doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190114002

偏压对自源笼形空心阴极放电制备 Si-DLC 薄膜结构和性能的影响

孙薇薇12,田修波1,李慕勤13,吴明忠3,巩春志1,田钦文1

(1. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室,哈尔滨 150001; 2. 佳木斯大学 理学院,佳木斯 154007; 3. 佳木斯大 学 材料科学与工程学院,佳木斯 154007)

摘 要:针对利用笼形空心阴极放电在大工件表面制备 DLC 薄膜时,笼网内大工件操作困难、大工件影响放电的问题,开发了自源笼形空心阴极放电方法,在不同偏压(-300~0 V)条件下于 Si(100)表面制备了 Si-DLC 薄膜,考察了偏压对 Si-DLC 薄膜结构和性能的影响。结果表明:获得 Si-DLC 的沉积速率达到 7.90 μm/h。由偏压引起的高能离子轰击使薄膜的组织结构更为致密,降低了表面粗糙度和 H 含量。Si-DLC 薄膜中的 sp³/sp² 值随偏压增加先上升后下降,薄膜纳米压入硬度和弹性模量也呈现相同规律。偏压为-200 V 沉积的 Si-DLC 薄膜具有最高的 sp³/sp²(0.69)、*H/E* 和 *H*/*E*² 值,表现出致密的结构和优异的摩擦性能,摩擦因数低至 0.024,磨损率为 1×10⁻⁶ mm³ /Nm。说明自源笼形空心 阴极放电是一种有效制备大面积 DLC 膜的工艺,-200 V 偏压是最优化的参数。

关键词: 自源笼形空心阴极放电; Si-DLC; 偏压; 显微结构; 力学性能; 摩擦学性能 中图分类号: TG174.444 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2019)03-0069-11

Effects of Bias Voltage on Structure and Property of Si-DLC Films Fabricated by Self-source Cage Type Hollow Cathode Discharge Process

SUN Weiwei^{1,2}, TIAN Xiubo¹, LI Muqin^{1,3}, WU Mingzhong³, GONG Chunzhi¹, TIAN Qinwen¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. School of Science, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

Abstract: To solve the problems of difficult operation of large workpieces in the meshed cage and the influence of large workpieces on the discharge when using the meshed cage hollow cathode discharge to prepare DLC film on the surface of large workpieces, a self-source cage type hollow cathode discharge method was developed. Si-DLC films were deposited on Si (100) wafers at different bias voltage ($-300 \sim 0$ V) using a self-source cage type hollow cathode discharge process. The influence of bias on the structure and properties of Si-DLC films was investigated. The results show that the deposition rate of Si-DLC films reach 7.90 µm/h. The high-energy ion bombardment caused by bias significantly densifies the films, and reduces the surface roughness and H contents. The sp³/sp² value in the Si-DLC film firstly increases and then decreases with the increase of bias, and the nano-hardness and elastic modulus of the film show the same rule. The Si-DLC films deposited with a bias of -200 V have the highest sp³/sp² value (0.69), *H/E* and *H*³/*E*², and show excellent anti-friction performance with a friction coefficient as low as 0.024 and a wear rate of 1×10^{-6} mm³/Nm. It is indicated that the self-source cage type hollow cathode discharge is an effective process for the preparation of large-area DLC film. The -200 V bias is the optimal parameter.

收稿日期: 2019-01-14; 修回日期: 2019-05-21

通信作者:田修波 (1969---),男 (汉),教授,博士;研究方向:等离子体表面改性; E-mail: xiubotian@163.com

基金项目:国家自然科学基金 (11675047, 51811530059),黑龙江省自然科学基金 (E2015039)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (11675047, 51811530059) and Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (E2015039)

引用格式: 孙薇薇, 田修波, 李慕勤, 等. 偏压对自源笼形空心阴极放电制备 Si-DLC 薄膜结构和性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2019, 32(3): 69-79. SUN W W, TIAN X B, LI M Q, et al. Effects of bias voltage on structure and property of Si-DLC films fabricated by self-source cage type hollow cathode discharge process[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(3): 69-79.

Keywords: self-source cage type hollow cathode discharge; Si-DLC; bias voltage; microstructure; mechanical property; tribological property

