

非平衡磁控溅射沉积类石墨碳膜结构及其摩擦学性能*

王永军^{1,2}, 李红轩¹, 吉利¹, 刘晓红¹, 吴艳霞^{1,2}, 周惠娣¹, 陈建敏¹

(1. 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, 兰州 730000; 2. 中国科学院北京研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用非平衡磁控溅射技术在单晶硅基底上沉积了类石墨非晶碳膜。利用 X 射线光电子光谱、Raman 光谱、高分辨透射电子显微镜及原子力显微镜对沉积薄膜的微观结构进行了详细表征; 利用纳米压痕仪和球盘摩擦试验机分别对其力学性能和摩擦学性能进行了测试。结果表明, 当前制备的非晶碳膜中 sp^2 杂化碳占主导呈现出类石墨特征, 但薄膜硬度可达 14.2 GPa。大气环境中的摩擦性能测试表明, 所制备的类石墨非晶薄膜具有优异的摩擦学性能: 其承载能力高达 2.8 GPa, 同时具有较低摩擦因数 (~ 0.05) 和磨损率 ($\sim 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{Nm}$)。类石墨碳膜优异的摩擦学性能主要归因于其独特的结构、较低的内应力及良好的热稳定性。

关键词: 类石墨碳膜; 磁控溅射; 摩擦磨损

中图分类号: TG115.58; TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)03-0017-06

Microstructure and Tribological Properties of Graphite-like Carbon Film Prepared by Unbalanced Magnetron Sputtering

WANG Yong-jun^{1,2}, LI Hong-xuan¹, JI Li¹, LIU Xiao-hong¹, WU Yan-xia^{1,2}, ZHOU Hui-di¹, CHEN Jian-min¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Graphite-like carbon film was deposited on silicon substrates by unbalanced magnetron sputtering. The microstructure of the resultant film was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy and atomic force microscopy. Mechanical and tribological properties of the film were investigated by Nano-indentation and tribometer. The results show that the present film is dominated by sp^2 sites, but it displays a moderately high hardness 14.2 GPa. Tribological tests in humid atmosphere demonstrates that the deposited graphite-like carbon film has a superior tribological properties, including high load bearing capacity ($\sim 2.8 \text{ GPa}$), low friction coefficient (~ 0.05) and wear ($\sim 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{Nm}$). The superior tribological properties of the graphite-like carbon film are mainly attributed to its unique structure, low internal stress as well as high thermal stability.

Key words: graphite-like carbon film; microstructure; tribological properties

0 引言

类石墨碳基薄膜作为非晶碳膜的一种, 它是指以 sp^2 杂化碳键为主、氢含量小于 20% 且光学带隙小于 1 eV 的一类碳基薄膜的统称^[1,2]。类石墨碳基薄膜结构的独特性使其具有一系列有别于类金刚石碳基薄膜的优异的性能, 例如, 内应力低、结合强度高、热稳定性好、承载能力高、导电性能佳、生物相容性良、抗磨性能好且与黑

色金属接触时不易发生触媒效应^[3-6]。同时, 类石墨碳基薄膜还具有可以和类金刚石碳膜相媲美的力学性能, 例如其纳米硬度和弹性恢复系数可分别高达 60 GPa 和 85%^[7]。这些优异的性能使其在高承载部件—轴承、齿轮、活塞销、操纵杆上具有潜在的应用前景。然而, 迄今为止有关类石墨碳基薄膜的研究报道相对匮乏。因此, 为了进一步发展类石墨碳基薄膜, 对其结构和性质进行详细研究是迫切需要的。

文中利用非平衡磁控溅射技术在硅基底上沉积了类石墨碳膜。分别利用拉曼光谱、X 射线光电子光谱、原子力显微镜、高分辨透射电子显

收稿日期: 2010-12-28; 修回日期: 2011-05-25

基金项目: * 国家自然科学基金(50705093, 50575217); 创新群体基金(50421502); 国家“973”计划(2007 CB607601)

