

水分子诱导类金刚石薄膜表面的变化^{*}

欧玉静^{1,2}, 王永富^{1,2}, 张俊彦²

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 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, 兰州 730000)

摘 要: 利用等离子体增强化学气相沉积技术在单晶硅表面制备了类金刚石(DLC)薄膜,并将其分别浸泡在经磁场处理和未经磁场处理的去离子水中。利用 X 射线光电子能谱仪、原位纳米力学测试系统和高速摩擦磨损测试仪分析和比较在水和磁化水中浸泡后 DLC 薄膜表面的变化情况。结果表明:磁场作用将改变经过 DLC 薄膜表面微孔或缺陷渗透进薄膜内的水分子个数,进而诱导 DLC 薄膜表面发生变化。在含水环境中,比如液体水中,水分子参与反应并诱导 C=C 键朝向 C-C 或 C-H 键转化,并且氢原子将进入薄膜内中和膜内自由基,进而导致其硬度,摩擦因数升高。

关键词: 类金刚石薄膜; 水分子; 表面化学

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)06-0048-04

Surface Changes of Diamond-like Carbon Films Induced by Water Molecules

OU Yu-jing^{1,2}, WANG Yong-fu^{1,2}, ZHANG Jun-yan²

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

Abstract: Diamond-like carbon films were successfully deposited on Si substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition, and immersed in deionized water with or without magnetic fields. Soaked surfaces of the films in deionized water with or without magnetic fields were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nanoindentation and tribometer. It is found that the magnetic fields increase the number of water molecules penetrating into DLC films, resulting in the surface changes of the films. When water molecules exist, the conversion from C=C bonds to C-H bonds is induced, and H atoms enter into films, and neutralize free radicals, resulting the increase of hardness and friction coefficient.

Key words: diamond-like carbon (DLC) films; water molecules; surface chemistry

0 引 言

类金刚石(Diamond-like carbon, DLC)薄膜,以其高硬度、低摩擦因数、高耐磨性以及良好的化学稳定性、导热性和电绝缘性等优良特性,在机械耐磨涂层、微电子机械系统等领域有着广泛的应用前景。目前对 DLC 薄膜的摩擦学研究主要集中在其摩擦磨损性能的考察,对其长期暴露

在含水条件下的老化或失效的研究却较少。

通常认为:DLC 薄膜表面的化学性质是非常稳定的,对外界分子表现出化学惰性。然而我们发现^[1-4],当 DLC 薄膜长期暴露在含水条件下时,其摩擦磨损性能会有很大不同。Kokaku Y^[5]等将在硅片上沉积的 DLC 薄膜放在 60 ℃,湿度为 90%的环境气氛下 7 d 后,发现其摩擦因数比以

收稿日期: 2013-08-28; **修回日期:** 2013-11-01; **基金项目:** * 国家自然科学基金(51275508); 2011 年甘肃省教育厅硕士导师基金(1103-06)

作者简介: 欧玉静(1968—),女(汉),河南郑州人,副教授,博士; **研究方向:** 材料物理与化学

网络出版日期: 2013-11-07 14:57; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131107.1457.010.html>

引文格式: 欧玉静,王永富,张俊彦. 水分子诱导类金刚石薄膜表面的变化[J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 48-51.

前提高了 0.1~0.2。这表明一些高极性分子(比如水分子)不仅能与 DLC 薄膜表面的碳原子发生吸附作用,而且可能深入到次表层,甚至是体相。

文中将 DLC 薄膜浸泡在有、无磁场的液体水中,比较因磁场诱使不同扩散能力的水分子所导致的薄膜表面碳元素能谱的变化,以获取水分子在 DLC 薄膜表面的变化,并给予合理的解释。