0 引 言

类金刚石 (Diamond-like Carbon, DLC) 薄膜 以其具有硬度高、摩擦因数低、表面光洁度好、带 隙宽等优良性能而备受关注,在刀具、模具、光 学窗口、磁盘存储、微电机、发动机部件等设备中 作为保护薄膜得到广泛应用^[1-2]。DLC 是一种非定 形碳 (α -C) 的亚稳态形式,由 sp³ 和 sp² 结合的碳原 子组成。DLC 膜层的性能受 sp³/sp² 键比例和掺杂 剂 (如硅、氟、氮、金属和金属碳化物) 浓度的影 响^[3]。DLC 薄膜的大部分关键性能取决于 sp³ 键的 含量, 而 sp³ 键可以通过高能离子轰击膜层获得^[4-5]。 而 DLC 的另外一个优点是它的性能很容易由 sp³/sp² 的比值来调整^[6]。许多沉积参数,如工作气 压、脉冲频率、脉冲宽度、温度、气体流量和工件 偏压都会影响 sp³/sp² 的比值。在上述参数中,工 件偏压对沉积过程中的离子能量和电离程度有很 大的影响,进而影响沉积薄膜的原子化学计量和 组织结构,很多的研究结果表明偏压不仅影响薄 膜的沉积速率、密度、表面形貌和粗糙度,而且 影响薄膜的微观结构和力学性能^[7-9]。Dai 等^[10] 研 究表明,偏压会增加沉积离子的迁移率和 Al-DLC 薄膜的硬度,从而对 Al-DLC 薄膜的微观结 构演变产生强烈的影响。Wang 等[11] 证明工件偏 压对沉积薄膜的等离子体能量、化学成分和微观 结构有显著影响、进而影响薄膜的力学性能。

等离子体增强化学气相沉积 (Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)由于可以批量 沉积三维元件、可以通过调整沉积参数来定制薄 膜的微观结构和机械性能而成为沉积 DLC 薄膜的 首选技术^[12]。在众多的 PECVD 技术中,等离子浸 没离子沉积 (Plasma immersion ion deposition, PIID) 技术在 DLC 薄膜沉积中被广泛研究,但是 由于它的沉积速率较低 (1~2 μm/h) 和制备薄膜的 厚度有限 (< 5 μm) 很难用于实际生产^[13]。

Wei 等发明了一种基于笼网空心阴极放电、 工件浸没的大面积 DLC 制备技术,称为笼网等离 子体浸没离子沉积 (Meshed plasma immersion ion deposition, MPIID) 技术^[14-15],旨在以较高的沉积速 率来制备 DLC 厚膜。MPIID 技术基于空心阴极效 应而非传统的辉光放电过程。在此技术中,一个 金属的网状笼子形成封闭的空间,笼网内外均产 生等离子体,但是由于空心阴极效应,笼网内部 产生的等离子体密度远高于笼网外部,可以用来 在三维工件上沉积 DLC 厚膜。虽然 MPIID 具有 较高的等离子体密度和沉积速率,但是样品位于 笼网内部,与笼网保持同样的电势,入射到样品 表面的离子能量较低且不能改变。针对这一问 题,Wu 等^[16]通过在样品和笼网之间施加额外的 偏压来控制入射离子的能量,获得了微观结构致 密、H 含量较低的 Si-DLC 薄膜。

在 Wei 和 Wu 使用的 MPIID 工艺中,工件都 是必须被封闭在笼网内。这样对于大工件来说操 作就比较困难,而且大工件会遮挡电子行走而影 响空心阴极放电。为了解决上述问题,开发了自 源笼形空心阴极结构,将笼网直接放在工件上 面,利用笼网和工件表面的一部分或全部构成空 心阴极结构,工件本身也作为等离子体源(自 源),两者之间留有间隙,利用匹配网络将脉冲电 源和偏压电源解耦,将工件相对于笼网施加负偏 压,实现膜层的离子轰击效应。工件作为空心阴 极的一部分与笼网分离,改变了笼网空心阴极的 封闭结构, 笼内电场会发生畸变, 此时添加偏压 势必会对原有电场造成扰动、使放电复杂化,对 膜层性能也会有较大的影响,所以研究自源笼形 空心阴极放电中偏压对 DLC 薄膜性能的影响至关 重要,适宜的偏压有利于制备综合性能优异的薄 膜。但是目前关于自源笼形空心阴极放电方式的 研究未见文献报道,而这种方式的偏压效应更未 经研究。文中利用自源笼形空心阴极放电制备了 Si-DLC 薄膜,研究了偏压对薄膜结构和力学性能 的影响。

1 试 验

1.1 试验装置

图 1 为自源笼形空心阴极放电装置示意图。 一个 350 mm×250 mm 的金属板作为模拟工件放置 在真空室内,金属板上放置绝缘底座,300 mm× 200 mm×200 mm 金属笼网放置在绝缘底座上,通 过绝缘底座既可以确保工件和笼网形成封闭的空



图 1 自源笼形空心阴极放电装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the self-source cage type hollow cathode discharge setup

心阴极结构,又可以在工件和笼网之间施加偏 压。哈尔滨工业大学自行研发的高功率脉冲电源 P1(5 kV/400 A/1 kHz) 作为激励电源,正极接真空 室,负极与笼网相连。偏压电源 P2 正极接笼网, 负极接工件。金属板相对真空室壁电压为笼网相 对真空室壁的电压与金属板相对笼网电压之和, 亦可称其为"双偏压放电系统"。利用匹配网络使 工件和笼网电气隔离耦合。脉冲电压和电流的波 形从电源前段面板输出到示波器。