作者简介: 王永军(1982—), 男(汉), 甘肃临夏人, 博士生。

显微镜、纳米压痕仪及球盘摩擦试验机对当前制备的薄膜微观结构和性能进行了详细表征和测试。

1 试验

1.1 样品制备

利用自行研制的化学气相沉积和物理气相沉积相结合的多功能真空镀膜设备在单晶硅衬底上溅射沉积了厚度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的碳膜。在圆柱形的真空中,围绕置于中心的样品台和转架放置了 4 个磁控靶,其中 3 块磁控石墨靶($\sim 99.99\%$)为碳源(一对孪生交流对靶和一个直流靶),一块直流钛靶作过渡层。采用一个直流电源控制基底偏压。以高纯氩气($\sim 99.99\%$)作为工作气体。沉积薄膜前分别用去离子水、丙酮和无水乙醇各超声清洗样品 20 min,然后将样品置于腔室加热到 100°C 同时抽真空至 10^{-3} Pa ,紧接着在 600 V 偏压和 1.6 Pa 气压下,用 Ar 等离子体轰击样品表面 20 min 以去除表面氧化层。主要溅射沉积过程包括以下 3 步:① 在衬底上溅射沉积厚度约为 400 nm 的纯钛层;② 逐渐减小钛靶电流,加大 3 块石墨靶溅射电流,沉积厚度约为 200 nm 的 TiC 复合层;③ 在复合 TiC 层上沉积厚约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的纯碳膜。碳膜沉积主要参数为:脉冲偏压,125 V;占空比,30%;溅射电流,6 A(孪生交流对靶)和 3 A(直流靶);工作气压,0.3 Pa;沉积时间,3 h。

1.2 样品表征

采用 RM2000 型 Raman 光谱仪对薄膜进行结构分析,激发波长为 532 nm(氩离子激光器),光谱测量范围在 $400\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 之间。采用 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪测定薄膜中碳元素的电子结合能(AI- K_{α} 激发源,通过能量 29.4 eV)。采用 Nanoscope III 型原子力显微镜(AFM)观测分析薄膜的表面形貌和粗糙度。利用 NanoTest 600 纳米压痕仪(MicroMaterials Ltd., UK)来测定薄膜的纳米硬度和弹性模量,所得样品纳米硬度和弹性模量分别为 14.2 GPa 和 152.4 GPa。利用三维表面轮廓仪测得基底曲率半径并结合 Stoney 公式计算薄膜内应力,其值为 1.73 GPa。在相对湿度为 70% 的大气氛围中,利用往复球-盘滑动摩擦试验机(CSM)对薄膜摩擦学性能进行了测试。试验采用往复运动模式在室温下进行,条件为:平均滑行速度 9 cm/s;

振幅 2.5 mm;相对湿度 70%;GCr15($\Phi 3\text{ mm}$)对偶;滑动次数,10 000 次;法相载荷分别为 1 N、10 N、20 N 和 30 N。利用光学显微镜和 3D 表面轮廓仪对磨损表面进行观测分析。

2 结果与讨论

2.1 类石墨碳膜微观结构和表面形貌

图 1 给出了当前制备的碳膜 C1s 精细谱图的拟合结果。可以看出,当前制备的薄膜 C1s 谱图可以分解成 4 个谱峰,位置分别为 284.5 eV, 285.5 eV, 286.6 eV 和 288.5 eV,它们分别归属于 $\text{sp}^2\text{ C}=\text{C}$, $\text{sp}^3\text{ C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$,且 4 个峰的面积比为 55.36:18.55:14.19:11.88。先前报道指出^[8],碳膜中 sp^2 杂化碳含量可以用 sp^2 峰面积与 C1s 峰面积比计算。因此,从 C1s 精细谱图拟合结果可以推断当前制备的薄膜中 sp^2 杂化碳占主导呈现类石墨特征。Raman 光谱分析将进一步佐证上述观点。

