轴承中,就可利用类金刚石的良好抗磨和自润滑双重功能,来达到减小磨损的目的<sup>[3,4]</sup>。

类金刚石薄膜虽然可用化学气相沉积(CVD)等方法合成,但成膜基体的温度较高,大大限制了其实际应用范围<sup>[2]</sup>;等离子辅助沉积技术(IBAD)兼备离子注入和物理气相沉积的优势,可在室温下沉积 DLC 膜,而且由于离子束的轰击效应,薄膜与基体的结合强度高,表面光洁度高<sup>[5]</sup>。以往关于 DLC 膜的研究,主要集中在大载荷(>1N)下的宏观摩擦磨损<sup>[6]</sup>,而用于计算机软、硬磁盘上 DLC 膜的摩擦磨损属于微观摩擦磨损,载荷在纳米量级<sup>[7]</sup>。故本工作采用双束等离子辅助沉积技术,在 Si(111)上沉积制备出 DLC 薄膜,并对其表面形貌、结构、化学状态及微观摩擦磨损进行了详细的研究,进而分析探讨了微摩擦磨损性能与类金刚石薄膜结构的关系。

## 2 实验材料和方法

### 2.1 薄膜制备

在自行设计的多功能离子束辅助沉积实验装置上进行,基片为 Si(111),溅射靶材为石墨。试样在溅

射沉积前,用 3keV、 $127\mu A/cm^2$  的 Ar 离子溅射清洗 3min;沉积采用双束离子溅射沉积方法,本底真空度为  $2\times 10^{-4}Pa$ ,Ar 溅射的能量为 3keV,束流强度为  $5.3\mu A/cm^2$ ;轰击离子为  $CH^{n+}$ ,能量为 400eV,束流强度为  $150\mu A/cm^2$ ;工作气压为  $1.2\times 10^{-2}Pa$ ,轰击时气压为  $6\times 10^{-3}Pa$ 。沉积温度为室温,沉积时间为 90min。

### 2.2 成分结构分析

用 X 射线衍射仪、X 光电子能谱仪、激光 Raman 谱仪和 FT-IR 傅立叶红外光谱仪分析溅射 DLC 薄膜的结构和化学状态。

### 2.3 微观形貌和硬度

在 CSPM-930a 原子力/摩擦力显微镜上进行,针尖为弹性常数 0.38N/m 的  $Si_3N_4$ 。用恒力模式( $I_{ref}=-0.20nA$ , $Delay=200$ )沿 X 方向由 V 通道采集观察溅射 DLC 薄膜的表面形貌;利用三维表面形貌的粗糙度评定方法,及信号-实际高度转换关系,计算算术平均偏差 Ra 和均方根偏差 Rq。硬度在努氏显微硬度计上进行,施加的载荷为 20g,加载时间为 25s。

### 2.4 微观摩擦磨损

在 CSPM-930a 原子力/摩擦力显微镜上进行。测量微摩擦力时,首先根据  $I_{ref}-V_z$  曲线,选定进行摩擦试验时所加载荷相对应的参考电流  $I_{ref}$ ,然后在恒力模式下( $Delay=200$ ),沿 Y 方向由 V&I 通道同时采集观察摩擦力图像;通过改变  $I_{ref}$ ,测量出一系列不同极轻载荷下的摩擦力图像,从而得到微摩擦力随次数(时间)的关系曲线。为准确测量摩擦力信号,采用正、反 Y 向同时扫描的方法采集摩擦力图像,由  $f=(f_y-f_{-y})/2$  得出真实的摩擦力信号图,进而求平均计算出真实的摩擦力信号。测量微观磨损量时,首先在选定的载荷下,在  $4\mu m\times 4\mu m$  范围内沿 X 方向扫描 50 次,然后在  $8\mu m\times 8\mu m$  范围, $I_{ref}=-0.20nA$  条件下观察磨损后的表面形貌,通过信号-高度转换关系测量磨痕深度。