1.2 薄膜制备

采用 (100) 单晶硅片,经丙酮和乙醇超声清 洗 20 min 后放在真空室内的金属板上。将真空室 的本底真空抽至 2×10⁻³ Pa。在激励电压 (笼网相对 于真空室壁的电压)--1400 V、金属板与笼网之间 的附加偏压-200 V、工作气压 1.5~10.0 Pa 条件下 氩气辉光清洗工件 20 min,去除样品表面的附着 物和氧化层。沉积 Si-DLC 薄膜时,C₂H₂、Ar 和 四甲基硅烷混合气体为工作气体,流量分别为 100,30 和 5~30 mL/min;沉积条件为激励电压-1400 V,工作气压 1.5 Pa,金属板与笼网间的附加 偏压分别为 0、-100、-200 和-300 V,沉积温度 低于 200 ℃,沉积时间 30 min。根据所用偏压不 同将制备的 Si-DLC 样品标记为 S0、S1、S2 和 S3。

1.3 结构表征及力学性能测试

采用 JSM-7800 型扫描电子显微镜 (SEM) 表 征 Si-DLC 薄膜的截面微观形貌和测量薄膜厚度。 表面粗糙度由 Dimension Icon (Burker) 原子力显微 镜 (AFM) 获得,测试采用轻敲工作模式,扫描

面积 5 μm×5 μm。采用激光显微拉曼光谱仪 (Renishaw, In Via)采集薄膜的拉曼光谱。薄膜表 面的 C 元素的光电子谱图采用 ESCALAB 250 (Thermo Fisher Scientific, USA)X 射线光电子能谱 仪 (XPS) 进行采集, 谱线在 XPSPEAK 软件中拟 合。Si-DLC 中的氢含量由 701A-H 氢分析仪分析 测定。薄膜的硬度利用 Nano Indener XP 型纳米压 痕仪完成,压入深度不超过薄膜厚度的1/10(约 300 nm),每个样品取5个点进行测量,取平均 值。采用球-盘式摩擦磨损试验机对 Si-DLC 薄膜 进行摩擦磨损性能测试,对偶球为 ϕ 6 mm的 GCr15 钢球,旋转速率 200 r/min,旋转半径 3 mm, 法向载荷 3 N,环境温度 (20±3) ℃,湿度 20%±5%。 磨痕形貌采用上海长方 CCM - 600E 光学显微镜 进行观察。测试结束后,采用表面轮廓仪测量摩 擦试验后磨痕的深度及宽度,计算磨损体积。薄 膜的磨损率通过公式计算:

$$K = V/(S \cdot F) \tag{1}$$

其中 *K* 为磨损率; *V* 为磨损体积, mm³; *S* 为 滑动总行程, m; *F* 为载荷, N。

2 结果与讨论

2.1 Si-DLC 薄膜的显微结构

图 2 为不同偏压条件制备的 Si-DLC 薄膜断面 的 SEM 形貌。薄膜的厚度呈现先下降再上升的趋 势。无偏压的 S0 样品厚度最大,为 3.95 um (沉积 速率 7.90 µm/h), 当偏压为-200 V 时 S2 样品的厚 度下降到 3.44 μm, 而当偏压升到-300 V时, S3 的厚度增长到 3.71 µm。由薄膜的厚度可以计 算得出沉积速率。偏压较小时,薄膜的沉积速率 随偏压增加而降低,当偏压超过-200 V时,沉积 速率开始上升。在 Si-DLC 薄膜沉积过程中, 等离 子体中的正离子和中性粒子在工件表面吸附、扩 散、迁移并发生反应,同时等离子体中的沉积原 子及离子对薄膜有一定的刻蚀和溅射作用[17]。无 偏压时,薄膜缺少高能离子的轰击,膜层表面的 吸附原子迁移能力较低,导致膜层结构较为疏 松;随着工件偏压的增大 (<-200 V),偏压导致入 射薄膜的离子具有较高的能量,会使薄膜致密 化,但同时也会溅射生长的薄膜,导致薄膜厚度 减小^[18]。较高的偏压 (-300 V) 会促进 C₂H₂ 的离



图 2 不同偏压制备的 Si-DLC 断面形貌 Fig.2 Cross section morphologies of Si-DLC films deposited at various bias voltages