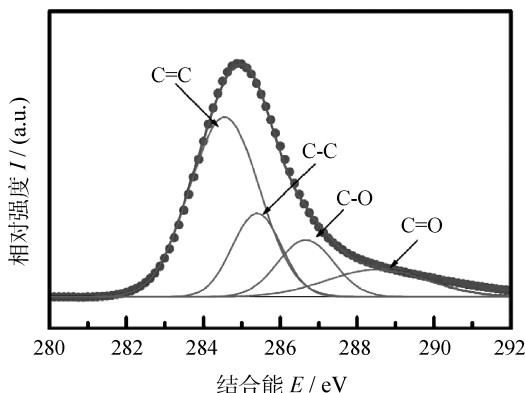


图 1 C1s 精细谱图的拟合结果

Fig. 1 Typical deconvolution of C1s spectrum for the graphite-like carbon film

Raman 光谱是研究碳基薄膜材料内部微观结构最常用的实验手段,因其对键合形式、团簇尺寸、薄膜内应力具有良好的分辨能力,且操作简单对试样没有破坏性而通常被用于分析碳基薄膜的微观结构。研究表明,非晶碳膜的 Raman 谱图一般由位于 1350 cm^{-1} 处的 D 峰(源于六元碳环团簇的呼吸振动)和 1560 cm^{-1} 处的 G 峰(源于碳环或碳链中 sp^2 原子对的伸缩振动)构成^[1,2,9,10],其中 D 峰的出现是结构无序的标志,D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)与材料中 sp^2 和 sp^3 杂化碳相对含量相关,大比值往往意味着高 sp^2 含量。图 2 给

出了当前制备的类石墨碳膜的 Raman 谱图及其高斯拟合曲线。可以看出当前制备的碳膜在整个波段范围内没有出现尖锐的谱峰,而是以 1500 cm^{-1} 为中心出现一个强度很强的反对称谱峰,呈现出典型类石墨碳膜的 Raman 光谱特征。对该峰进一步进行高斯拟合可以看出它是由位于 1372 cm^{-1} 处的 D 峰和 1569 cm^{-1} 处的 G 峰叠合而成,而且 D 峰对整个谱峰的贡献远远大于 G 峰的贡献,这是明显有别于类金刚石碳膜之处。Ferrari 等人^[9,10]的研究表明在非晶碳膜中可以用 D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)来反应薄膜中 $\text{sp}^2\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{sp}^3\text{C}-\text{C}$ 的相对含量,此值越大表明结构中出现六元碳环团簇的数量越多尺寸越大。当前薄膜的 Raman D 峰和 G 峰的强度比约为 4.2,此值是以 sp^3 为主导类金刚石碳膜的 35 倍之多^[12],这表明薄膜中有大量的 sp^2 键合碳(以六元碳环团簇形式存在),这与 XPS 分析结果一致。

图 3 给出了制备的类石墨碳膜的 HRTEM 微观照片,可以看出薄膜表面由大量微小颗粒构成平整致密,没有短程有序结构存在于此,选区电子衍射图片(未给出)亦未呈现出明显的衍射环,这些都表明所制备的薄膜结构非晶。

图 4 给出了类石墨碳膜的原子力显微形貌图片。如图所示,碳膜由大量不同尺寸的微粒构成,表面比较粗糙但不存在明显缺陷,其方均根表面粗糙度高达 5 nm ,明显要比以 sp^3 键合碳为主的类金刚石碳膜高,这主要是由于薄膜沉积过程中大量的 sp^2 团簇堆积所致^[11]。

