doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.01.008

类富勒烯/非晶多层碳膜的制备及性能 *

刘广桥1,2,董丽梅1,张俊彦2

(1. 兰州城市学院 培黎石油工程学院, 兰州 730070; 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:针对碳基薄膜存在的高应力问题,利用单极脉冲等离子体增强化学气相沉积技术在单晶硅衬底上制备了含氢类富勒烯/非晶层交替构成的类金刚石多层膜。采用高分辨透射电子显微镜和激光拉曼光谱仪分析了多层膜的结构特征;用 X 射线光电子能谱分析了薄膜的化学键状态;用纳米压痕仪测定了薄膜的硬度和弹性模量;在 CSM 往复式摩擦磨损试验机上考察了薄膜在大气下的摩擦学性能,同时比较了多层膜与非晶、类富勒烯薄膜的力学性能和摩擦磨损性能。结果表明:多层膜的硬度高于非晶和类富勒烯单层薄膜,达到 28.78 GPa;在大气环境下与 Si₃ N₄ 球对摩时平均摩擦因数略低于类富勒烯单层膜,耐磨性明显优于单层非晶和类富勒烯薄膜。

关键词:类富勒烯;多层碳膜;摩擦磨损性能;力学性能

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)01-0051-07

Preparation and Properties of Fullerene-like/Amorphous Multilayer Carbon-based Film

LIU Guang-qiao^{1,2}, DONG Li-mei¹, ZHANG Jun-yan²

(1. Bailie School of Petroleum Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou 730070; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: In order to solve the carbon-based films with high stress, the hydrogenated fullerene-like/amorphous multilayered structure carbon films were alternately deposited on Si (100) substrates by unipolar plasma enhanced chemical vapor deposition technology. High resolution transmission electron microscopy and laser Raman spectroscopy were carried out to study the microstructure of the as-deposited multilayer film. X-ray photoelectron spectroscope was performed to analyze the chemical bonding state of the film. Nanoindentation measurement was used to probe the hardness and elastic modulus and the tribological properties of the film were evaluated on a CSM commercial reciprocating ball-on-disk tribometer under ambient conditions. The results show that the hardness of the multilayer film is about 28. 78 GPa, higher than the amorphous and fullerene-like single structure films. The friction coefficient of multilayer film sliding against Si₃ N₄ ball is slightly lower than that of the fullerene-like single structure film, while the wear resistance is better than that of the amorphous and fullerene-like single structure film.

Keywords: fullerene-like; multilayer carbon-based film; tribological performance; mechanical properties

收稿日期: 2015-10-16; **修回日期**: 2015-11-19; **基金项目**: * 甘肃省高等学校科研项目(2013B-070); 甘肃省自然科学基金(145RJZA085); 兰州市科技局项目(41385)

通讯作者: 刘广桥(1968-),男(汉),副教授,博士;研究方向: 碳基薄膜的制备及性能研究; Tel: (0931) 4968 191; E-mail: liuguan-gll@sina.com

0 引 言

自从 1971 年 Aisenberg 和 Chabot [1] 第一次 用碳的离子束沉积技术制备出具有金刚石特征 非晶碳膜以来,全球范围内掀起了研究碳基薄膜 的浪潮。碳薄膜具有高硬度、高电阻率、高红外 透过性以及高耐磨性和低摩擦因数等一系列优 异的性能,而且化学稳定性和抗腐蚀能力良好, 在机械、光学、声学、电子及磁介质保护等领域具 有广阔的应用前景[2-4]。然而,类金刚石膜高内应 力限制了薄膜厚度的增加,这在一定程度上阻碍 了其在摩擦副中的广泛应用,因此探索低应力的 碳基薄膜的制备技术及性能研究对推动薄膜材 料的工程化应用有巨大作用。

据报道澳大利亚的 McKenzie 进行了软膜和硬膜交替沉积形成多层复合膜的研究,表明多层膜可完全或部分抵消内应力^[5-6]。国内西南交通大学的沟引宁利用磁过滤直流阴极真空弧源沉积技术成功制备表面光滑致密,其硬度高达68 GPa的 C/C 多层膜^[7];装甲兵工程学院的张伟则研究了类金刚石多层膜在不同环境下的摩擦磨损行为^[8]。然而,国内外研究主要侧重于非晶结构多层膜的制备及性能研究方面。

