类石墨碳膜的制备及其与类金刚石碳膜的区分

杜 军¹, 何家文²

(1.装甲兵工程学院 装备再制造工程系,北京 100072;2.西安交通大学 材料学院,陕西 西安 710049)

摘 要:类金刚石碳膜的碳键结构一般以sp³为主,用离子束辅助磁控溅射制备了以sp²为主的非晶碳膜,即类石墨碳 膜。分析类石墨碳膜的成分、组织结构,并通过这些结果区分类石墨碳膜与类金刚石碳膜。采用卢瑟福背散射谱(RBS) x射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、x射线光电子谱(XPS)、四点探针法(FPM)分析了成分、组织结构及电阻 率,结果表明:制备碳膜的晶体结构是非晶,碳键结构以sp²为主,电阻率在 10⁻⁴~10⁻²Ω·m之间。证明这种非晶碳膜 不同于类金刚石碳膜(sp³为主)。

关键词:类金刚石碳膜;类石墨碳膜;碳键结构

中图分类号: 0751; TG174.444 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2005)04-0006-03

The Preparation of Graphite-like-carbon Film(GLC) and Difference From Diamond-like-carbon (DLC) Film

DU jun, HE Jia-wen

Department of Equipment Remanufacturing Engineering, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072;
School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract : The bond structure of amorphous carbon films is mainly sp³. In this paper, the carbon films with bond structure of sp² were prepared by ion-beam-assistant magnetic spurttering technique. Different methods including RBS, XRD, TEM, XPS and FPM were employed for analyzing their structure. The results showed that the structure was amorphous, their bond structure was mainly sp² and electrical resistivity was $10^{-4} \sim 10^{-2} \Omega \cdot m$, which differed from DLC (mainly sp³).

Key words: diamond-like-carbon film; graphite-like-carbon film; bond structure

0 引 言

在研究非晶碳膜的过程中,人们把碳键结构sp³ 为主的碳膜称为类金刚石碳膜(DLC)。目前,DLC 已经可以用许多化学气相沉积法或物理气相沉积 方法沉积得到^[1]。一般认为,sp³碳键结构是类金刚 石碳膜具有优异性能的主要原因,因此在制备碳膜 的过程中往往要求有更多的sp³。一般文献中,常见 高sp³比例的类金刚石碳膜的报道。

DLC有着广泛的应用前景,由于其优良的摩擦 学性能(高硬度、低摩擦因数、低磨损率),工业上 已经将其作为保护膜。但这种膜如果在高温使用并 和反应材料相接触,就会分解,所以其使用温度一 般不超过400 。同时发现,DLC还存在以下缺点: 薄膜中存在着很大的内应力,降低了薄膜和基体之 间的结合强度,导致薄膜在金属基体表面成膜困 难,并发生起皱,产生大量的应力释放花样,导致 类金刚石薄膜在使用过程中发生早期失效^[2]。高

收稿日期:2005-03-26;修回日期:2005-05-08 作者简介:杜军(1978-),男(汉),山东泰安人,助教,硕士。 硬度所对应的sp³键和黑色金属接触时向sp²键转变, 即所谓的"触媒效应",也会导致类金刚石碳膜的失 效。这些因素限制了类金刚石薄膜的工业应用。

国外一些研究表明^[3,4],以sp²为主的非晶碳膜, 其性能与sp³为主的类金刚石碳膜有差异,如内应力 小、结合强度好、不存在"触媒效应"等,同时保 留了硬度高、摩擦因数小、磨损率低等优点。文中 应用离子束辅助磁控溅射(IBED)方法制备非晶碳 膜,采用不同方法分析碳膜的成分、组织结构,证 明这是一种以sp²为主的非晶碳膜。为了与类金刚石 碳膜区分,称其为类石墨碳膜。

1 碳膜的制备

离子束辅助磁控溅射(IBED)镀膜设备为 MIB-850型多功能离子束镀膜机。使用气体:高纯 度氩气,高纯度CH₄气体。试验用基材为M2(W6Mo5 Cr4V2)高速钢和Si(111)单晶片。其中M2 高速钢的 成分为w(C)=0.008~0.009,w(W)=0.0550~0.0675, w(Mo) =0.0450~0.0550,w(Cr)=0.0380~0.0440, w(V)=0.0175~0.0220,经标准工艺(盐浴炉淬火+回 火)热处理后,硬度≥63 HRC,用于性能测试,试样 尺寸为φ 40×10 mm。Si单晶片用于物相和成分分 析。

试样制备工艺:

(1) 清洗表面。超声波、低能离子束溅射清洗 试样表面。

(2) 制备界面。沉积合金元素 Cr 或 Ti 作过渡 层,减少基体与碳原子的晶格不匹配,同时用离子 轰击,提高其结合力。

(3) 沉积碳膜。在沉积一层Cr或Ti之后,逐渐 减少Cr或Ti靶(靶5)束流,增加石墨靶(靶9)的 溅射束流,这样逐步过渡到纯碳,形成表面不含合 金元素的碳膜;或者减少Cr或Ti靶束流到一定程度, 稳定束流到制备碳膜结束,得到添加合金元素的碳 膜。表1是碳膜制备的工艺条件。C表示无辅助轰 击的纯碳膜;CH表示以CH4气体产生离子束进行辅 助轰击;CA表示Ar离子束辅助轰击;Cr-CA表示 Ar离子束辅助轰击,添加Cr元素;Ti-CA表示Ar离 子束辅助轰击,添加Ti元素。

Table I	Processing conditions of different carbon films					
试样	成分	共沉积靶	辅助轰击气体			
С	С	/	/			
СН	С	/	CH_4			
CA	С	/	Ar			
Cr-CA	C+Cr	Cr	Ar			
Ti-CA	C+Ti	Ti	Ar			