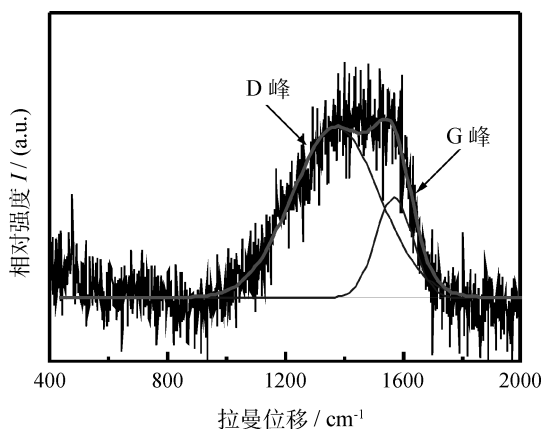


图 2 类石墨碳膜 Raman 谱图

Fig. 2 Raman spectrum of the graphite-like carbon film

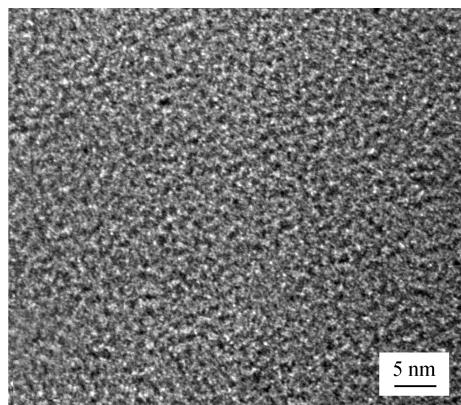


图 3 类石墨碳膜高分辨透射电子显微照片

Fig. 3 HRTEM microscope image of the graphite-like carbon film

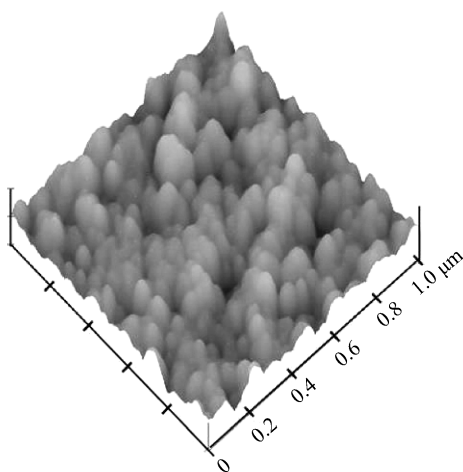


图 4 类石墨碳膜表面的原子力图片

Fig. 4 AFM microscope image of the graphite-like carbon film

2.2 类石墨碳膜摩擦学性能

类金刚石碳膜高达 GPa 量级的内应力使其与金属基底的结合强度大大减弱,这是限制类金刚石碳膜在高承载条件下应用的最主要因素之一。先前的研究表明^[11],类石墨碳膜具有较低的内应力,这就为其高承载能力的实现提供了可能。图 5 给出了所制备的类石墨碳膜在大气氛围中与不同加载条件下的钢球对磨时摩擦因数随滑行次数的变化曲线。可以看出当前制备的类石墨碳膜具有良好的减摩抗磨性能,加载载荷对碳膜摩擦学性能有显著影响。在较低载荷(1 N)时摩擦因数接近 0.09;当载荷加至 10 N 时,摩擦因数迅速降低到 0.06;进一步加大载荷时,摩擦因数降幅减小并最终饱和在 0.05 附近。此外,当前制备的类石墨碳膜具有很好的承载能力,其

最大接触应力为 2.8 GPa, 明显高于具有环境适应性类金刚石碳膜^[13], 这为其在高承载部件上的应用提供了可能。图 6 给出了不同承载条件下类石墨碳膜的平均摩擦因数和磨损率。如图所示, 磨损率随加载载荷的变化趋势与摩擦因数相同, 均随载荷的增大先显著较小而后轻微减小, 当加载载荷为 30 N 时, 磨损率最小约达到 $2.73 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{Nm}$ 。先前大量研究表明高硬度是类金刚石碳膜抗磨性能得以实现的最主要因素, 较高硬度的碳膜往往具有优异的抗磨性能。然而, 就硬度而言当前制备的类石墨碳膜 (14.2 GPa) 并非理想的薄膜, 但它同样体现出优异的抗磨性能。因此, 有必要对类石墨碳膜摩擦磨损机理进行进一步分析。

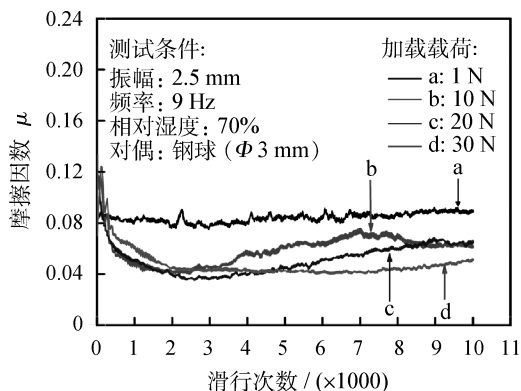


图 5 不同承载下类石墨碳膜的摩擦因数曲线

Fig. 5 Friction curves of the graphite-like carbon film under different normal load