研究表明,材料的微纳结构决定其性能,对于非晶碳膜,设计制备出特殊纳米结构如在非晶基体上镶嵌弯曲类富勒烯纳米结构的含氢复合薄膜^[9-10],能使其具备一些特殊的性能,如高弹性、高硬度和优异的摩擦性能。然而弯曲类富勒

烯纳米结构能够部分消除薄膜内应力,但无法完全消除,通常薄膜内应力可达到 1 GPa^[11],导致薄膜与基材特别是与金属基材的结合强度降低,而限制了薄膜的厚度。

文中采用单极脉冲等离子增强技术,以甲烷 为前驱气体,通过类富勒烯/非晶层交替沉积方 式在单晶硅片沉积具有高硬度、较厚的多层膜, 并着重研究了多层膜的力学性能和在大气环境 下的摩擦磨损性能,以期为拓宽含氢类富勒烯碳 基薄膜的工业化应用奠定一定的试验基础。

1 试验与方法

1.1 试样制备

利用单极脉冲等离子体化学气相沉积设备 (Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD))在单晶硅(100)表面沉积含氢类富勒烯/非晶多层膜。硅基底用丙酮和乙醇连续超声清洗各 15 min,氮气吹干后,快速转移至真空腔内,待真空腔内气压小于 2.0×10⁻³ Pa后,用氩离子清洗硅基底表面 30 min (脉冲电压 900 V,占空比 0.6,压强 19.0 Pa),用以除去表面的氧化层及其他污染物,然后交替沉积多层膜,具体沉积工艺参数见表 1。通过改变沉积时间来控制亚层厚度,沉积过程控制亚层膜厚度在 25 nm 左右,最里层和最外层均沉积类富勒烯亚层膜。然后以相同的沉积工艺分别制备非晶和类富勒烯薄膜用于比较研究。

表 1 多层膜的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the multilayer film

Structure of multilayer film	Flow rate of $CH_4/$ (mL • min ⁻¹)	Deposition pressure/	Pulsed voltage/	Pulsed frequency/	Duty cycle
Fullerene-like sublayer	15	10	1 000	80	0.6
Amorphous sublayer	20	29	700	60	0.6

1.2 表征与分析

用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)(FEI Tecnai F30, FEI, Eindhoven, The Netherlands)分析薄膜的微观结构。采用相同的沉积参数在 NaCl 基体上沉积大约 20 nm 厚的薄膜后,放入蒸馏水中使沉积的薄膜与 NaCl 基体分离,再将剥离的薄膜移在 Cu 网上制成 HRTEM 试样。

采用 JSM6701 型冷场发射扫描电子显微镜

观察薄膜的断面微观形貌。

拉曼测试在以波长为 532 nm 的 Ar 激光为激发源的拉曼光谱仪(Jobin Yvon T64000)上进行,使用 0.5 mW 的激光能量来避免对试样的任何损伤。

用 MTS 公司制造的 Nano-indenter Ⅱ 型纳 米压痕仪测量薄膜的硬度及弹性模量。为了减 少测量过程中的误差,所有测试中的压入深度均 设置为薄膜厚度的10%左右。

采用 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能 谱仪(XPS)测定薄膜中碳元素的电子结合能(Al K α 激发源,通过能量 29.4 eV,结合能精度为 ± 0.3 eV),并以 Au $4f_{7/2}$ 芯能级电子结合能 84 V 作为标准。

利用 CSM 往复式摩擦试验机评价薄膜的摩擦学性能,所有试验均在大气条件下进行,摩擦副采用 Si₃ N₄ 陶瓷球(直径 5 mm,硬度 1 400 \sim 1 700 HV),法向载荷 10 N,振幅 5 mm,频率 10 Hz,时间 40 min。

利用 Micro-XAM 三维轮廓仪观测薄膜的磨痕形貌,在磨痕上平均取 12 个点,测得磨痕的深度剖面图,计算每个剖面图的积分面积,得到的平均积分面积为磨痕的平均截面积,平均截面积与磨痕长度的乘积即为磨损体积;然后再利用公式(1)计算磨损率。

$$w = V/FL$$
 (1)

其中, ω 为磨损率, mm^3/Nm ;V 为磨损体积, mm^3 ;F 为法向载荷,N;L 为滑动距离,m。

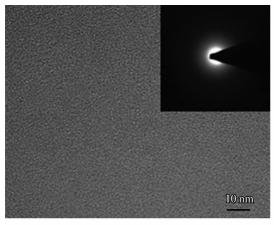
利用 Micro-XAM 三维轮廓仪测定薄膜沉积前后衬底的曲率半径,按照 Stoney^[12]方程计算薄膜的内应力。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的微观结构