\* 国家自然科学基金,清华大学摩擦学重点实验室开放基金、校青年基金,中国博士后基金,国防科工委微机理研究专项青年基金资助项目

### 3 实验结果

#### 3.1 表面形貌和硬度

图1是溅射沉积DLC薄膜的表面形貌。由图可见,DLC薄膜的表面比较光滑平坦,局部有颗粒状的凸起。三维表面形貌计算发现,DLC薄膜的粗糙度Ra为4.4nm,Rq为5.6nm,表面比较光滑。由此说明离子束辅助沉积的DLC薄膜有较高的光洁度。这与薄膜沉积过程中的离子轰击效应有关。

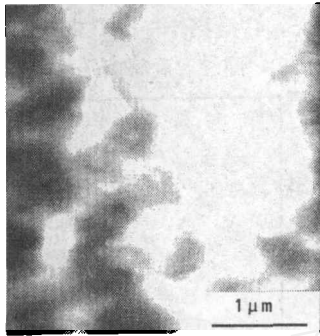


图1 溅射DLC薄膜的表面形貌(4μm×4μm)  
Fig 1 Surface morphology of DLC film (4μm×4μm)

经测量DLC薄膜的显微硬度为2720kgf/cm<sup>2</sup>,远高于单晶硅Si(111)的硬度1080kgf/cm<sup>2</sup>。表明DLC薄膜具有良好的金刚石结构特性。

#### 3.2 结构和化学状态

图2是溅射DLC薄膜的X射线衍射谱。发现在2θ=44°附近出现了一个宽衍射峰,经物相分析,此衍射峰对应于金刚石的(111)面(No. 6-675),说明DLC薄膜是具有金刚石结构特征的非晶结构。

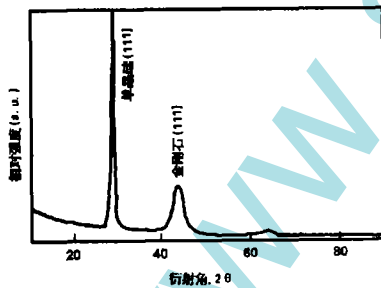


图2 DLC薄膜的X射线衍射谱  
Fig 2 X-ray diffraction spectrum of DLC film

沉积DLC薄膜的Raman谱峰和红外吸收谱如图3所示。由文献[8]可知,金刚石在1232cm<sup>-1</sup>处有SP<sup>3</sup>的特征峰,石墨在1580cm<sup>-1</sup>或1575cm<sup>-1</sup>处有SP<sup>2</sup>的特征Raman谱。Raman谱在1500~1580cm<sup>-1</sup>区间的宽峰表征键角发生畸变的非晶结构,即SP<sup>3</sup>和SP<sup>2</sup>

键的混合结构。由图3a可以看出,DLC薄膜不仅在1500~1550cm<sup>-1</sup>范围内出现宽峰,而且在1300cm<sup>-1</sup>附近也产生一个小峰,表明DLC膜是SP<sup>3</sup>、SP<sup>2</sup>的混合非晶结构,且具有较高的SP<sup>3</sup>密度,与金刚石的SP<sup>3</sup>特征相近。

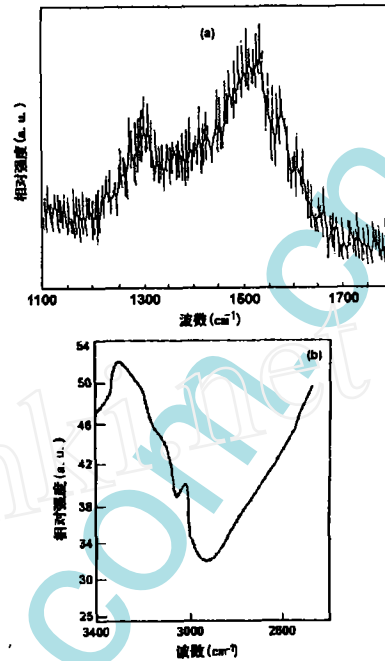


图3 DLC薄膜的(a)激光Raman谱和(b)红外吸收谱  
Fig 3 Laser Raman and FT-IR spectrum of DLC film (a) Raman;(b) FT-IR