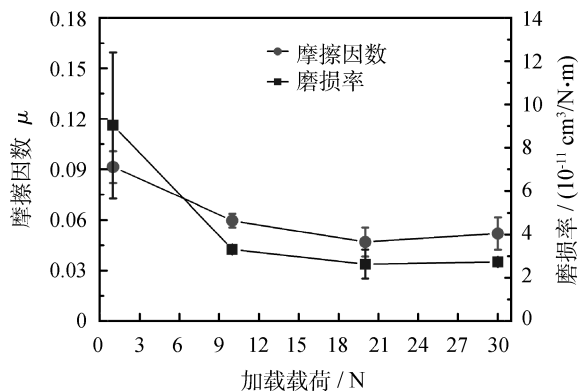


图 6 不同承载下类石墨碳膜的平均摩擦因数和磨损率

Fig. 6 Averaged friction coefficient and wear rate of the graphite-like carbon film under different normal load

为了进一步探索类石墨碳膜的摩擦磨损机理, 利用光学显微镜和非接触式三维表面轮廓仪

分别观察了不同加载条件下对磨时小球和碳膜的磨损表面。如图 7 所示, 不同加载条件下与碳膜对磨的小球磨损表面均有明显的转移膜, 同时磨痕四周有数量不等的精细磨屑, 且磨屑随载荷的增大而减少; 对偶小球表面磨斑面积随加载载荷的增大而明显增大; 碳膜磨损表面有大量深浅不一的犁沟, 且随加载载荷的增大磨痕宽度明显变宽, 深度显著加深。但是即便在 30 N 的加载条件下 10 000 次磨擦后磨痕深度仅为 300 nm。

基于以上观测并结合先前的研究^[11]可以得出类石墨碳膜优异的摩擦学性能主要归因于以下几个因素: 第一, 类石墨碳膜由大量 sp^2 团簇构成, 这些软质的团簇在摩擦过程中容易从碳膜表面剪切下来, 被剪切的薄膜一部分分散在磨痕两侧形成磨屑, 另一部分则被研磨碾粘到钢球表面形成转移膜。摩擦过程中形成的转移膜一方面将摩擦对偶隔开, 使摩擦过程主要发生在转移膜和碳膜界面之间, 减小钢球和薄膜直接接触的几率, 从而降低摩擦减小磨损, 另一方面转移膜的生成有利于转移接触应力提高承载能力。第二, 良好的膜基结合力对高承载条件下优异的摩擦性能得以实现起至关重要的作用, 而较低的内应力又为良好的膜基结合的获得提供了可能。当前制备的类石墨碳膜其内应力仅为 1.73 GPa, 这为其良好膜基结合力的获得提供了保证, 从而为其优异的摩擦学性能得以实现提供了可能。第三, 类金刚石碳膜, 尤其是含氢类金刚石碳膜由于其热稳定性较差, 致使摩擦过程中生成的热会诱发结构的降解, 即氢的逸出和 sp^3 向 sp^2 转化。这种结构的降解虽然有利于减小摩擦, 但摩擦的减小往往是以磨损的增大为代价。先前的试验研究表明类石墨碳膜具有良好的热稳定性^[11], 这使其在整个摩擦过程中始终保持良好的抗磨性能。第四, 类石墨碳膜优异的摩擦学性能的实现与测试环境密切相关。在当前的高湿度 ($\text{RH} \sim 70\%$) 测试环境中, 水分子可以部分饱和碳膜表面悬键, 在一定程度上减小碳膜与小球的相互作用从而减小摩擦降低磨损。当前试验中摩擦因数和磨损率随加载载荷的增大而减小, 这是因为载荷较小时, 载荷与薄膜表面微凸体之间的机械互锁比较严重, 这是导致摩擦因数较大的主要原因, 同时机械互锁有利于产生较大磨粒, 这种大尺寸的磨粒不易转化为转移膜对薄膜进行保护