2.1.1 断面形貌

图 1 是类富勒烯/非晶多层膜的断面形貌。可



(a) Amorphous sublayer

以看出多层膜与 Si 基体有明显的分界面,类富勒 烯结构与非晶结构由于其亚层厚度小(25 nm)显 示不出分层结构,而表现为整体结构均匀、致密, 表面光滑平整。

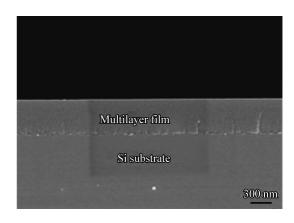
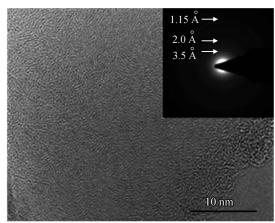


图 1 多层膜的断面形貌

Fig. 1 Cross section morphology of the multilayer film

2.1.2 HRTEM 分析

图 2 是非晶亚层膜、类富勒烯亚层膜的 HR-TEM 和相应选区电子衍射(SAED)图。可以看出非晶亚层膜表现为没有任何特点的微观结构,其相应的选区电子衍射花样为典型非晶碳膜的晕环。而在类富勒烯亚层膜的非晶基体上却分布有大量不连续的且相互挤压,紧扣的弯曲状纳米结构,其指环状的结构显示是与碳纳米管和碳洋葱相似结构^[13]的弯曲石墨片,相应的选区电子衍射(SAED)图显示有 3 个弥散的环出现,从里往外分别对应于 3.5 Å,2.0 Å 和 1.15 Å 的面间距。其中,2.0 Å 和 1.15 Å 这两个面间距和非晶



(b) Fullerene-like sublayer

图 2 亚层膜的平面 HRTEM 和选区电子衍射(SAED)图

Fig. 2 HRTEM images and corresponding SAED patterns of the sublayer film

碳^[11]的相似,而 3.5 Å 的面间距非常吻合石墨的 (002)^[14]面的面间距,显示其来源于弯曲的石墨 片层结构。

2.1.3 拉曼光谱分析

对碳材料来讲拉曼光谱是一种非常有效的结构表征方法,它可以通过不同的振动方式和强弱能很好地分辨碳材料的微观结构。图 3 是非晶亚层膜和类富勒烯亚层膜的拉曼光谱。对于非晶亚层膜,其宽泛的拉曼光谱可以分解为两个峰,即 G 峰(由所有环状和链状 sp² 键的伸缩振动引起的)和 D峰(与环状 sp² 键的呼吸振动模式有关),其峰位分别为 1 534 cm⁻¹和 1 341 cm⁻¹,与典型非晶碳氢薄膜的拉曼光谱相符[15]。而类富勒烯亚层膜,其拉曼光谱由于在 1 200 cm⁻¹附近有一宽峰,如果按照常规将其分解为两个峰,不

能得到较好的分峰结果。因此,除 D 峰和 G 峰外,在 1 200 cm⁻¹和 1 470 cm⁻¹附近分别引入两个峰后其光谱能得到很好的拟合结果,其峰位分别为 1 252、1 400、1 496 和 1 540 cm⁻¹。通常, 1 496 cm⁻¹附近的峰作为 1 252 cm⁻¹附近峰的伴峰出现^[16]。1 252 cm⁻¹峰来源于弯曲石墨的七元环,1 496 cm⁻¹峰则来源于弯曲石墨的五元环^[17]。由 HRTEM 观察和拉曼光谱分析可以确定类富勒烯亚层膜是一种在非晶基体上镶嵌有类富勒烯纳米结构的复合薄膜。

2.1.4 XPS 分析

XPS 能谱常常被用来测定碳薄膜的化学键合能及 sp³含量[18]。图 4 是非晶亚层膜和类富勒烯亚层膜的 XPS C 1s 芯结合能谱及其高斯分解图。从图中可知非晶亚层膜的 C 1s 芯结合能

