

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20171201002

双弯管磁过滤阴极真空弧技术沉积超厚多层钛 掺杂类金刚石膜

姜其立^{1,2}, 王浩琦^{1,2}, 周 晗^{1,2}, 庞 盼², 刘建武^{1,2}, 廖 斌^{1,2}

(1. 北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875; 2. 北京市辐射中心, 北京 100875)

摘要: 极端工况对关键部件涂层的性能要求较高, 作为常用涂层, 薄类金刚石(Diamond-like carbon, DLC)膜因其厚度的局限性已不能满足日益增长的性能需求, 因此超厚DLC膜的制备工艺具有较大的现实意义。采用双弯管磁过滤阴极真空弧沉积技术制备多层Ti掺杂DLC膜, 并通过显微维氏硬度计、摩擦磨损试验机、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、能谱仪(EDS)、透射电子显微镜(TEM)、X光电子能谱仪(XPS)、X射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱仪(Raman)等对膜的结构和性能进行表征。结果表明: 薄膜的沉积速率最高可达0.40 μm/min; 随着沉积过程中C₂H₂流量的增加, Ti掺杂DLC膜中超硬TiC相的相对含量降低, 因此导致膜硬度降低, 同时热稳定性变差; 通过金属掺杂以及多层复合结构的方法能够有效制备低内应力的DLC膜, 同时实现超厚DLC膜(最高可达42.3 μm)的制备。

关键词: 超厚DLC膜; Ti掺杂; 双弯管; 磁过滤阴极真空弧沉积; C₂H₂

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)03-0053-08

Ultra-thick Multilayer Ti-doped DLC Films Deposited By Double Bend-tube Magnetic Filter Cathode Vacuum Arc Technology

JIANG Qi-li^{1,2}, WANG Hao-qi^{1,2}, ZHOU Han^{1,2}, PANG Pan², LIU Jian-wu^{1,2}, LIAO Bin^{1,2}

(1. College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875; 2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875)

Abstract: Extreme operating conditions have high requirement for the performance of key component's coatings. As a common coating, thin diamond-like carbon (DLC) films cannot meet the increasing performance requirements due to the limited thickness. Therefore, developing preparation technology of ultra-thick DLC films has practical significance in researching. Multilayer Ti-doped DLC films were prepared by the deposition technology of double bend-tube magnetic filter cathode vacuum arc. Vickers hardness tester, friction and wear tester, FESEM, EDS, TEM, XPS, XRD and Raman spectrometer were selected to analyze the structures and properties of the films. The results show that the highest deposition rate can reach up to 0.40 μm/min. With increasing acetylene (C₂H₂) flow rate during the deposition, the relative content of super-hard TiC phase in the Ti-doped DLC films decreases, which is responsible for the decrease of the hardness and the worse thermal stability. The DLC films with low internal stress can be effectively prepared by metal doping and multilayer composite structure, and the preparation of ultra-thick DLC film (up to 42.3 μm) is achieved at the same time.

Keywords: ultra-thick DLC films; Ti-doped; double bend-tube; magnetic filtered cathodic vacuum arc deposition; C₂H₂

收稿日期: 2017-12-01; 修回日期: 2018-05-04

网络出版日期: 2018-05-09 09:10; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180509.0909.010.html>

通讯作者: 廖斌(1984—), 男(汉), 高级工程师, 博士; 研究方向: 材料表面改性; E-mail: liaobingz@bnu.edu.cn

基金项目: 北京市共同建设专项基金(110651102)

Fund: Supported by Beijing Common Construction Project(110651102)

引文格式: 姜其立, 王浩琦, 周晗, 等. 双弯管磁过滤阴极真空弧技术沉积超厚多层钛掺杂类金刚石膜[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 53-60.

JIANG Q L, WANG H Q, ZHOU H, et al. Ultra-thick multilayer Ti-doped DLC films deposited by double bend-tube magnetic filter cathode vacuum arc technology[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 53-60.

0 引言

类金刚石 (Diamond-like carbon, DLC) 膜是一类主要包含着 sp^2 键和 sp^3 键、物理化学性质类似于金刚石的非晶态碳膜^[1], DLC 膜具有许多与金刚石相似的性能, 比如高硬度、耐磨损并具有良好的化学稳定性、电绝缘性、耐腐蚀性等等, 在工业领域有着非常广泛的应用前景^[2-4]。

前苏联是世界上最早从事碳基膜研究的国家, 在碳基膜研究方面处于世界前列, 早在 20 世纪 80 年代, 他们研制的碳基膜就已经在卫星和武器装备系统的各种活动零部件上应用^[5]。国外在超硬碳基膜掺杂方面曾开展了大量的研究工作。掺杂对膜性能的影响比较复杂, 有的元素掺杂能使碳基膜的内应力降低幅度大于硬度降低幅度, 利用这个特性可以制备出具有较高的硬度和较低内应力的碳基膜, 掺杂类的碳基膜中常常包含的掺杂元素有 Ti、Si、B、F、P、N 等^[6-9]。另外, 国外在厚碳基膜的制备工艺方面还研究了通过多层叠加的方式释放膜本身的内应力, 提高多层膜的厚度。如韩国 KIST 的 K.R.Lee^[10-13]研究了纳米尺度的 ta-C/ta-C:Si 多层膜与单一 ta-C 或 ta-C:Si 膜, 结果表明在不引起硬度和弹性模量较大变化的前提下, 多层结构可以明显增加膜的总厚度。