化,高能粒子增加了气体分子与离子的碰撞几 率,从而导致沉积速率的上升^[19-20]。

图 2 中所有薄膜断面光滑,无明显缺陷,在 膜基界面处,未出现开裂、剥离及分层等现象。 图 2 中的插图为膜基结合处 50000 倍放大图。图 中未施加偏压制备的样品 S0 断面呈现出明显的柱 状结构,施加了偏压的样品 S1 的柱状结构特征明 显减少,进一步升高偏压,薄膜 S2 和 S3 中的柱 状结构消失。这种形貌的变化可以解释为:在沉 积过程中,粒子入射到薄膜表面,被凸起点所俘 获并不断在该处累积,凸起点的高度增长,附近 被其阴影笼罩的面积逐渐增大,因此及只有较少 的离子被捕获^[21-22]。

这种所谓的阴影效应促进柱状结构的形成, 随着偏压的增加,轰击粒子获得更多的能量和更 高的迁移率,移动或扩散到晶粒间的空隙中,填 充柱状晶粒之间的空隙,导致柱状结构变形,使 薄膜致密化^[23-24]。同时高能离子还溅射掉结合不牢 的粒子,进一步提高了薄膜致密性。

Si-DLC 薄膜的表面粗糙度如图 3 所示。薄 膜的粗糙度随偏压增加而下降, S2 样品的表面粗 糙度具有最低值 (6.23 nm),进一步增加偏压到 -300 V, 粗糙度略有上升。可能是由于偏压差距 较小, S1、S2和S3样品粗糙度差别较小, 粗糙 度最大的样品为 S3, 也仅为 6.71 nm。在无偏压 的情况下,由于没有高能离子的碰撞,表面扩散 主要由热能驱动。在室温沉积过程中,薄膜生长 的表面温度不足以克服表面扩散势垒,表面扩散 非常微弱可以忽略, 表面扩散也不能减缓局部吸 附原子的高速积累,因此在偏压为0V时沉积的 薄膜表面粗糙度很高 (7.80 nm)。当样品上施加适 当偏压时,到达工件表面离子能量增大,原子在 薄膜表面的扩散能力增强,减少薄膜内部的孔洞 及表面微凸体数量形成较为均匀的薄膜[25]。然 而,高能离子会对生长中的薄膜表面过度刻蚀[26], 所以当施加过高的偏压时,表面的粗糙度就会 增加。



图 3 不同偏压制备的 Si-DLC 的表面粗糙度 Fig.3 Surface roughness of Si-DLC films deposited at various bias voltages

2.2 薄膜的化学成分和结构

图 4 为 S0、S1、S2 和 S3 薄膜的 Raman 光 谱。制备的薄膜在 1000~1800 cm⁻¹之间有一个宽 化峰,通过高斯拟合可以得到两个峰: 1550 cm⁻¹ 左右的 G 峰 (石墨结构) 和 1330 cm⁻¹ 左右的 D 峰 (无序结构,对应于无序的细小的石墨 sp² 结构)。 碳骨架越有序,共轭双键越多,G 峰所处的波数 越高。石墨化程度越高,体系中 sp² 杂化碳原子成 簇越大,强度比 *I*_D/*I*_G 越大。这样可以从G 峰位置





Fig.4 Raman spectra of Si-DLC films deposited at various bias voltage

以及 ID/IG 值获得 DLC 膜的原子键结构[27]。

图 5 中所示为不同偏压制备的 Si-DLC 薄膜 的 G 峰位置和 *I*_D/*I*_G 比值。S0、S1、S2、S3 对应 的 G 波段峰值中心位置分别位于 1551.7、1548.1、 1546.3 和 1549.3 cm⁻¹。当偏压低于-200 V 时, G 峰向波数小的方向位移, *I*_D/*I*_G 比值单调减小,说 明 DLC 膜中的 sp³ 含量逐渐增大,当偏压到达 -300 V 时,G 峰向波数大的方向移动,*I*_D/*I*_G 比 值增大,这表明 Si-DLC 膜中 sp³ 键减少,Si-DLC 薄膜石墨化程度增加。上述结构演化可以用





Fig.5 Variation curves of G peak position and I_D/I_G ratio of Si-DLC films with bias voltages

Robertson^[28]和Lifshitz^[29]提出的"Subplantation"模型来解释。

在偏压为 0 V 的情况下,由于离子能量不 足,入射粒子会被吸附在表面并生长成聚合物样 薄膜。当外加偏压从-100 V 增加到-200 V 时,进 入的离子有足够的能量穿透生长膜的外层,导致 局部致密化,此时成键将转化为 sp³ C-C 键。然 而,对于偏置电压在-300 V 或更高时沉积的 薄膜,多余的离子能量会促进植入原子周围的原 子弛豫,导致类金刚石 sp³ 键向类石墨 sp² 键的 逆转^[27]。

图 6 所示为 Si-DLC 薄膜中 H 含量随偏压变 化曲线。当偏压从 0 V 逐渐增大, H 元素含量从 28.3% 降到 22.5%。这是由于离子轰击效应提高所 致,与 C--C 键相比而言, C--H 键较弱,高能离 子的轰击使得薄膜表面处于悬挂键 H 数量增多, 高能的 H 原子或者 H⁺在薄膜表层或亚层与 H 重组 成一个氢分子,从薄膜中解析出来,导致 Si-DLC 薄膜中 H 降低。偏压越大,薄膜中的 H 被溅