表1 不同碳膜的工艺条件

2 成分、组织结构分析及讨论

2.1 卢瑟福背散射谱(RBS)

表 2 是碳膜的 RBS 结果。所有多元碳膜中均 含有 10 %~20 %不等的氮,证明真空室中有残留的

表 2 RBS 测定碳膜的化学成分(原子数分数)

Table 2Rutherford background spectrum (RBS) of fourtypical carbon films

计书本	化学组成					
12V1+	С	Н	Cr	Ti	Ν	
СН	0.49	0.41			0.10	
CA	0.80				0.20	
Cr-CA	0.71		0.18		0.11	
Ti-CA	0.64			0.18	0.16	

空气。CH₄辅助轰击的碳膜CH含氢量 41 %,这与 其他研究者使用不同方法制备的含氢类金刚石碳 膜结果一致^[5],后者在 20 %~50 %范围;Ar辅助轰 击碳膜Cr-CA铬含量为 18 %,有可能在碳膜中形成 CrCx化合物,如Cr₂₃C₆。Ti-CA含Ti量 18 %,文献 [6]指出,当碳膜中 x_{Ti} 超过 8 %时将形成TiC相,这 在文中XRD的结果里得到验证。

2.2 X 射线衍射 (XRD)

应用D/max-3A型X射线衍射仪进行物相分析。 测试条件 CuKα辐射 ;步长 0.02°扫描速率 30 /min; 管压 40 kV, 管流 20 mA。试样基体是Si单晶。

图 1 是 3 组碳膜的XRD结果。试样CA除基体的Si峰外,没有其他相对应的峰存在。加入Cr和Ti 后,出现了对应的碳化物Cr₂₃C₆和TiC相的峰。



Fig.1 XRD of three typical carbon films

2.3 透射电子显微镜(TEM)

利用 JEM-200X 型透射电镜对碳膜进行组织结 构分析。对 Si 片上 Ar 离子轰击碳膜(CA)以及含 Ti 碳膜(Ti-CA)做透射电镜 ,图 2(a)是 CA 的选区衍射。

图 2(a)表明纯碳膜 CA 是非晶。图 2(b)是试样 Ti-CA 的明场相,可以看到有黑色的小颗粒存在。 颗粒处的选区衍射如图 2(c),图中的衍射斑点表明 颗粒以晶体形态存在。图 2(d)是颗粒以外区域的选 区衍射,结果表明是非晶态。加入 Ti 后,由于 Ti 的活性大,极易与氧、碳等形成化合物,故不太可 能是金属态。从前面的 XRD 分析知道,含 Ti 碳膜 中存在碳化物,因此这里的晶体颗粒可能是 Ti 的 化合物。XRD 和 TEM 证明 CA 是非晶;Ti-CA 有 晶体颗粒镶嵌在碳的非晶基体上。可以认为,文中 通过 IBED 方法制备的碳膜是非晶态。加入合金元 素后,可能出现少量该元素的碳化物。



图 2 碳膜 CA 及 Ti-CA 的透射电镜分析

Fig.2 TEM of CA and Ti–CA carbon films (a) selected area diffraction pattern(CA) ; (b) bright-field image (Ti–CA) ; (c) diffraction of crystal particle (Ti–CA) ; (d) selected area diffraction pattern(Ti–CA)

2.4 X 射线光电子能谱 (XPS)

采用菲利普-5400型X射线光电子谱测定碳键 结构。

图 3 是试样 CA, CH, Cr-CA, Ti-CA 的 XPS 全谱。4 个图中均出现明显的 C1s 峰, 位置在 283~285 eV 之间。图中均有 O1s 峰与 N1s 峰, 估 计为镀膜时真空室内残留空气所致。试样 Cr-CA 的全谱中观察到 Cr2p 峰;试样 Ti-CA 的全谱中观 察到 Ti2p 峰。

一般认为,金刚石的Cls电子结合能在285 eV



Fig.3 XPS of four typical carbon films

左右,石墨的C1s结合能在284 eV左右,两者相差 1 eV以上,差别很明显。图4是4组试样的C1s峰 对比。图中试样CA的C1s电子结合能与CH的C1s电 子结合能都靠近284 eV,试样Cr-CA与Ti-CA的C1s 电子结合能更低,在283.5 eV左右。四组碳膜试样 的C1s峰与石墨接近而远离金刚石,因此可以认为, 这些碳膜中碳键结构以sp²为主。





2.5 电阻率

 sp^{2} 与 sp^{3} 的比例关系能明显影响电阻率的变化。 石墨以 sp^{2} 结构存在,其电阻率一般在5×10⁻⁶到 6 ×10⁻⁵ Ω·m之间,而以 sp^{3} 结构为主的类金刚石薄膜具 有良好的绝缘性能,电阻率因其制备条件不同而在 $1\sim10^{15}$ Ω·m之间^[7],因此,可以通过测量电阻率来间 接判断制备的碳膜是类金刚石还是类石墨态。

图 5 是类石墨碳膜与石墨以及文献中DLC的 电阻率对比,可以直观的看出他们的差别。就电阻 率而言,试验中CA,Cr-CA,Ti-CA的电阻率分布 在10⁴~10²之间,远小于类金刚石碳膜,应该是以 sp²为主的类石墨碳膜。试样CH的电阻率与其他试 样相比较大,但仍与DLC差别悬殊,有几个数量级, 而与文中制备的不含氢碳膜更接近。对未加金属的 碳膜而言,如果电阻率与sp²/sp³直接相关,则文中 制备的碳膜均以sp²为主,只是含氢碳膜中sp³成分 较其他几组多。



Fig.5Electrical resistivity comparison of carbon films with
graphite and DLC(下转第 12 页)