国内学者从 20 世纪 90 年代开始研究碳基膜, 最初大多数研究都集中在 a-C:H 膜方面。进入 21 世纪, 国内在 ta-C 膜等方面也进行了大量的工作, 参与研究的单位主要为高校和研究所, 如清华大学、北京师范大学、中科院宁波材料技术与工程研究所等。主要的制备方法为: 磁控溅射、多弧离子镀、磁过滤阴极弧等离子体沉积、化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD) 等; 制备时提供碳源的方法各不相同, 上述前 3 种沉积方法是以碳靶作为碳源, C 原子的电离依靠离子束或电子束轰击、弧光放电等; 而化学气相沉积一般利用含 C 气体作为碳源, 用离子束或电子束对气体进行电离。无论是用哪一种方法沉积碳基膜, 其沉积速率相对较慢, 难以有效制备厚碳基膜。金属/非金属掺杂是国内近十年作为释放内应力研究的主要方向, 但超厚碳基多层膜制备相关物理问题的研究非常少, 缺乏稳定可重复的制备超过 20 μm 掺杂碳基多层膜的工艺方法。

厚碳基膜现阶段主要采用 CVD 方法制备, 包括直流辉光放电 CVD、射频辉光放电等离子体 CVD、电子回旋共振等离子体 CVD 等; 利用现有的沉积方法来沉积碳基多层膜, 其速率不高于 40 nm/min , 在工艺条件允许的情况下沉积得到 30 μm 的碳基多层膜至少需要约 13 h, 所制备的碳基多层膜还存在内应力较高的问题。

现 CVD 方法提高碳基多层膜厚度以及减小内应力的主要方式是提高进入含碳气体的流量以及通入杂质气体, 但在碳基多层膜沉积速率方面的提高幅度有限, 并且由于气体的增多, 真空室特别容易被污染。通常情况下 CVD 方法工作气压一般在 1~ 10^3 Pa 之间, 电子密度一般在 10^{10} ~ 10^{20} / m^3 之间^[14], 随着流量的增加, 气体密度会达到饱和, 同时电子的平均自由程会减小, 含碳气体的电离效率会趋于稳定, 所以碳基多层膜的沉积速率很难有大的突破。但在金属作为阴极发生弧光放电的过程中, 由阴极产生等离子体, 在阴极附近等离子体中的离子密度最高可超过 $10^{22}/\text{m}^3$ ^[14], 考虑到金属的多价态, 其中电子密度一般比离子密度更高, 这比 CVD 过程中等离子体浓度要高 3~5 个数量级, 如果能够利用金属等离子体作为电离源, 同时添加一个等离子体的传输通道, 增加电子或离子与气体的作用时间, 含碳气体的电离效率可能会有质的提升。该方法的显著特点就是阴极金属靶材种类选择非常广, 和 CVD 方法中含金属气体种类极其有限形成鲜明的对比。

基于上述思想, 文中利用基于离子束技术的磁过滤阴极真空弧沉积方法并结合双弯管设备制备多层 Ti 掺杂 DLC 膜, 主要研究多层 Ti 掺杂 DLC 膜与沉积设备工艺参数之间的关系。

1 试验与方法

1.1 试样制备

图 1 为自行设计的复合磁过滤真空镀膜机的示意图, 完整的设备由 6 部分组成: 真空靶室、真空系统、冷却系统、控制系统、金属蒸汽真空电弧 (Metal vapor vacuum arc, MEVVA) 离子源系统、磁过滤阴极真空电弧 (Filtered cathodic vacuum arc, FCVA) 离子源系统。真空靶室中的靶台可按程序自转和公转, 按照工艺设定自动调整面向 MEVVA 源系统或者面向双弯管 FCVA 系统。

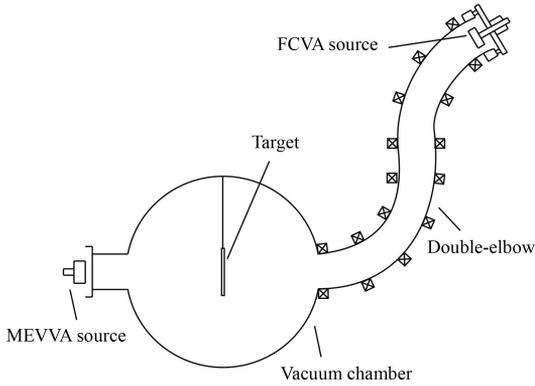


图1 双弯管磁过滤阴极真空弧离子镀膜系统示意图

Fig.1 Diagram of double bend-tube magnetic filtered cathodic vacuum arc ion-plating system

表1为制备多层Ti掺杂DLC膜的工艺参数。试验所采用的衬底材料为304不锈钢,依次在丙酮、无水乙醇中超声清洗并用高纯 N_2 吹干,然后安装在工件架上,并关闭真空靶室。离子注入过程中真空靶室的气压为 3×10^{-3} Pa;沉积过程中真空靶室的气压为 2.30×10^{-2} Pa。