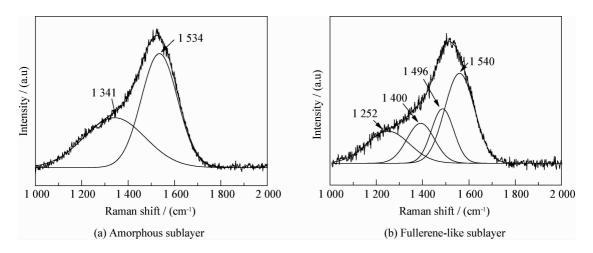


图 3 亚层膜的拉曼光谱 Fig. 3 Raman spectra of the sublayer film

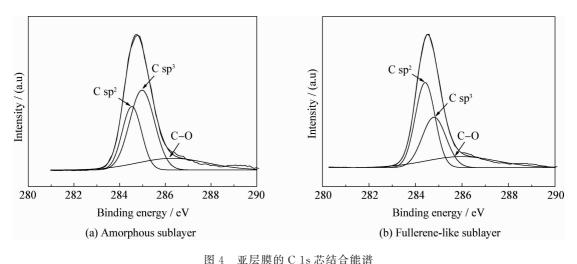


图 4 业层展的 C 1s 心结音能谱 Fig. 4 Fitted C 1s peaks for the sublayer film

(284.8 eV)比较接近金刚石的 285.3 eV,而类富 勒烯亚层膜的 C 1s 芯结合能(284.5 eV)比较接 近纯石墨的 284.3 eV,说明非晶亚层膜含有较高 的 sp³ 杂化碳,类富勒烯亚层膜却含有较高的 sp² 杂化碳。可将亚层膜的 C 1s 谱分解为 3 个高斯 峰,分别在 284.4,285.2 和 286.2 eV 附近,其分 别对应于 sp² 杂化碳,sp³ 杂化碳和薄膜表面吸附 氧的峰。其中,sp² 杂化碳和 sp³ 杂化碳与石墨和 金刚石相对应,亚层膜的 sp² 含量可由 sp² 峰面 积与整个 C 1s 峰面积比得出。由亚层膜的高斯 分解图可以明显看出类富勒烯亚层膜的 sp² 峰高 于非晶亚层膜的 sp² 峰,而且计算得出类富勒烯 亚层膜的 sp^2 含量为 62%,非晶亚层膜的 sp^2 含 量为30%。

2.2 薄膜的力学性能

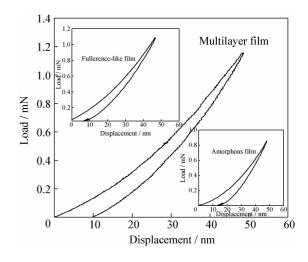
图 5 是多层膜、类富勒烯膜和非晶膜的纳米 压入测试的载荷-位移曲线,力学性能见表 2。弹 性恢复系数 R 根据公式(2)计算:

$$R = (d_{\text{max}} - d_{\text{res}})/d_{\text{max}} \tag{2}$$

其中,dmax为最大加载荷时的位移,nm;dres为 卸载后薄膜的残余位移,nm^[19]。

通常碳薄膜的硬度由其 sp³ 含量决定,即 sp³ 含量越高,硬度越高。由 XPS 分析可知非晶膜的 sp³ 含量高于类富勒烯膜,然而其硬度却最低,说

明对类富勒烯膜来讲,sp³含量并不是决定其力 学性能的关键因素,其独特的类富勒烯结构可能 发挥关键性的作用。无独有偶,有人研究表明, 氢化的非晶碳薄膜其力学性能可能不仅仅与 sp3 含量有关,而且与 sp² 键的排列程度有关[20]。因 此,在多层膜中类富勒烯亚层膜作为硬膜,而非 晶亚层膜则作为软膜交替沉积来抵消内应力,其 内应力最低可达到 0.2 GPa,多层膜的硬度却高 达 28.78 GPa,而弹性恢复相比类富勒烯膜则下 降到80%。



薄膜的纳米压入载荷-位移曲线 Nanoindentation load - displacement curves of

Fig. 5 the films

表 2 薄膜的力学性能

Table 2 Mechanical properties of the films

Film	Hardness/GPa	Young's modulu/GPa	Elastic recovery/ %	Internal stress/GPa
Amorphous film	16.39	152.30	70	3.1
Fullerene-like film	23.16	164.34	86	1.1
Multilayer film	28.78	190.87	80	0.2