图 6 Si-DLC 膜中 H 含量随偏压变化曲线

Fig.6 Variation curve of H content in Si-DLC films with bias voltage

射出来的就越多, H 含量下降。Ma 等^[30] 研究表明 偏压导致的高能离子的轰击降低了 DLC 薄膜中 的 H 含量, 促进了碳骨架重整, 增加了 sp³ C--C 刚性网络的连接。

XPS 分析中的 C1s 谱线主要用于识别非晶碳 的化学状态,也可以分析 DLC 薄膜中 sp³ 键的含 量。图 7 所示为不同偏压制备的 Si—DLC 薄膜的



图 7 不同偏压制备 Si-DLC 薄膜 C 1s 光谱分峰拟合图谱

C1s 光谱的高斯-洛伦兹拟合。将 C1s 光谱分解为 以 284.8、285.6、287.2 和 283.8 eV 为中心的 4 个 组分,分别归属于石墨 (sp² 杂化)峰、金刚石 (sp³ 杂化)峰、C—O 键和 C—Si 键^[31]。通过计算 拟合,S0 薄膜中的 sp³/sp² 值最小 (0.19),S2 薄膜 中的 sp³/sp² 值最大 (0.69)。可见偏压可以对 Si-DLC 薄膜中 sp³/sp² 值进行调制。

2.3 薄膜的力学性能

图 8(a) 为薄膜的纳米压入硬度和弹性模量随 偏压变化曲线,图 8(b) 所示为 sp³/sp³+sp²比值随 偏压变化曲线。由图 8(a) 可知, Si-DLC 薄膜的硬 度和弹性模量随偏压的增大先升高再小幅下降; 图 8(b) 中的 sp³/sp³+sp² 比值也随偏压的增大先升 高再小幅下降。这说明 Si-DLC 薄膜的硬度与薄膜 中的 sp³ 含量密切相关,薄膜的硬度随薄膜中 sp³ 含量的增多而升高。

S0 薄膜的纳米压入硬度为 6.7 GPa,当制备 过程中施加偏压后,薄膜的硬度明显提高,偏压 为-200 V 制备的薄膜 S2 的纳米压入硬度升高到 10.7 GPa。而当偏压升到-300 V 时, Si-DLC 薄膜 的硬度稍有下降。





Si-DLC 薄膜的硬度提高主要来自于以下几方 面: ① 偏压较高时表现出的硬度升高是由细化的 组织结构形成的高度致密的微观结构所致,高偏 压打破了薄膜的柱状结构, 增多的界面对于界面 位错滑移具有阻碍作用,有助于提高膜/膜、膜/基 体系的断裂韧性及硬度[32]。相对于未施加偏压 的样品 S0, 施加偏压薄膜的硬度有明显的提升。 ② 薄膜的力学性能与薄膜中 sp³ 键的含量有关, 即薄膜中 sp³ 键含量越高,其硬度越高^[33]。根据 对 XPS 和 Raman 光谱的分析可知, S2 薄膜含有相 对较多的 sp³键,所以 S2 薄膜的硬度最高。③ DLC 薄膜的硬度和弹性模量与 sp³C-C 网络的刚性有 密切的联系,由图6可知较高的偏压降低了Si-DLC 薄膜中的 H 含量, 束缚在 C 上的 H 比例也 减少了,因此可以得到更多的交联 C--C 网络,提 高了 sp³C-C 网络的刚性,从而提高了薄膜的硬 度和弹性模量。

Buijnsters 等^[34]的研究也表明 DLC 薄膜中的 H含量降低会导致薄膜的硬度的上升。但是相对 于其它原因,这种由 H含量降低对薄膜硬度的影 响还是比较小的^[35]。这可能也是 S3 薄膜中 H含量 降低但是硬度并没有升高的一个原因。另外 S3 薄 膜硬度的降低也有可能是由于高偏压导致基体温 度升高,促使 sp³向 sp²转化^[36]造成的。XPS 和 Raman 光谱结果均显示,S3 薄膜中的 sp³键含量 下降,这直接导致了 S3 薄膜硬度的下降。由此可 见,sp³含量对薄膜硬度有着较大的影响。正如 Damasceno 等^[37]所言:DLC 薄膜的力学性能还取 决于具体的材料结合特性,所以可以通过优化材 料结构、致密度以及工艺优化等来进一步提高 Si-DLC 薄膜的硬度。