图2为多层Ti掺杂DLC膜的截面结构模型。多层膜的结构包括了注入层、结合层、过渡层和硬质层。

制备过程包括①离子注入:注入剂量 $8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 的Ti,注入时间约为25 min;②结合层制备:沉积Ti共计20 s,随后再续注入剂量 $8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 的Ti;③过渡层制备:沉积Ti共计6 min;④硬质层制备:沉积40 min的Ti掺杂DLC。通入的 C_2H_2 流量分别为230、270和290 mL/min,工艺循环次数为2次,其中在270 mL/min流量条件下,再制备循环3次的试样和1次的试样作为对照。所述①②③④即为一个循环周期。在整个制

表1 多层Ti掺杂DLC膜的工艺参数

Table 1 Deposition parameters of multilayer Ti-doped DLC films

Parameters	Values
Ion energy / keV	24
Beam intensity / mA	5
Ti implantation / cm^2	8×10^{16}
Cathode current / A	110
Coil current / A	2.5
Bias voltage (BV) / V	-200
Duty ratio of BV	90%
Flow rate of C_2H_2 / ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	230-290
Pressure / Pa	2.30×10^{-2}

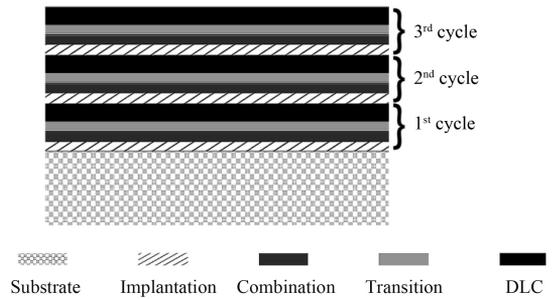


图2 多层Ti掺杂DLC膜的结构示意图

Fig.2 Structure diagram of multilayer Ti-doped DLC films

备过程中,衬底温度恒定在 350°C 。工艺设定相同的多层膜试样为一组,每组试样制备3个。

1.2 表征与分析

采用Form Talysurf 50轮廓仪,在制备好的试样上放置探针测定多层膜的厚度,探针移动距离设置为8 mm,随机测量5个位置,取平均值,并用该设备测取基底和试样表面的曲率半径,用以计算多层膜的内应力;采用HX-1000型显微维氏硬度计测量DLC多层膜的显微硬度,施加载荷50 g,随机抽取5个点测量并取其平均值;采用MS-T3000摩擦磨损试验仪测定表面摩擦因数,施加载荷50 g,对磨材料为球形 ZrO_2 ,直径6 mm。

采用Hitachi公司生产的S-4800型扫描电子显微镜(SEM)观察多层膜的截面形貌,观察前喷涂铂粉末,采用扫描电镜附带的能谱仪(EDS)对多层膜进行元素分析;采用Technai公司生产的G2-F20型透射电子显微镜(TEM)分析多层膜的表面形貌;采用Thermo Fisher公司生产的250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)分析多层膜的组成,X射线源为Cu的 $K\alpha$;采用PANalytica公司生产的X'PertPro MPD型X射线衍射仪(XRD)分析多层膜的结构,X射线源为Cu的 $K\alpha$;采用HJY公司生产的LabRAM Aramis激光共聚焦显微拉曼散射光谱仪测定DLC多层膜的微观组分,激光波长是514.5 nm,光谱测量范围设定为 $1\ 000 \sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 形貌表征与元素含量