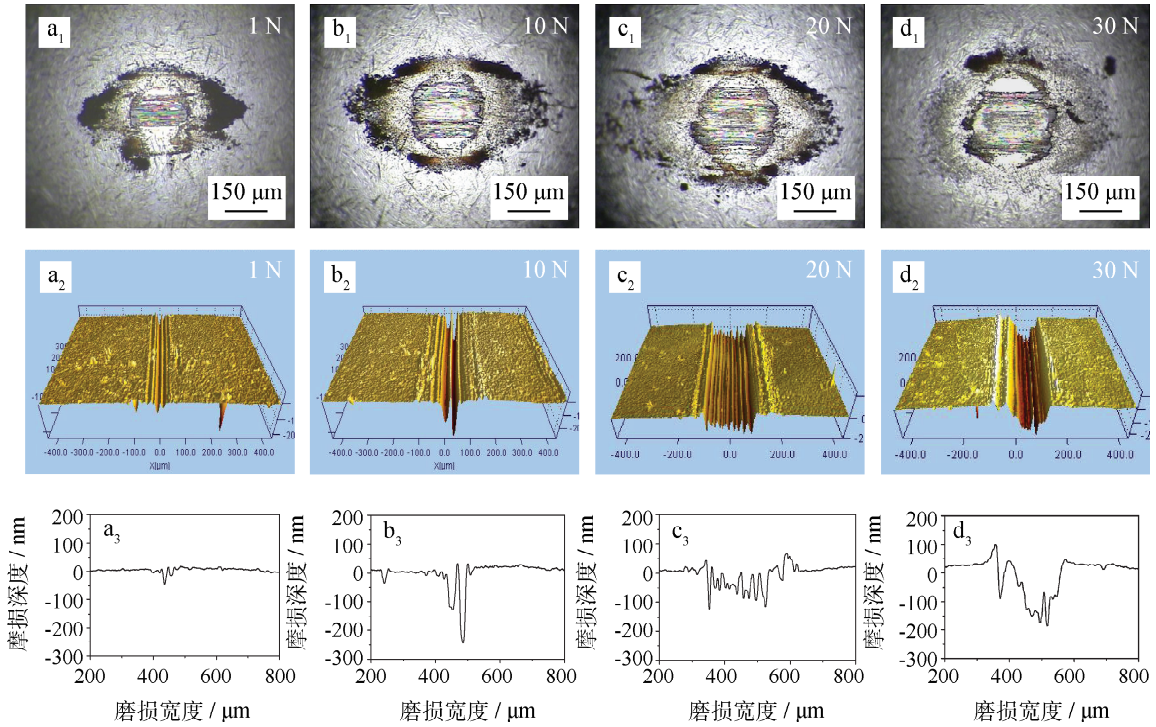


图 7 不同承载条件下类石墨碳膜与钢球对磨的磨损表面显微照片 (a_1) (b_1) (c_1) (d_1)、三维形貌图片 (a_2) (b_2) (c_2) (d_2) 及磨痕截面轮廓曲线 (a_3) (b_3) (c_3) (d_3)

Fig. 7 OM (a_1) (b_1) (c_1) (d_1), 3D micrographs (a_2) (b_2) (c_2) (d_2) of the mated steel balls and carbon film surface after sliding (a_3) (b_3) (c_3) (d_3), and cross-sectional profile of the worn film surface under different normal load

而是易于形成磨屑堆积在磨痕周边致使磨损增大。随着加载载荷的增大,薄膜表面微凸体易于被碾平形成转移膜,进而减小摩擦降低磨损。

3 结 论

- (1) 利用非平衡磁控溅射技术在单晶硅衬底上沉积了非晶碳膜。碳膜中 sp^2 杂化碳占主导,同时呈现出较高的硬度、表面粗糙度和较小的内应力。
- (2) 大气环境中薄膜呈现优异的摩擦学性能,即高承载、低摩擦磨损。其主要归因于磨擦过程中转移膜的生成及薄膜较低的内应力、优异的热稳定性、适中的硬度和高湿度的测试环境。

参考文献

[1] Casiraghi C, Piazza F, Ferrari A, et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy [J]. Diamond Relat. Mater., 2005, 14 (3-7): 1098-1102.

[2] Casiraghi C, Ferrari A, Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons [J]. Phys. Rev. B, 2005, 72 (8): 085401-085414.

[3] 严少平, 蒋百灵, 苏阳, 等. 基体偏压对磁控溅射类石墨镀层摩擦磨损性能的影响 [J]. 摩擦学学报, 2008, 28 (6): 491-496.

[4] 付永辉, 朱晓东, 何家文, 等. 非平衡磁控溅射沉积类石墨膜及其摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23 (6): 463-467.

[5] 马婕, 蒋百灵, 张永宏. Cr 靶电流对 Cr 改性类石墨薄膜摩擦磨损性能的影响 [J]. 摩擦学学报, 2007, 27 (5): 437-441.