2.4 薄膜的摩擦学性能

图 9 所示为 Si-DLC 薄膜的 H/E 和 H²/E² 随偏 压变化曲线。薄膜的摩擦性能与其硬度和弹性



图 9 Si-DLC 薄膜的 H/E 和 H^P/E² 随偏压变化曲线

Fig.9 Variation curves of H/E and H^3/E^2 of Si-DLC films with bias voltage

模量等力学性能密切相关。根据 Leyland 理论^[38], 薄膜的摩擦性能可以用 *H/E* 和 *H³/E²* 两个重要参 数来表征。*H/E* 表示薄膜破裂时所需弹性能, *H/E* 越大,薄膜的韧性越好,摩擦性能越好。*H²/E²* 表征了刚性球对弹性/塑性盘的接触屈服压应力, *H³/E²* 越大,薄膜能承受的接触屈服压应力越大, 其耐磨性能越好。

从图 9 中可知,偏压为 0 时,*H/E*和 *H*³/E² 相 对较低,施加偏压后 H/E 和 H³/E² 的值明显上 升,说明偏压的引入可以提高 Si-DLC 薄膜的摩擦 性能。当偏压由-100 V 增加到-200 V,*H/E* 和 *H*⁷/E² 上升幅度较大,这表明 S2 薄膜具有较高的 韧性和较好的耐磨性。偏压达到-300 V 时, *H/E* 和 *H*³/E² 略有下降。崔明君等^[39] 在研究多层 DLC 薄膜的摩擦性能时发现 H/E 和 H³/E² 值越 大,薄膜的弹塑性越好,能够有效抑制裂纹的萌 生与扩展,薄膜的摩擦学性能越好。

Si-DLC 薄膜平均摩擦因数如图 10 所示。摩 擦因数随偏压的增加先减小后增加。与 S0 相比, S1、S2 和 S3 具有较好的固体润滑性能,平均摩 擦因数不超过 0.10。S2 薄膜在稳定状态下平均摩 擦因数最低,为 0.024。S3 薄膜的平均摩擦因数 增大到 0.041,这可能跟 S3 的表面粗糙度大和硬 度低有关。在整个滑动过程中,摩擦因数曲线未 出现突变,表明薄膜无破裂脱落发生。

图 11 为不同偏压下制备的 Si-DLC 薄膜的平 均的磨损率。薄膜的磨损率呈现出先减小后增大 的规律, S0 薄膜的磨损率最高为 3×10⁻⁶ mm³/(N·m), 随着偏压的升高,薄膜硬度上升且表面粗糙度下 降,磨损率也相应下降。S2 薄膜磨损率最低,为 1×10⁻⁶ mm³/(N·m)。S3 的磨损率稍有上升。对比 图 9 所示的 *H/E* 和 *H*³/*E*² 值的变化,磨损率低的 Si-DLC 薄膜中 *H/E* 和 *H*³/*E*² 值相对较高;相反的 情况,磨损率高,*H/E* 和 *H*³/*E*² 值相对较低。这充 分说明了薄膜的弹塑性、磨损率与 *H/E* 和 *H*³/*E*² 值 紧密相关。



图 10 不同偏压制备 Si-DLC 薄膜的平均摩擦因数

Fig.10 Average friction coefficient of the Si-DLC films deposited at various bias voltage



图 11 不同偏压制备的 Si-DLC 薄膜磨损率



图 12 所示为用不同偏压下沉积的 Si-DLC 薄 膜磨损表面形貌。不同偏压下制备的薄膜摩擦过 程中均没有出现薄膜脱落的情况。由于 S0 薄膜较 低的硬度和疏松的结构,其表面在磨损轨迹内出 现较多的磨屑,然而,磨损轨迹平滑。在 S2 薄膜 表面磨痕较为光滑,只存在轻微的划痕,表现为 轻微的磨粒磨损。S3 薄膜由于硬度稍低,磨损轨 迹与 S2 的磨痕相比较深。Si-DLC 薄膜的耐磨性 随薄膜的纳米压入硬度升高而增强。





(c) S2

(d) S3



3 结 论

(1) 采用自源笼形空心阴极放电在不同偏压条 件下制备了 Si-DLC 薄膜。

(2) 偏压对 Si-DLC 薄膜的结构和性能影响显著。薄膜中的 sp³/sp² 是影响硬度变化的主要原因。

(3) 由于适当的能量离子轰击,-200 V 沉积 的 Si-DLC 薄膜表现出最高的硬度和最低的稳态摩 擦因数。考虑到沉积膜的力学性能和摩擦学性 能,偏压-200 V 条件下制备的 Si-DLC 膜具有较 好的性能,可用于干滑动条件下的应用。

参考文献

- [1] 蒲吉斌,王立平,薛群基. 多尺度强韧化碳基润滑薄膜的研究进展[J]. 中国表面工程, 2017, 27(6): 4-27.
 PU J B, WANG L P, XUE Q J. Progress in strengthening and toughening carbon-based films[J]. China Surface Engineering, 2017, 27(6): 4-27 (in Chinese).
- [2] MANNINEN N, RIBEIRO F, ESCUDEIRO A, et al. Influence of Ag content on mechanical and tribological behavior of DLC coatings[J]. Surface & Coating Technology, 2013, 232: 440-446.