图3为不同 C_2H_2 流量以及采用不同循环次数制备的多层Ti掺杂DLC膜的截面形貌,从中可以清晰分辨DLC膜的实际结构。前3组多层膜均

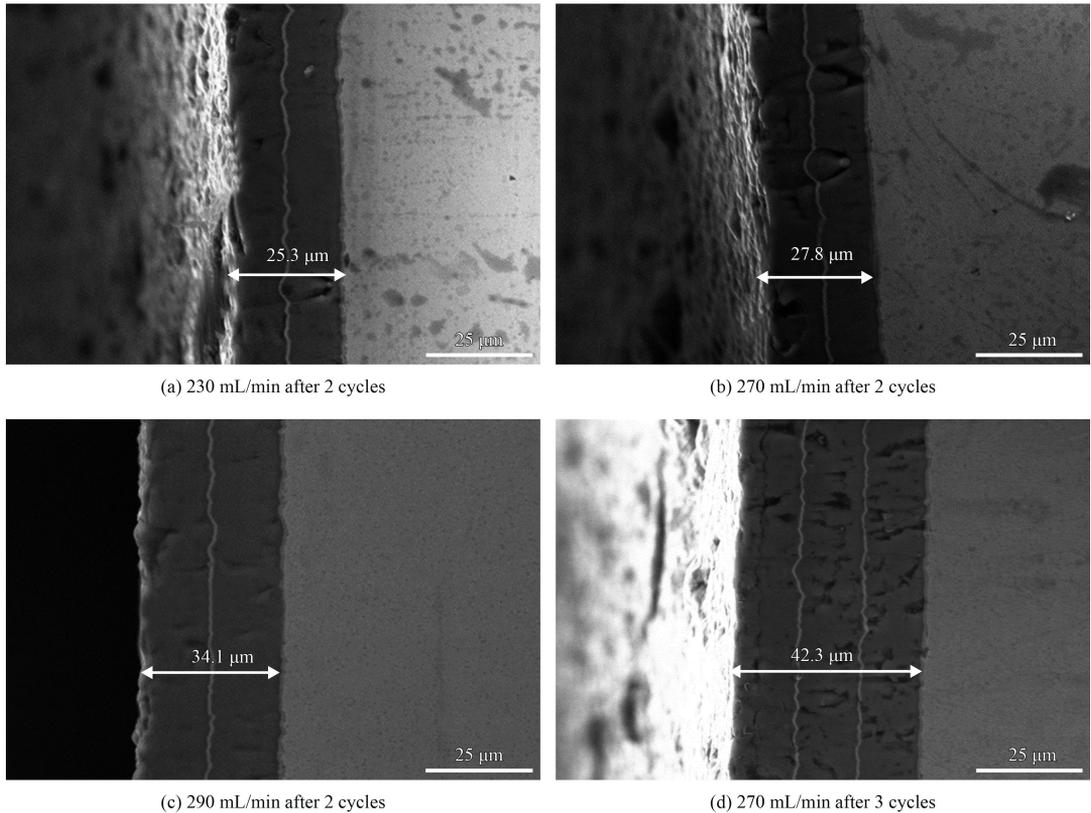


图3 多层 Ti 掺杂 DLC 膜的截面形貌对比

Fig.3 Comparison of cross section morphologies of multilayer Ti-doped DLC films

为 2 次循环制得, 最后一组多层膜为 3 次循环制得。可以看出随着 C_2H_2 流量的增加, 多层膜总厚度增加, 即沉积速率随 C_2H_2 流量显著升高。根据多层膜截面的比例尺测得其中 Ti 层(结合层+过渡层)平均厚度基本维持在 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 之间, 而单硬质层的厚度由 $230\ \text{mL/min}$ 组中的平均 $12.25\ \mu\text{m}$ 增加到 $270\ \text{mL/min}$ 组中的平均 $13.60\ \mu\text{m}$, 进而增加到 $290\ \text{mL/min}$ 组中的单层平均 $15.10\ \mu\text{m}$ 。其中 3 次循环所制得的多层膜最厚达 $42.3\ \mu\text{m}$ 。

这是因为 DLC 沉积的过程中, C_2H_2 分子与 Ti 等离子体碰撞后被其中的带电粒子(主要是电子)离化, 电子受到弯管内部磁场的作用, 运动轨迹呈螺旋状, 双弯管装置大大延长了等离子体中电子运动的路程, 延长了 C_2H_2 分子与等离子体接触的时间, C_2H_2 的离化率较高, 因而双弯管磁过滤沉积的平均沉积速率更高。 C_2H_2 流量较小时, 能被电离的 C_2H_2 分子也相对较少, 造成多层膜的沉积效率较低。随着 C_2H_2 流量的增加, 真空靶室内气压升高, 气压的改变影响到了分子的平均自由程, 平均自由程随着气压升高而减小, 真空靶

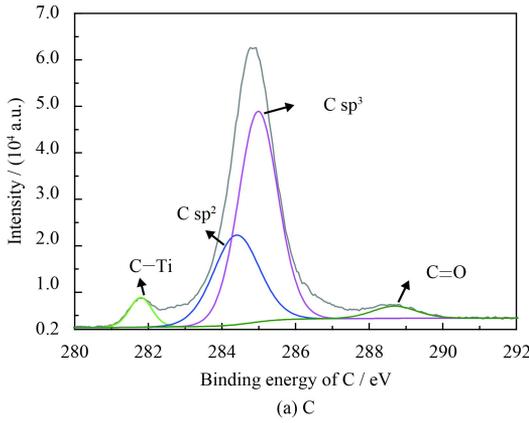
室内的分子碰撞几率增加, 更多 C_2H_2 分子被电离。

由 EDS 测得对应多层膜表面的平均 C 原子数分数依次是 62.02% 、 72.46% 、 76.44% , 可以看出 C 元素的含量随着 C_2H_2 流量的增加而增加, 这表明 C_2H_2 流量增加后, 更多 C_2H_2 分子被电离, 沉积速率增加。