对红外吸收谱,在3045cm<sup>-1</sup>处出现的伸缩振动峰,代表材料中存在SP<sup>2</sup>结构的碳氢键;而在2875cm<sup>-1</sup>、2920cm<sup>-1</sup>和2960cm<sup>-1</sup>附近出现的伸缩振动峰表征SP<sup>3</sup>结构的碳氢键,且此区间的峰愈强,则薄膜中SP<sup>3</sup>键的量愈多<sup>[9]</sup>。从图3b可见,在3010~3080cm<sup>-1</sup>及2850~2960cm<sup>-1</sup>附近均出现了红外吸收峰。由此表明,DLC膜具有SP<sup>3</sup>和SP<sup>2</sup>混合的价键特征。

从DLC膜的X光电子能谱看,DLC膜的C<sub>1s</sub>峰(285.0eV)正好与金刚石的C<sub>1s</sub>(285.0eV)重合,不同于石墨的C<sub>1s</sub>峰(284.0eV);且DLC膜价带谱的形状和峰位与金刚石的价带谱相像,如图4所示。证明DLC膜由SP<sup>3</sup>和SP<sup>2</sup>的混合键构成,SP<sup>3</sup>的含量较SP<sup>2</sup>要高。

#### 3.3 摩擦力图和微摩擦特征

图5是沿Y方向同时采集的DLC薄膜的表面形貌图和摩擦力图。通过对比可以看出,摩擦力图与表面形貌间均有较好的对应性,但二者间又略有差异。在摩擦力图中,微小颗粒边界处灰度变化较大。这

与 DLC 薄膜表面光滑、微摩擦力的变化较小有关。

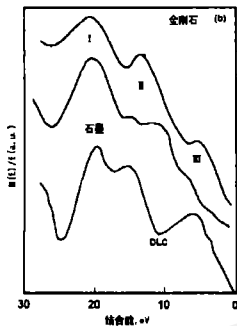
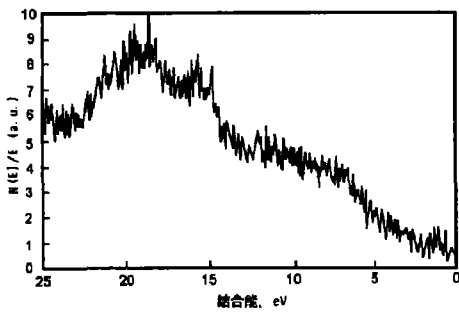


图 4 (a)辅助沉积 DLC 薄膜和(b)天然金刚石、晶体石墨、DLC 膜的价带谱

Fig 4 Valence band spectra of (a) DLC film by IBAD and (b) natural diamond, cleaved graphite, as-deposited DLC

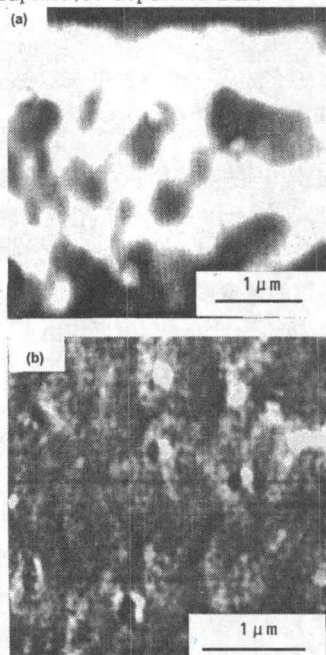


图 5 DLC 薄膜的表面形貌图和摩擦力图 (a) 表面形貌图 (b) 摩擦力图 (4μm×μm)

Fig 5 Relationship between (a) surface profile and (b) friction force (4μm×μm) 沉积 DLC 薄膜的微摩擦力与载荷、扫描次数的关系如图 6。