1 试验

1.1 DLC 薄膜的制备

用直流等离子体化学气相沉积法(DC-PECVD)制备 DLC 薄膜。选用 P(111)单晶硅作为基体。经无水乙醇、丙酮超声清洗 20 min 后,放入真空室,抽真空至 10^{-6} Pa。用 Ar 离子在负偏压为 1 000 V、压强为 6 Pa 下轰击清洗单晶硅表面 30 min。然后变换气体为纯甲烷,在负偏压为 600 V、气体压强 13 Pa 下沉积类金刚石薄膜。

1.2 DLC 薄膜的浸泡试验

将依照上述试验条件制备的新鲜 DLC 薄膜浸泡在两个装满水的塑料瓶中,其中一个放置在磁铁的中心,磁场强度用高斯计从瓶底中心到四周测量为 100~260 mT;另一个作为对照,放置在纯净的去离子水中。其中,MDW 和 DW 分别代表磁化水和去离子水。

1.3 DLC 薄膜的表征

采用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析 DLC 薄膜在有、无磁场作用下的表面化学状态。

薄膜的力学性能和摩擦性能分别采用 Hysitron TI-950 原位纳米力学测试系统和 MFT-400 高速摩擦磨损测试仪表征。

2 结果与讨论

2.1 DLC 薄膜的表征

拉曼光谱是一个标准的非破坏性检测类金刚石薄膜微观结构的方法,通常采用其典型峰位来研究碳原子结构重排及区分不同的碳材料。DLC 薄膜的 Raman 谱图一般由 2 个特征峰构成: $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 的 D 峰和 $1\,550\text{ cm}^{-1}$ 的 G 峰^[6]。图 1 为 DLC 薄膜的 Raman 谱图,谱图拟合出了 2 个高斯峰,分别为 $1\,530\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,331\text{ cm}^{-1}$ 。由此推断所得到的薄膜具有类金刚石结构特征。

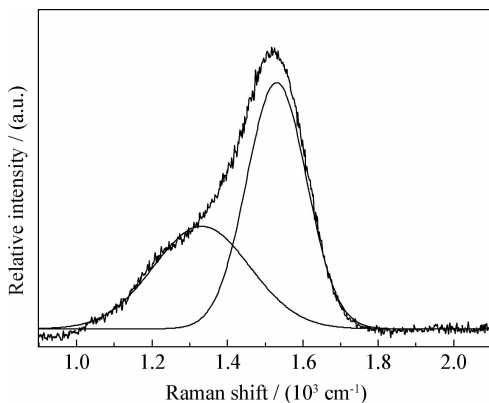


图 1 DLC 薄膜的 Raman 光谱

Fig. 1 Raman spectrum of the DLC films

2.2 浸泡后 DLC 薄膜的表面分析

文献报道^[7],虽然气相沉积制备的 DLC 薄膜表面致密性良好,但难免会有岛和微孔存在。这些缺陷的存在为氧分子和水分子的渗透提供了通道。磁场给水分子提供的能量虽然不足以直接破坏氢键,但是仍给水分子的热运动提供了能量,从而使部分氢键受到破坏。结果是磁场诱导了水分子大团簇向小团簇转变,甚至是形成单水分子^[8-10]。当薄膜表面微孔孔径一定时,水团簇尺寸变小,将会有更多的水分子朝孔内扩散。随着渗进孔内水分子个数的增加,倘若 DLC 薄膜表面存在水分子诱导的化学演变,那么通过比较不同扩散能力的水分子诱导的 DLC 薄膜表面碳元素能谱的变化,将能获取这种化学演变过程。因此,在同样试验条件下制备的新鲜 DLC 薄膜分别浸泡在去离子水和磁化水中 120、264 和 384 h,以获取水分子诱导 DLC 薄膜的表面变化情况。