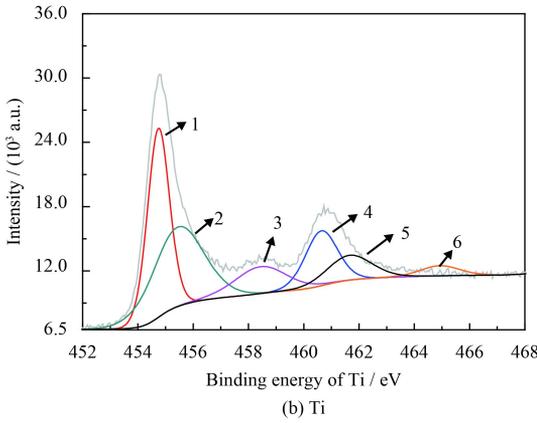
2.2 微观结构分析

图 4 是 $230\ \text{mL/min}$ C_2H_2 流量条件下所制备的多层 Ti 掺杂 DLC 膜的 XPS 图谱, 根据 XPS 全谱可知, 多层膜中除含有 C 和 Ti 元素外还含有 O 元素。由于真空室内残留了部分空气, 成膜过程中混入了少量的 O。Ti 2p 的能级由于自旋-轨道耦合作用而发生分离, 在 XPS 上表现出双峰, Li G 等人的研究表明^[15], 1、2、3 代表 Ti 2p_{3/2}, 4、5、6 峰代表 Ti 2p_{1/2}。其中 1 和 4 代表 TiC, 2 和 5 代表 Ti_xC_{1-x} , 3 和 6 代表 TiO_2 。TiC 峰的存在说明了 Ti 与 C 成键于 DLC 试样中。

图 5 为 $230\ \text{mL/min}$ C_2H_2 流量条件下所制备的多层 Ti 掺杂 DLC 膜的透射电镜形貌, 由图可以看到在非晶 DLC 之间存在 TiC 纳米晶结构(画



(a) C



(b) Ti

图4 多层 Ti 掺杂 DLC 膜的 X 光电子能谱
Fig.4 XPS spectra of multilayer Ti-doped DLC films

TiC 的相对含量会随着 C 增加而降低。依据图 6 的 XRD 图谱所示, TiC 的峰呈现了峰强变弱的趋势, 这一现象证实了 TiC 相对含量的下降。衍射峰的状态结合 TEM 进行综合分析, 观测平面上间距值为 0.249 nm 和 0.216 nm 处分别与 TiC(111) 和 TiC(200) 相对应, 同时 TiC 纳米晶的形成导致碳原子结合碳化物的 a-C 结构的减少, 影响了非晶态 DLC 的微观晶格结构。所以, 在试验中通过对 C₂H₂ 流量的改变, 可以实现对 DLC 膜微观结构的调控。

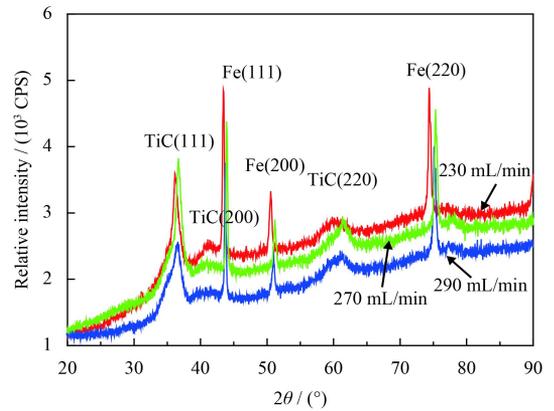


图6 多层 Ti 掺杂 DLC 膜的 X 射线衍射图谱
Fig.6 XRD patterns of multilayer Ti-doped DLC films

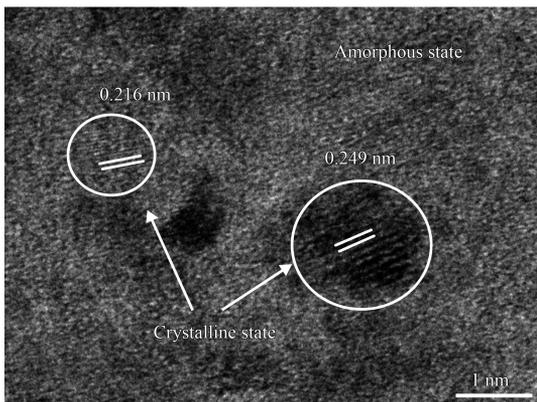


图5 TEM 下多层 Ti 掺杂 DLC 膜表面的 TiC

Fig.5 TEM image of TiC on the surface of multilayer Ti-doped DLC films

圈处)。TiC 是具有优质性能的硬质材料, 具有很高的弹性模量和硬度^[16], 因此 TiC 纳米晶的存在和含量是影响 Ti-DLC 膜性能的重要因素。

在 FCVA 沉积过程中的起弧电流相同, Ti 离子束流相近, 结合沉积速率的变化可知, 对于 C₂H₂ 流量不同的试样, 随着 C₂H₂ 流量的增加,

图 7 和图 8 为多层 Ti 掺杂 DLC 膜的拉曼光谱。将拉曼光谱进行高斯分解, 得到一个位于 1 360 cm⁻¹ 位置附近的源于 sp² 键的石墨峰 (G 峰) 和 1 580 cm⁻¹ 位置附近的无序状态峰 (D 峰)^[17]。图 7 中 D 峰强度的改变是 sp² 键含量变化的迹象, D 峰强度增加则表明 sp² 键开始结合成小的石墨团簇^[18]。由拟合数据经过高斯分解后的 G 峰面积与 D 峰面积的比值估算峰的强度之比 I_D/I_G。当 C₂H₂ 流量为 230 mL/min 时, I_D/I_G 为 4.166 4, C₂H₂ 流量为 290 mL/min 时, I_D/I_G 为 3.462 3, C₂H₂ 流量的上升带来了 D 峰强度的下降以及 I_D/I_G 的减小, 说明了 C₂H₂ 流量较高的真空环境下膜中 sp³ 杂化程度较高, 这可能是受较高的沉积速率所影响, 沉积速率过快, 膜中短时间内积累的内应力并未未来得及释放, 形成压应力, 而压应力的存在有利于 sp² 键向 sp³ 键的转化^[19]。对于其它工艺设定一致, 循环次数为 2 次时, I_D/I_G 为 3.779, 循环次数为 3 次时, I_D/I_G 为 3.568, 不同的循环次数下 sp³/sp² 比值接近。