微摩擦力几乎随微载荷的增加而线性增大,且 DLC 膜的微摩擦力均大于同样载荷下的单晶硅;经线性回归后得:

$$f = 0.038p + 6.166 \quad (\text{DLC})$$

$$f = 0.061p + 11.457 \quad (\text{Si})$$

如将微摩擦力信号与载荷直线的斜率做为材料微摩擦条件下,摩擦系数的相对表征参量,可以看出, DLC 薄膜的相对摩擦系数(0.038)小于单晶硅的摩擦系数(0.06)。Bhushan<sup>[10]</sup>经 AFM/FM 实验测得, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 微探针与单晶硅的微摩擦系数为 0.06,通过类推可以认为, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 微探针与 DLC 薄膜的微摩擦系数为 0.038,与 DLC 膜的宏观摩擦系数相当<sup>[6,11,12]</sup>。

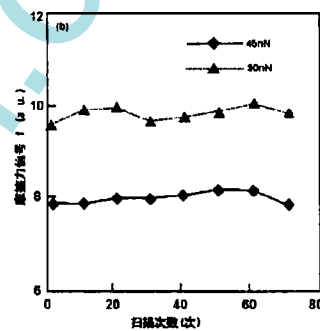
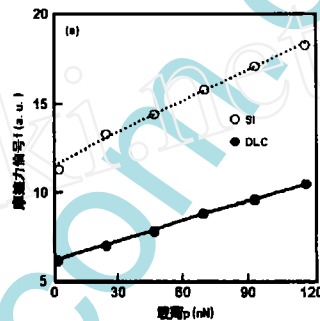


图 6 DLC 薄膜的微摩擦力与载荷、扫描次数的关系曲线

(a) 载荷 (b) 扫描次数

Fig 6 Dependence of friction force of DLC film on (a) load and (b) scanning time

45nN、90nN 载荷下 DLC 薄膜的微摩擦力随扫描次数(时间)的变化略有增加,但变化范围很小,基本保持稳定。可以说明在 DLC 薄膜的微摩擦过程中,不存在宏观摩擦过程中的磨合阶段,摩擦过程稳定。

### 3.4 微观磨损

对 DLC 薄膜,分别在 70nN、90nN、110nN、130nN 载荷扫描 50 次的条件下进行磨损试验,结果表明, DLC 薄膜的磨损量非常小,磨痕深度均在表面粗糙度的范围之内(图 7 的 SBCD 区域)。说明在小于 130nN 载荷、扫描 50 次下,溅射 DLC 薄膜不会产生明显的磨损。

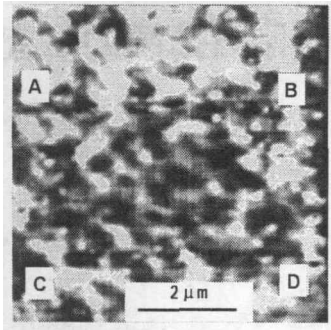


图7 130nN、50次扫描后 DLC 薄膜的表面形貌 (8μm×8μm)

Fig 7 Worn morphology of DLC under 130nN load and 50 cycles (8μm×8μm)

#### 4 讨论

金刚石和石墨是碳的两种不同结构形态,金刚石是面心立方结构,碳之间为四重对称的  $SP^3$  键,硬度高;而石墨是六方层状结构,层内为三重对称的  $SP^2$  键,层与层之间靠范德瓦尔斯力结合,因而石墨具有较高的导电性和润滑性能。

由上可知,类金刚石碳膜由  $SP^3$  和  $SP^2$  键混合而成,具有较高的硬度、低的摩擦系数和较强的耐磨损能力。究其原因,类金刚石膜中含有  $SP^3$  和  $SP^2$  键,  $SP^3$  与  $SP^2$  键的相对含量约为 3:1~1:1<sup>[13]</sup>。 $SP^3$  为金刚石特征,硬度高;而  $SP^2$  键具有石墨的结构特征,因而它的存在将改善 DLC 膜的自润滑性能。另外,Enke 等<sup>[14,15]</sup>经实验发现在摩擦磨损过程中,由于瞬间的高温会发生  $SP^3$  键向  $SP^2$  键的转化,即石墨化转变,因而类金刚石薄膜具有较低的摩擦系数,且不随载荷和扫描次数而变化。Hirvonen 等<sup>[16]</sup>认为在摩擦过程中,DLC 膜会在对磨副形成转移膜,并发现经摩擦磨损后磨痕的硬度下降,材料变软,从而得到 DLC 膜在摩擦过程中保持较低的摩擦系数。