2.3 薄膜的摩擦学性能

图 6 是在室温大气条件下多层膜、类富勒烯 膜和非晶膜的摩擦学性能曲线。可以看出,多层 膜和类富勒烯膜的摩擦因数相似,即在摩擦起始 阶段摩擦因数大,随着摩擦滑动时间的延长,摩 擦因数逐渐降低,最后摩擦因数基本稳定,其平 均摩擦因数分别为 0.017 和 0.014。非晶膜摩擦 因数却极不稳定,且随着摩擦滑动时间的延长, 摩擦因数逐渐增大;且寿命低,不到 30 min 薄膜 就已磨穿失效,失效前的摩擦因数为 0.13。

图 7 是多层膜、类富勒烯膜和非晶膜的磨痕轮 廓。多层膜的磨痕浅、窄,非晶膜的磨痕宽、深,类 富勒烯膜介于二者之间,磨损率分别为8.35× 10⁻⁹、5.47×10⁻⁸和 1.58×10⁻⁷ mm/Nm。多层膜 中非晶亚层膜作为应力释放层和中间层保证了较 低的内应力和结合强度,类富勒烯亚层膜则提高了 多层膜的抗磨性。研究表明,软/硬交替沉积的多 层结构,软膜与硬膜界面区域具有很高的耐磨 性[21]。较低磨损率的多层膜适宜在耐磨损工况中 使用,拓宽了类富勒烯膜的工业化应用范围。

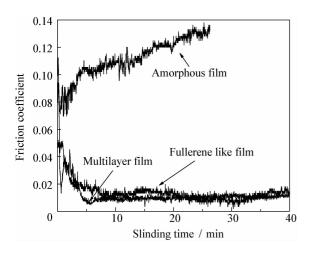


图 6 薄膜的滑动时间-摩擦因数曲线

Fig. 6 Friction coefficient of the films as a function of sliding time

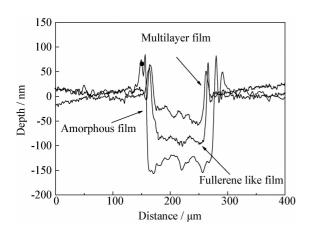


图 7 薄膜的磨痕轮廓

Fig. 7 Outline topography of the film track

3 结 论

- (1) 使用单极脉冲等离子体增强化学气相沉积技术成功制备出低应力的类富勒烯/非晶多层膜。多层膜具有高硬度(28.78 GPa)、高弹性恢复(80%)和低应力(0.2 GPa)的综合力学性能。
- (2) 多层膜具有优良的摩擦学性能,与单层类富勒烯膜和非晶膜相比,多层膜在大气环境下的摩擦因数最低为 0.014,耐磨性最好,其磨损率达到 10⁻⁹ mm/Nm 数量级。

参考文献

- [1] AISENBERG S, CHABOT S. Ion-beam deposition of thin films of diamond-like carbon[J]. Journal of Applied Physics, 1971, 42(7): 2953-2959.
- [2] COŞKUN Ö D, ZERRIN T. Optical, structural and bond-

- ing properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering[J]. Diamond and Related Materials, 2015, 56: 29-35.
- [3] PANDEY B, DAS D, KAR A K. Electrical and magnetic properties of electrodeposited nickel incorporated diamond-like carbon thin films[J]. Applied Surface Science, 2015, 337: 195-207.
- [4] QIANG L, GAO K X, ZHANG L F, et al. Further improving the mechanical and tribological properties of low content Ti-doped DLC film by W incorporating[J]. Applied Surface Science, 2015, 353; 522-529.
- [5] MCKENZIE D R, TARRANT R N, BILEK M M M, et al. Muhilayered carbon films for tribological applications[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(2): 178-184.
- [6] MATHIOUDAKIS C, KELIRES P C, PANAGIOTATOS Y, et al. Nanomechanical properties of muhilayered amorphous carbon structures[J]. Physical Review B, 2002, 65 (65): 205203.
- [7] 沟引宁, 孙鸿, 黄楠, 等. 磁过滤真空弧源沉积技术制备 C/C 多层类金刚石膜及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(2): 121-124. GOU Y N, SUN H, HUNG N, et al. Fabrication and tribological characterization of multilayer C/C films prepared by filtered cathodic vacuum arc technology[J]. Tribology, 2006, 26(2): 121-124 (in Chinese).
- [8] 张伟,张纾,田中章浩,等. 类金刚石多层膜在不同环境下的摩擦磨损行为研究[J]. 摩擦学学报,2006,26(6):510-514.