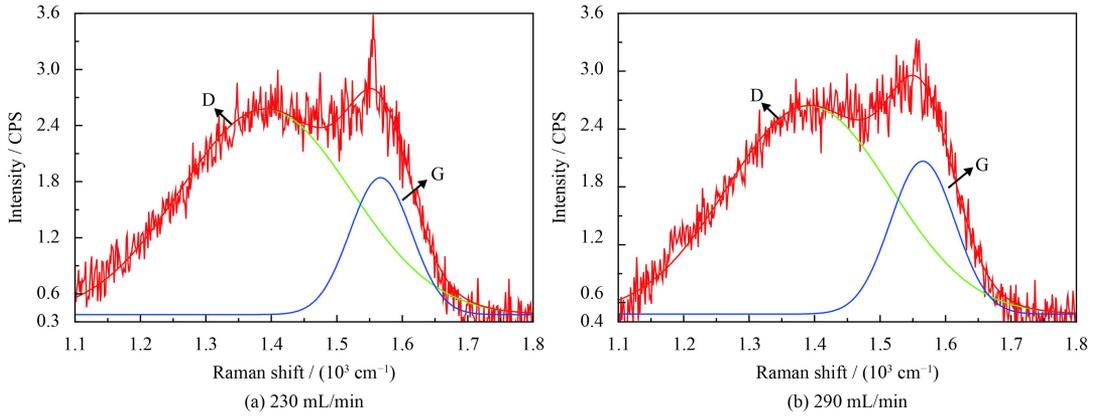


图7 不同 C_2H_2 流量下制备的多层 Ti 掺杂 DLC 膜拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of multilayer Ti-doped DLC films deposited with different C_2H_2 flow rates

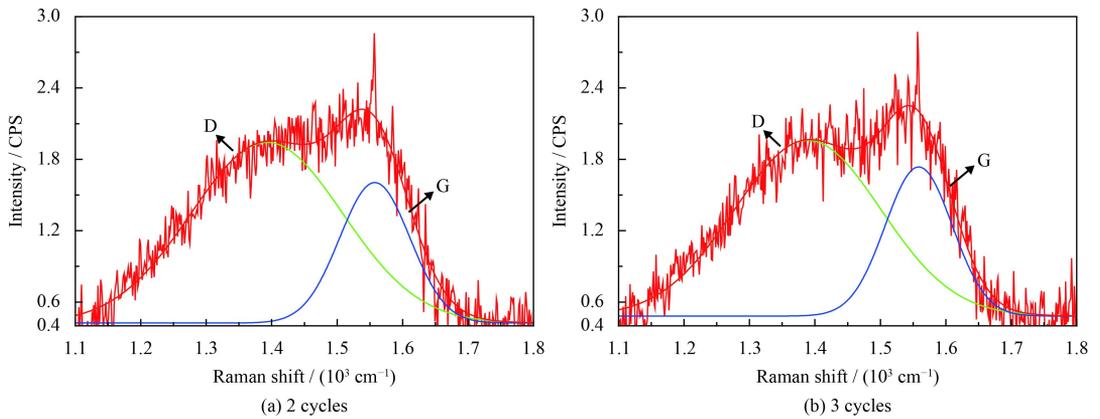


图8 不同循环次数下制备的多层 Ti 掺杂 DLC 膜拉曼光谱

Fig.8 Raman spectra of multilayer Ti-doped DLC films deposited with different cycles

2.3 硬度、表面摩擦因数及内应力

多层 Ti 掺杂 DLC 膜在室温和 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下的维氏硬度,如图 9 所示。 C_2H_2 流量为 230 mL/min 时,所制备多层膜的室温硬度为 $2\ 253\text{ HV}_{0.05}$,加热后其硬度 $1\ 901\text{ HV}_{0.05}$,多层膜硬度平均降低 15.6% ; C_2H_2 流量为 270 mL/min 时,室温硬度 $1\ 757\text{ HV}_{0.05}$,加热后硬度 $1\ 465\text{ HV}_{0.05}$,多层膜硬度平均降低 16.6% ; C_2H_2 流量为 290 mL/min 时,室温硬度 $1\ 604\text{ HV}_{0.05}$,加热后硬度 $1\ 212\text{ HV}_{0.05}$,多层膜硬度平均降低 24.4% 。随着 C_2H_2 流量的增加, TiC 相的相对含量随着流量的增加而降低,多层膜受热后 DLC 石墨化更显著,在此过程中多层膜的硬度出现了更大幅度的下降。如图 5 所示,相比于非晶态膜, TiC 纳米晶掺杂的 DLC 膜内部晶界数目更多,晶界的存在能够有效阻碍退火过程中 sp^3 结构向 sp^2 结构转化的进程。