另一方面,类金刚石薄膜含有较多的  $SP^3$  键,其特性接近于金刚石,硬度高;且由于辅助离子的轰击效应,薄膜表面光滑,膜与基体的结合力强,因而类金刚石膜具有很强的耐磨损能力。

### Structure and Microtribological Behavior of DLC Film Deposited by IBAD

Wang Jihui He Xiaoming Lu Xinchun Wen Shizhu

(State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

**ABSTRACT** Diamond-like carbon film was prepared by dual-ion beam assisted deposition method. The surface morphology, Micro-hardness, structure, chemical configuration and micro friction and wear properties were investigated by XRD, XPS, Raman, FT-IR and AFM/FFM devices. The results shown that diamond-like carbon film was the amorphous state with the  $SP^3$  and  $SP^2$  structure. The content of  $SP^3$  was higher than that of  $SP^2$ . DLC film have a smooth surface and high hardness similar to diamond. The micro-friction coefficient of DLC film (0.04) was less than that of signal crystal silicon. DLC film have much lower froction coefficient and high wear resistance. The friction foece of DLC film was independent with the scanning times.

**KEY WORDS** diamond-like carbon film, structure, atomic friction and friction force microscope

综上所述,类金刚石膜具有较高的耐磨减摩能力,完全可用作不允许油和液体润滑服役环境中的表面耐磨保护膜。

#### 5 结论

(1) 类金刚石薄膜具有  $SP^3+SP^2$  混合键的非晶结构,  $SP^3$  的含量较高,其结构特征接近金刚石。类金刚石薄膜表面光滑,硬度高。

(2) 类金刚石薄膜的微摩擦系数为 0.04,低于同样条件下  $Si_3N_4$  探针/单晶硅 Si(100)摩擦副的微摩擦系数;耐磨能力较高。微摩擦力基本不随扫描次数而变化。

#### 参考文献

- 1 田民波,刘德令. 薄膜科学与技术手册. 北京:机械工业出版社,1991,P850
- 2 Tsai H, Bogy D B. J Vac Sci Technol, 1987, A5(6): 3287
- 3 Bhushan B. Tribology and mechanics of magnetic stroage device, New York, Springer-Verlag Press, 1990,P27
- 4 周坤逸,曹伟民,周瑞花等. 真空科学与技术. 1994, 14(5):355
- 5 He Xiaoming, Li Wenzhe, Li Hengde. J Vac Sci Technol, 1996, A14(4):2039
- 6 贺小明,李文治,李恒德. 真空科学与技术. 1994, 14(1): 27
- 7 Bhushan B. Handbook of micro/nano-tribology, New York, CRC Press, 1995, P443
- 8 Cho N H, Krishnan K M, Veirs D K, et al. J Mater Res, 1990, 11(5):2543
- 9 Raveh A, Martinu L, Gujrathi S C, et al. Surface and coatings technology, 1992, 52:275
- 10 Ju-Ai Ruan, Bhushan B. J of tribology, 1994, 116(4): 378
- 11 Memming R, Folle H J, Wierenge P E. Thin Solid Films, 1986, 143:31
- 12 Hioli T, Itoh Y, Itoh A, et al. Surface and Coatings Technology, 1991, 46:233
- 13 Savvides N. J Appl Phys, 1985, 58(1):518
- 14 Enke K. Thin Solid Films, 1981, 80:227
- 15 Grill A, Patel V Meyerson B S. J Mater Res, 1990, 11(5):2531
- 16 Hirvonen J P, Lappalainen R, Koskiene J, et al. J Mater Res, 1990, 11(5):2524