 ZHANG W, ZHANG S, TANAKA Akihiro, et al. Friction and wear behavior of diamond-like carbon multilayer films in diferent environments[J]. Tribology, 2006, 26 (6):510-514 (in Chinese).
- [9] WANG Z, ZHANG J Y. Deposition of hard elastic hydrogenated fullerenelike carbon films[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(10): 103303-103303-4.
- [10] WANG YF, GUO JM, GAO KX, et al. Understanding the ultra-low friction behavior of hydrogenated fullerene-like carbon films grown with different flow rates of hydrogen gas[J]. Carbon, 2014, 77: 518-524.
- [11] 王琦. 含类富勒烯氢化碳膜的制备及其特性研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2009: 66-70.

 WANG Q. Deposition and characterization of fullerene like hydrogenated amorphous carbon films[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2009: 66-70 (in Chinese).
- [12] STONEY G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences, 1909, 82(553): 172-175.
- [13] ABRASONIS G, GAGO R, VINNICHENKO M, et al. Sixfold ring clustering in sp²-dominated carbon and carbon nitride thin films: a Raman spectroscopy study[J]. Physical Review B, 2006, 73: 125427.

- [14] NEIDHARDT J, HULTMAN L, CZIGáNY Z. Correlated high resolution transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies of structured CNx (0 < x < 0.25) thin solid films[J]. Carbon, 2004, 42(12/13): 2729-2734
- [15] Robitsek J, Ratner M, Stewart T, et al. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Grundwasser, 2000, 61(20): 14095-14107.
- [16] NEMANICH R, GLASS J, LUCOVSKY G, et al. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond like thin films[J]. Journal of Vacuum Science Technology A, 1998, 6(3): 1783-1787.
- [17] SIEGAL M P, TALLANT D R, MARTINEZ-MIRANDA L J. Nanostructural characterization of amorphous diamond like carbon films[J]. Physical Review B, 2000, 61; 10451.
- [18] FILIK J, MAY PW, PEARCE SR J, et al. XPS and laser

- Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films [J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12 (3/4/5/6/7): 974-978.
- [19] ZHENG W T, SJOSTROM H, IVANOV I, et al. Reactive magnetron sputter deposited CN_x: effects of N₂ pressure and growth temperature on film composition, bonding, and microstructure [J]. Journal of Vacuum Science Technology A, 1996(14): 2696-2701.
- [20] RYBACHUK M, BELL J M. The effect of sp² fraction and bonding disorder on micro-mechanical and electronic properties of a-C:H films[J]. Thin Solid Films, 2007, 515 (20/21): 7855-7860.
- [21] BERGER M, WIKLUND U, ERIKSSON M, et al. The multilayer effect in abrasion-optimising the combination of hard and tough phases[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 116-119: 1138-1144.

(责任编辑: 黄艳斐)

《中国表面工程》进入EI检索系统

2015 年 12 月 4 日,《中国表面工程》收到 EI Compendex 通知,自 2016 年 1 月起,期刊被正式列入 EI Compendex 检索刊源。

EI 是主要收录工程技术期刊文献和会议文献的大型检索系统,与《科学引文索引(SCI)》和《科技会议录索引(ISTP)》并列为国际最著名的三大数据库。2015年 EI 在全球范围内共收录期刊 4 859种,其中中国大陆出版的中文期刊 160种。《中国表面工程》期刊此次成为 EI 检索源核心刊,标志其学术质量和编辑质量达到国内领先水平。

近年来,《中国表面工程》影响因子逐年提升,稿件水平和期刊质量有明显提升,综合水平以明显优势居于表面处理类榜首。期刊自 1988 年创刊,1998 年公开发行,2008 年成为"中文核心期刊";目前已发展成为"中国期刊方阵'双效'期刊"、"中国科技核心期刊"、"RCCSE 中国核心学术期刊"、"中国精品科技期刊"和"百种中国杰出学术期刊";被美国《化学文摘》、俄罗斯《文摘杂志》等重要国际数据库收录;并授权中国科技期刊开放获取平台(COAJ)进行开放获取。2008、2013、2015 年获得三期"中国科协精品科技期刊工程项目"资助;近 3 年共 38 篇文章入选"领跑者 5000——中国精品科技期刊顶尖论文(F5000)"。

期刊的进步得益于各位编委、专家和作者对本刊长期以来的关注与支持,本刊编辑部在此表示诚挚的谢意。《中国表面工程》将进一步开拓视野,紧跟学科前沿及热点,重点加强专题组稿,请大家一如既往地关注和支持期刊发展,使期刊迈上新的台阶!

(本刊编辑部 供稿)