- [3] SAVCHENKO D, VORLICEK V, PROKHOROV A. Raman and EPR spectroscopic studies of chromium- doped diamond-like carbon films[J]. Diamond & Relate Materials, 2018, 83: 30-37.
- [4] POLAKI S, KUMAR N, KRISHNA N G, et al., Tribological properties of chemically modified diamond like carbon films in hydrogen plasma[J]. Tribology International, 2015, 81: 283-290.
- [5] KAO W, SU Y, YAO S, et al. Optimizing the tribological properties and highspeed drilling performance of a-C: H coatings via nitrogen addition[J]. Surface & Coating Technology, 2010, 204: 1277-1287.
- [6] PATIL D, RAMACHANDRAN K, VENKATRA- MANI N, et al. Microwave plasma chemical vapour deposition of diamond like carbon thin films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 278: 30-134.
- [7] WANG Z, ZHANG D, KE P, et al. Influence of substrate negative bias on structure and properties of TiN coatings prepared by hybrid HIPIMS method[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31: 37-42.
- [8] DING J, ZHANG T, MEI H, J, et al. Effects of negative bias voltage and ratio of nitrogen and argon on the structure and properties of NbN coatings deposited by HIPIMS deposition

system[J]. Coatings, 2017, 8: 10.

- [9] MA Q, LI L, XU Y, et al. Effect of bias voltage on TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by HIPIMS[J]. Applied Surface Science, 2017, 392: 826-833.
- [10] DAI W, KE P, WANG A. Influence of bias voltage on microstructure and properties of Al-containing diamond-like carbon films deposited by a hybrid ion beam system[J]. Surface & Coating Technology, 2013, 229: 217-221.
- [11] WANG L, LI L, KUANG X. Effect of substrate bias on microstructure and mechanical properties of WCDLC coatings deposited by HiPIMS[J]. Surface Coating Technology, 2018, 352: 33-41.
- [12] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science and Engneering, 2002, 37: 129-281.
- [13] HOFMANN D, KUNKEL S, BEWLOGUA K, et al. From DLC to Si-DLC based layersystems with optimized properties for tribological applications[J]. Surface & Coating Technology, 2013, 215: 357-363.
- [14] WEI R. Development of new technologies and practical applications of plasma immersion ion deposition (PIID)[J]. Surface & Coating Technology, 2010, 204: 2869-2874.
- [15] 魏荣华, 李灿民. 美国西南研究院等离子全方位离子镀膜 技术研究及实际应用[J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 1-10. WEI R H, LI C M. Plasma immersion ion deposition research at SwRI and its practical applications[J]. China Surface Engineering, 2012, 25(1): 1-10.
- [16] WU M, TIAN X, LI M, et al. Effect of additional sample bias in meshed plasma immersion iondeposition (MPIID) on microstructural, surface and mechanical properties of Si-DLC films[J]. Applied Surface Science, 2016, 376: 26-33.
- [17] 陈国富, 苏峰华. 脉冲偏压对 PECVD 制备 DLC 薄膜的结构及性能的影响[J]. 润滑与密封, 2018, 43(3): 17-22. CHEN G F, SU F H. Effects of pulse bias voltages on structure and property of DLC films prepared by PECVD technique[J]. Lubrication engineering, 2018, 43(3): 17-22 (in Chinese).
- [18] PANG X, HAO J, WANG P, et al. Effects of bias voltage on structure and properties of Ti Al-doped a-C:H films prepared by magnetron sputtering[J]. Surface and Interface Analysis, 2011, 43: 677-682.
- [19] ZHANG G, YAN P, WANG P, et al. The effect of applied substrate negative bias voltage on the structure and properties of Al-containing a-C: H thin films[J]. Surface & Coating Technology, 2008, 202: 2684-2689.
- [20] DAI W, ZHENG H, WU G, et al. Effect of bias voltage on growth property of Cr-DLC film prepared by linear ion beam deposition technique[J]. Vacuum, 2010, 85: 231-235.
- [21] OLIVEIRA J C, FERREIRA F, ANDERS A, et al. Reduced

atomic shadowing in HIPIMS: Role of the thermalized metal ions[J]. Applied Surface Science, 2018, 433: 934-944.