图 2 和图 3 分别为 DLC 薄膜的原始表面和利用 XPS C1s 拟合后表面的 C=C 及 C-H 随浸泡时间的变化关系。采用高斯曲线拟合技术,可以将 C1s 谱图分解成 3 个峰,分别位于 284.7、285.3 和 286.8 eV。其中,284.7 eV 的峰对应于 C=C 键,285.3 eV 的峰对应于 C-C 或 C-H 键,而位于 286.8 eV 处的强度非常弱的峰对应 C-O 键^[11]。DLC 薄膜因其是在真空中制备的,所以表面存在 σ 缺陷。当它暴露在空气中时,表面上这些缺陷因氧吸附而失活。因此,薄膜中 O 的存在主要是由于薄膜暴露于空气中吸附氧造成的,而不是来自于制备过程^[12]。即氧是污染物,因此不能作为检测薄膜表面化学状态变化的指标。

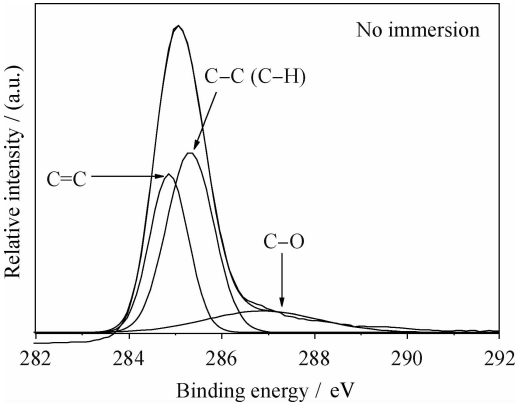


图 2 DLC 薄膜原始表面的 XPS C1s 图谱
Fig. 2 C1s spectra in XPS of the original DLC films

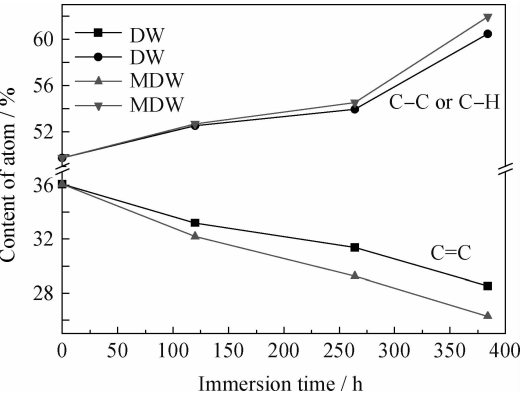


图 3 C=C 和 C-H 含量随浸泡时间的变化
Fig. 3 Content of C=C and C-C varies with immersing time

用每个拟合峰的积分面积占整个 C1s 峰的百分比表示 C-C 和 C=C 键的百分含量。最终计算结果表明:相对于薄膜原始表面(图 3, 0 h 处),在 DW 和 MDW 中浸泡后 DLC 薄膜表面碳元素的 XPS 谱图发生了明显变化,位于 284.7 eV 的键的强度降低,而 C-C 或 C-H 键的强度升高。这说明水分子确实诱导了薄膜表面发生化学变化。然而,对比于浸泡在 DW 的薄膜表面,浸泡在 MDW 中的 DLC 薄膜表面上 C=C 峰的强度降低较快,而 C-C 或 C-H 峰的强度升高较快。并且随着浸泡时间的增加,这种加快趋势更明显,如图 3 所示。正如上文分析所述,渗进孔内水分子个数的增加导致了这种加快的趋势。由此推断,C=C 键和 C-C(C-H)键间存在着由水分子诱导引发的转化关系。

Robertson^[13]等人指出:不像其他非晶半导体,在非晶碳中,所有 σ 键合原则上是存在的,即有 σ 缺陷的可能性。也就是说 DLC 薄膜不仅在

表面上,而且在膜内存在未饱和自由基。当它暴露在空气中时,表面上自由基因氧吸附而失活,但膜内的自由基还存在。当长期暴露在有水分子存在的环境中时,水分子将渗入膜内,发生如图 4 示的 C=C 键和 C-C(C-H)键间转化,水分子中的氢原子将进入膜内中和自由基,从而造成了被水浸泡后 DLC 薄膜表面碳元素的 XPS 谱图发生了明显变化,位于 284.7 eV 的键的强度降低,而 C-C 或 C-H 键的强度升高。而磁场诱导了水分子团簇变小,甚至是单分子水的形成,导致了渗进孔内水分子个数的增加,从而引起了浸泡在磁化水中 DLC 薄膜表面上 C=C 峰的强度降低较快,而 C-C 或 C-H 峰的强度升高较快。