同时,在两种不同的温度下摩擦因数产生了

变化,这可以归因于 H 原子的释放,导致以 sp^3 键结合的 C—H 键的断裂,形成悬挂键,进而表面能增加,从而摩擦因数变大。当多层膜内部 sp^2 团簇增加时,摩擦因数减小。

由图 9 可知:1 次循环的膜试样,其硬度为 $1\ 813\text{ HV}_{0.05}$,与 2 次循环的膜相近,但是有着较低的摩擦因数 0.069 。通过比较上述研究发现,如果以观察高温条件下相对于常温条件下性能的下跌幅度来评判热稳定性的优劣,能够看出 TiC 纳米晶的掺杂有助于提高 DLC 膜的热稳定性。

根据内应力公式计算 4 组多层膜的平均内应力:

$$\sigma_s = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{h_s^2}{h_c} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1)$$

式中: E_s 为杨氏模量,取 235 GPa ; ν_s 是泊松比,取 0.25 ; h_s 是基底厚度,为 3.00 mm ; h_c 是膜厚度, mm ; R 是膜的曲率半径, mm ; R_0 是基底的曲率半径,测得 $2.72 \times 10^4\text{ mm}$ 。

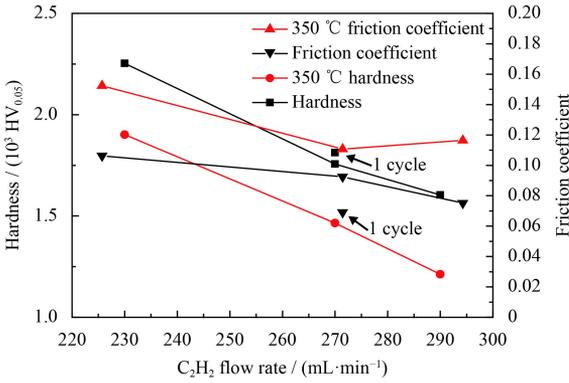


图9 不同温度下多层 Ti 掺杂 DLC 膜的硬度和摩擦因数随 C_2H_2 流量的变化

Fig.9 Hardness and friction coefficient of multilayer Ti-doped DLC films as a function of C_2H_2 flow rates under different temperatures

平均内应力见图 10。图中各点分别代表 230、270 和 290 mL/min C_2H_2 流量下 2 次循环制备的多层膜, 270 mL/min C_2H_2 流量下 3 次循环制备的多层膜, 270 mL/min C_2H_2 流量下 1 次循环制备的多层膜, 其内应力分别为 2.41、2.31、2.39、2.57、2.11 GPa。随着 C_2H_2 流量由 230 mL/min 变成 270 mL/min, 膜内应力减小, 内应力的减小与 TiC 纳米晶相对含量的减少有关。随着 C_2H_2 流量的进一步增加, 膜内应力反而升高, 这可能是受成膜沉积速率过快的影响, 引发了内应力来不及释放的结果所导致, 与上述的拉曼分析相吻合。结合维氏硬度曲线可以看出, 较低的 C_2H_2 流量可以获得性能较为均衡的 DLC 膜。对于 3 次循环制备的多层膜, 其内应力有所增加, 这种状况缘于内应力在多层膜之间的积累。同时可以发现, 膜硬度趋于随着 C_2H_2 流量的改变而变化, 与内应力的改变并没有明显的正比或反比关系。

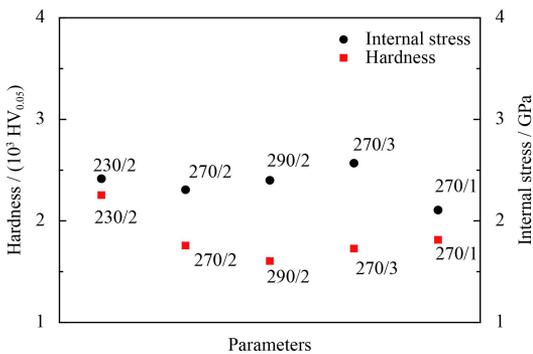


图 10 多层 Ti 掺杂 DLC 膜的平均维氏硬度和平均内应力

Fig.10 Average Vickers hardness and internal stress of multilayer Ti-doped DLC films

3 结论

(1) 基于双弯管磁过滤阴极真空弧沉积技术制备了多层 Ti 掺杂 DLC 膜, 该方法制备 DLC 膜的优势在于其较高的沉积速率以及成膜低内应力(沉积速率 $0.40 \mu\text{m}/\text{min}$, 内应力 2.31 GPa)。基于上述技术, 利用金属掺杂以及多层结构调控的方法, 有利于制备超厚的 DLC 膜(最高可达 $42.3 \mu\text{m}$)。