[6] Teer D. New solid lubricant coatings [J]. Wear, 2001, 251 (1-12): 1068-1074.

[7] Sjöström H, Stafström S, Boman M, et al. Superhard and elastic carbon nitride thin films having Fullerene-like microstructure [J]. Phys. Rev. Lett., 1995, 75 (7): 1336-1339.

[8] Zhang G, Yan P, Wang P, et al. The preparation and mechanical properties of Al-containing a-C:H thin films [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2007, 40 (21): 6748-6753.

[9] Ferrari A, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Phys. Rev. B, 2000, 61 (20): 14095-14107.

[10] Ferrari A, Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon [J]. Phys. Rev. B, 2001, 64 (7): 075414-075426.

[11] Wang Y, Li H, Ji L. Microstructure, mechanical and tribological properties of graphite-like amorphous carbon films prepared by unbalanced magnetron sputtering [J]. Surf. Coat. Technol. 2011, 205 (8-9): 3058-3065.

[12] Siegal M, Tallant D, Martinez – Miranda J, et al. Nanostructural characterization of amorphous diamond-like carbon films [J]. Phys. Rev. B, 2000, 61 (15): 10451-10462.

[13] Voevodin A, Donley M, Zabinski J, et al. Mechanical and tribological properties of diamond-like carbon coatings prepared by pulsed laser deposition [J]. Surf. Coat. Technol., 1995, 76-77: 534-539.

作者地址: 兰州市天水中路 18 号730000

Tel: 135 1967 1513

E-mail: wangyj@licp.cas.cn

• 学术动态 •

“2011 年全国青年摩擦学与表面工程学术会议”在北京召开

以徐滨士院士为大会主席,以“青年摩擦学者与国家十二五发展”为主题,由中国机械工程学会摩擦学分会青年工作委员会主办、装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室承办的“2011 年全国青年摩擦学与表面工程学术会议”,于 4 月 22 ~ 24 日在北京胜利召开。来自装甲兵工程学院、清华大学、中科院兰州化学物理研究所、西南交通大学、武汉材料保护研究所、中南大学、哈尔滨工业大学、中国矿业大学、河南科技大学、武汉理工大学、广州机械研究院、河南大学、南京航空航天大学等约 60 个单位近 300 名代表参加会议。

4 月 23 日上午举行了会议开幕式。摩擦学分会主任委员雒建斌教授、装甲兵工程学院院长徐航将军、清华大学王玉明院士、摩擦学分会青年工作委员会王海斗教授分别致辞,对会议的召开表示热烈祝贺。

会议邀请了装甲兵工程学院徐滨士院士、清华大学温诗铸院士、中科院兰州化学物理研究所薛群基院士(派代表)、清华大学陈大融教授、福州大学高诚辉教授、国家自然科学基金委机械学科王国彪主任作了 6 个大会主旨报告;另邀请了刘维民、陈建敏、王华明、钱林茂、王齐华等 5 位国家杰出青年基金获得者,以及装甲兵工程学院朱胜教授、东南大学蒋书运教授、浙江工业大学彭旭东教授等 3 位优秀青年学者作大会特邀报告。14 篇大会报告从摩擦学的需求牵引、前沿推动、思维创新等多方面给参会引起了代表的强烈共鸣,现场互动非常热烈,学术气氛十分浓厚。

4 月 24 日上午进行分会报告,围绕摩擦学基础理论、摩擦学测试与表征、摩擦材料、摩擦学模拟仿真与监测、摩擦学与表面工程、工业技术与摩擦学应用等方面设立了六个分会场。会议从中评选出了 15 篇“优秀青年论文奖”,论文作者分别来自 13 个单位。会议首次设立了“优秀组织奖”,用于鼓励参会单位积极组织动员青年教师及研究生参会,并提交高水平论文及高质量的幻灯报告。经过评审,河南科技大学获得“优秀组织奖”。

会议出版了包含 150 篇论文的《2011 年全国青年摩擦学与表面工程学术会议论文集》。这些论文充分反映了近年来我国摩擦学领域的最新研究成果,选题代表了摩擦学的研究热点和发展方向。

(王海斗 供稿)