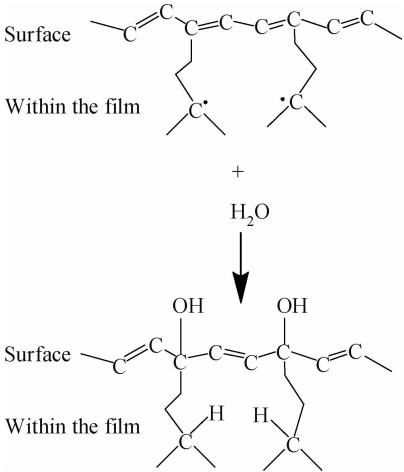


图 4 水分子诱导 DLC 薄膜表面的 C=C 和 C-H 转化
Fig. 4 Conversion of C=C and C-H bonds induced by water molecule

然而,水分子诱导 C=C 键朝向 C-C(C-H)键转化,相应地, sp^2 向 sp^3 转化增多。通常,在 DLC 薄膜内高含量 sp^3 (类金刚石)导致高的硬度,高 sp^2 (类石墨)导致低硬度。图 5 为 DLC 薄膜表面浸泡在 DW 和 MDW 264 h 后的纳米压入载荷一位移曲线图。相比于 DLC 原始薄膜,经 DW 和 MDW 浸泡后薄膜的硬度都增加了,而且是 MDW 浸泡后 DLC 薄膜的硬度增加的更多。这不仅说明了磁场确实引起了水中氢键的变化,而且也佐证了图 4 所示的演变过程。

图 6 为在有、无磁场下浸泡 264 h 后 DLC 薄膜表面的摩擦因数。对比 DLC 原始薄膜,经 DW 和 MDW 浸泡后薄膜的摩擦因数都增加了,而且是 MDW 浸泡后 DLC 薄膜的摩擦因数增加的更多。新鲜制备的 DLC 薄膜表面和膜内存在 σ 缺

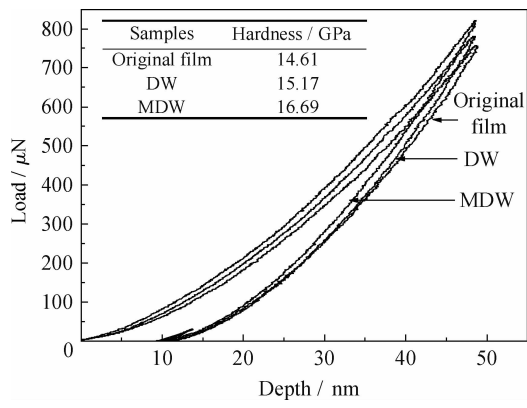


图 5 浸泡后 DLC 薄膜表面的纳米压入载荷一位移曲线
Fig. 5 Nanoindentation load - displacement curves of the DLC film after immersing

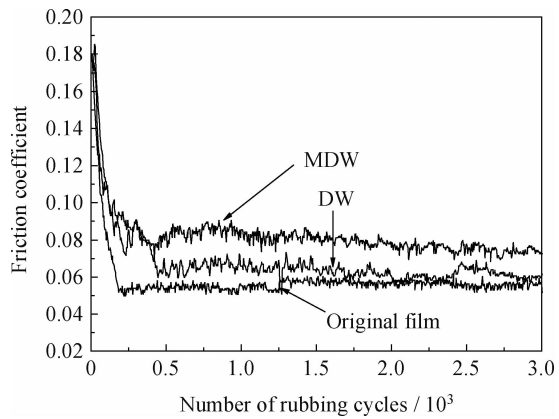


图 6 浸泡后 DLC 薄膜表面的摩擦因数
Fig. 6 Friction coefficient of the DLC films after immersing