(2) 随着 C_2H_2 流量升高, 膜的沉积速率明显提高, 但是同时硬质层中超硬相 TiC 的含量也会随之降低, 硬度下降。

(3) 相比于传统方法制备的纯 DLC 多层膜而言, TiC 纳米晶的掺杂能够有效抑制 DLC 膜在温度升高过程中石墨化的进程, 提高了 DLC 膜的热稳定性。

参考文献

- [1] DONNET C. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy films: A review[J]. Surface & Coatings Technology, 1998, s100-101(1): 180-186.
- [2] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M J G. Industrial applications of superhard nanocomposite films[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(21): 5063-5073.
- [3] BANDORF R, LÜTHJE H, HENKE C, et al. Different carbon based thin films and their microtribological behaviour in MEMS applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(5): 1777-1782.
- [4] HUANG B R, YEH C S, WANG D C, et al. Field emission studies of amorphous carbon deposited on copper nanowires grown by cathodic arc plasma deposition[J]. New Carbon Materials, 2009, 24(2): 97-101.
- [5] MOMINUZZAMAN S M, SOGA T, JIMBO T, et al. Diamond-like carbon by pulsed laser deposition from a camphoric carbon target: effect of phosphorus incorporation[J]. Diamond & Related Materials, 2001, 10(9-10): 1839-1842.
- [6] FUGE G M, MAY P W, ROSSER K N, et al. Laser Raman and X-ray photoelectron spectroscopy of phosphorus containing diamond-like carbon films grown by pulsed laser ablation methods[J]. Diamond & Related Materials, 2004, 13(4-8): 1442-1448.
- [7] KLEINSORGE B, ILIE A, CHHOWALLA M, et al. Electrical and optical properties of boronated tetrahedrally bonded amorphous carbon (ta-C:B)[J]. Diamond & Related Materials, 1998, 7(2): 472-476.
- [8] MA G, GONG S, LIN G, et al. A study of structure and properties of Ti-doped DLC film by reactive magnetron sputtering with ion implantation[J]. Applied Surface Science,

- 2012, 258(7): 3045-3050.
- [9] BAI W Q, LI L L, WANG X L, et al. Effects of Ti content on microstructure, mechanical and tribological properties of Ti-doped amorphous carbon multilayer films[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 266: 70-78.
- [10] CHOI H W, CHOI J H, LEE K R, et al. Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system[J]. Thin Solid Films, 2007, 516(2): 248-251.
- [11] LEE C S, LEE K R, SUH S H. Mechanical property optimisation of materials by nanostructuring: Reduction of residual compressive stress in ta-C film[J]. Materials Science & Technology, 2013, 20(8): 993-995.
- [12] KIM T Y, LEE C S, LEE Y J, et al. Reduction of the residual compressive stress of tetrahedral amorphous carbon film by Ar background gas during the filtered vacuum arc process[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(2): 023504-023504-5.
- [13] LEE C S, LEE K R, EUN K Y, et al. Structure and properties of Si incorporated tetrahedral amorphous carbon films prepared by hybrid filtered vacuum arc process[J]. Diamond & Related Materials, 2002, 11(2): 198-203.
- [14] BOXMAN R L. Handbook of vacuum arc science and technology[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1995, 46(11): 2039-2047.
- [15] LI G, XIA L F. Structural characterization of TiC_x films prepared by plasma based ion implantation[J]. Thin Solid Films, 2001, 396(1): 16-22.
- [16] KURUVILLA A K, PRASAD K S, BHANUPRASAD V V, et al. Microstructure-property correlation in $AlTiB_2(XD)$ composites[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1990, 24(5): 873-878.
- [17] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science & Engineering R Reports, 2002, 37(4): 129-281.
- [18] FERRARI A C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(3): 1053-1061.
- [19] FYTA M, KELIRES P C. Stress variations near surfaces in diamond-like amorphous carbon[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2000, 266: 760-764.

(责任编辑: 黄艳斐)

• 本刊讯 •

第 17 届全国荷电粒子源粒子束学术会议将在珠海召开

第 17 届全国荷电粒子源粒子束学术会议拟于 2018 年 11 月 2—6 日在广东珠海召开, 会议由北京师范大学核科学与技术学院、北京市辐射中心、空军工程大学等离子体动力学国家级重点实验室、北京师范大学珠海校区联合承办。该会议每两年举办一次, 是我国荷电粒子源、粒子束技术及设备领域的大型综合性学术会议, 旨在交流相关领域的科研成果, 探讨相关学科及技术的未来发展趋势。

会议拟邀请相关方向程建平教授、王乃彦院士、张焕乔院士、欧阳晓平院士、马玉刚院士等专家做邀请报告, 热忱欢迎广大科技人员莅临第 17 届全国荷电粒子源粒子束学术会议, 优秀论文将推荐到《中国表面工程》、《原子核物理评论》等期刊发表。

会议征文范围为离子源、电子枪、中子源、粒子加速器的理论、技术和装置, 离子加工、电子束及激光加工技术及应用, 电子束、离子束、等离子体辐射效应的理论及诊断技术, 粒子-固体相互作用, 离子束分析等。为鼓励青年研究人员投身粒子源粒子束科研工作, 会议特设青年论坛, 将评选青年优秀论文若干篇, 由专委会给予奖励, 欢迎广大青年科技工作者踊跃报名。

(本刊编辑部 供稿)