- [22] KARUNASIRI R P, BRUINSMA R, RUDNICK J. Thinfilm growth and the shadow instability[J]. Physical review letters, 1989, 62: 788-791.
- [23] SHI Z, SHUM P, ZHOU Z, et al. Effect of bias voltage on the properties of CeO_{2-x} coatings prepared by magnetron sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 326: 411-416.
- [24] WARCHOLINSKI B, GILEWICZ A. Effect of substrate bias voltage on the properties of CrCN and CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation[J]. Vacuum, 2013, 90: 145-150.
- [25] LAI K, CHAN C, FUNG M, et al. Mechanical properties of DLC films prepared in acetylene and methane plasmas using electron cyclotron resonance microwave plasma chemical vapor deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10: 1862-1867.
- [26] FROST F, FECHNER R, ZIBERI B, J, et al. Large area smoothing of surfaces by ion bombardment: Fundamentals and applications[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21: 224026.
- [27] FERRARI A, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physical Review B, 2000, 60: 14095-14107.
- [28] ROBERTSON J. The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H[J]. Diamond and Related Materials, 1994, 3: 361-368.
- [29] LIFSHITZ Y, KASI S, RABALAIS J. Subplantation model for film growth from hyperthermal species: application to diamond[J]. Physical Review Letters, 1989, 62: 1290-1293.
- [30] MA X, TANG G, SUN M. Relationship between mechanical properties and chemical groups in a-C:F films prepared by RF unbalanced magnetron sputter deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 7641.
- [31] AHMED M, BYRNE J, MC LAUGHLIN J, et al. Comparison between FTIR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto diamond-like carbon (DLC) and silicon doped DLC[J]. Applied Surface Science, 2013, 273: 507-514.
- [32] MULLER I C, SHARP J, RAINFORTH W M, et al. Tribological response and characterization of Mo-W doped DLC coating[J]. Wear, 2017, 376-377: 1622-1629.
- [33] CUI W G, LAI Q B, ZHANG L, et al. Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(7): 1995-1999.
- [34] BUIJNSTERS J, CAMERO M, VAZQUEZ L, et al. Tribolo-

gical study of hydrogenated amorphous carbon films with tailored microstructure and composition produced by biasenhanced plasma chemical vapour deposition[J]. Diamond & Related Materials, 2010, 19: 1093-1102.

- [35] GUO G W, TANG G Z, WANG Y J, et al. Structure and hardness of a-C:H films prepared by middle frequency plasma chemical vapor deposition[J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 4738-4742.
- [36] 孙丽丽,张栋,陈仁德,等.不锈钢表面沉积 DLC 膜的结构 和性能[J]. 材料研究学报, 2014, 28(9): 697-702.
 SUN L L, ZHANG D, CHEN R D, et al. Structure and properties of diamond-like carbon films on stainless steel[J].
 Chinese Journal of Materials Research, 2014, 28(9): 697-702 (in Chinese).
- [37] DAMASCENO J, CAMARGO S, FREIRE F, et al. Depos-

ition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates[J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 133-134: 247-252.

- [38] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the H/E, ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour[J]. Wear, 2000, 246(1-2): 1-11.
- [39] 崔明君,任思明,樊小强,等. 调制比对多层 DLC 薄膜摩擦及电化学行为的影响[J]. 机械工程学报, 2018, 54(6): 25-31.

CUI M J, REN S M, FAN X Q, et al. Influence of modulation ratio on the tribological and electrochemical behaviors of multilayer DLC coatings[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(6): 25-31 (in Chinese).

•本刊讯•

冷喷涂技术及其在增材制造中的应用专题会将在广州召开

冷喷涂技术具有涂层厚度不受限制、加工效率高等特点,目前已逐渐发展成为一种快速增材制造技术,备受业界关注。与传统热喷涂方法不同,其加工温度低,金属材料在喷涂过程中氧化程度非常有限,材料受到的热影响较小,通过工艺控制制备的涂层气孔率极低,部分材料沉积体性能可与相应铸件 媲美。随着冷喷涂技术的研究与发展,其实际应用范围正在不断扩大。冷喷涂技术作为材料加工技术的 新生一员,已进入实际应用阶段,将成为具有潜力的现代涂层制造以及快速增材制造技术之一。

中国机械工程学会表面工程分会作为我国表面工程技术领域具有广泛影响力的权威性学术组织,已 经连续成功举办了十二届全国表面工程大会及若干专题会议,大会规模达到千人以上,专题会议引领了 该专业领域的发展。冷喷涂技术作为新兴的金属喷涂和增材制造技术,具有广阔的应用前景,得到了国 内外科研界和工业界广泛的关注和重视。"冷喷涂技术及其在增材制造中的应用专题会"是中国机械工程 学会表面工程分会系列专题会议之一,受到了各方的关注和期待。经中国机械工程学会表面工程分会协 商确定,将于 2019 年 11 月 12~14 日在广州召开"冷喷涂技术及其在增材制造中的应用专题会"。热忱欢 迎国内外从事喷涂技术研究与应用的科技工作者参会;同时,也欢迎有意推动我国喷涂技术发展的企业 参加会议和提供支持!

(本刊编辑部供稿)