陷,这是造成 DLC 薄膜具有高的摩擦因数的原因之一,也是 DLC 薄膜和对偶材料对摩时在对偶材料表面形成稳定富碳转移层的原因。

在本试验中渗入到膜内的水分子钝化了表面和膜内的 σ 键,造成薄膜表面羟基化,理应在氧化铝/DLC 薄膜对摩时产生低的摩擦因数。而试验却得到了较高的摩擦因数,这说明 DLC 薄膜长时间浸泡水中,因水分子过多钝化膜内 σ 键(比如磁场作用,对比于无磁场作用液体水,增加了渗入薄膜内的水分子个数,导致了摩擦因数的升高),阻止了在对偶材料表面上稳定的富碳转移层的形成,增加了摩擦偶件之间的直接接触机会,因此摩擦因数升高。这有必要进一步考察和研究。

3 结 论

当 DLC 薄膜长期暴露在含水环境中,薄膜表面对外界分子并未表现出化学惰性。当浸泡在极

端条件——液体水环境下,通过磁场改变渗进膜内水分子个数,获得了水分子诱导的薄膜表面化学变化过程:水分子诱导 C=C 键朝向 C-C(C-H)键转化,并且氢原子将进入薄膜内中和膜内自由基,进而导致其硬度和摩擦因数升高。

参考文献

[1] Wang X, Wang P, Yang S, et al. Tribological behaviors of fullerene-like hydrogenated carbon (FL-C:H) film in different atmospheres sliding against Si_3N_4 ball [J]. Wear, 2008, 265(11/12): 1708-13.

[2] Wang X, Wang P, Zhang B, et al. The tribological properties of fullerene-like hydrogenated carbon (FL-C:H) film under different humidity conditions [J]. Tribology Transactions, 2009, 52(3): 354-359.

[3] 王成兵,李红轩,徐洮. 相对湿度对类金刚石薄膜摩擦磨损性能的影响 [J]. 摩擦学报, 25(5): 426-430.

[4] 曾志翔,李红轩,王立平,等. 环境气氛对类金刚石薄膜摩擦学行为的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(5): 595-597.

[5] Kokaku Y M K. Influence of exposure to an atmosphere of high relative humidity on tribological properties of diamondlike carbon films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1989, 7(3): 2311.

[6] Irmer A D-R G. Micro-Raman studies on DLC coatings [J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7(8): 694.

[7] Park S J, Lee K-R, Ahn S-H, et al. Instability of diamond-like carbon (DLC) films during sliding in aqueous environment [J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(3): 247-251.

[8] Wang Y, Zhang B, Gong Z, et al. The effect of a static magnetic field on the hydrogen bonding in water using frictional experiments [J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1052: 102-104.

[9] Zhou K X, Lu G W, Zhou Q C, et al. Monte carlo simulation of liquid water in a magnetic field [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(4): 1802-5.

[10] 张建平,赵林,谭欣. 水分子团簇结构的改变及其生物效应 [J]. 化学通报, 2004, (4): 278.

[11] Johnson J A, Holland D, Woodford J B, et al. Top-surface characterization of a near frictionless carbon film [J]. Diamond and Related Materials, 2007, 16(2): 209-215.

[12] Li H, Xu T, Wang C, et al. Friction-induced physical and chemical interactions among diamond-like carbon film, steel ball and water and/or oxygen molecules [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(9): 1228-34.

[13] Robertson E P O R J. Electronic and atomic structure of amorphous carbon [J]. Physical Review B, 1987, 35(6): 2946-57.

作者地址: 甘肃省兰州市七里河区兰工坪 287 号 730050
兰州理工大学石油化工学院
Tel: (0931) 7823 127
E-mail: ouyujing0509@sina.com