

# 掺硅类金刚石膜的制备与力学性能研究

赵栋才 任 妮 马占吉 邱家稳 肖更竭 武生虎

(兰州物理研究所表面工程技术国家重点实验室,兰州 730000)

(2007 年 5 月 29 日收到 2007 年 8 月 4 日收到修改稿)

用脉冲电弧离子镀技术,通过调整掺硅石墨靶和纯石墨靶的数量,制备了一系列不同硅含量的类金刚石薄膜样品.研究发现:当硅含量达 6.7at.% 时,类金刚石薄膜的应力从 4.5 GPa 降低到 3.1 GPa,薄膜的硬度还保持在 3600Hv 和没有掺杂的类金刚石薄膜的硬度相比,基本保持不变;当硅含量小于 6.7at.% 时薄膜的摩擦系数相对于未掺杂的类金刚石薄膜也保持不变,为 0.15.当薄膜中硅含量继续增加时,薄膜中 C—Si 键的含量增多,导致薄膜硬度和应力都有较大幅度地减小、摩擦系数增大、磨损性能也变差了.

关键词:类金刚石膜,掺硅,应力,硬度

PACC:8100,8115C,4630P

## 1. 引 言

类金刚石(diamond like carbon, DLC)膜具有许多与金刚石膜类似的性能特点:硬度高,对各种有机溶剂及各种强酸、强碱等呈化学惰性,是很好的保护膜,沉积温度比较低,沉积面积大,膜面光滑平整,制备工艺较金刚石膜简单.因此它具有广阔的应用前景.

但 DLC 膜因其高的内应力及其与基底的不匹配性导致了低的附着力,很难制备较厚的薄膜,这限制了大规模商业化生产.为了改善这种缺陷,可以从提高薄膜附着力和降低薄膜应力两方面解决.在提高附着力方面有很多研究<sup>[1-6]</sup>,主要是利用过渡层,如在基底表面制备一层  $sp^3$  键含量比较低的 DLC 膜作为过渡层,然后制备  $sp^3$  键含量高的膜,或利用金属碳化物过渡层,如金属基底/Ti/TiC<sub>x</sub>/DLC 梯度过渡层和金属基底/Ti/TiC<sub>x</sub>/TiN<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/DLC 梯度过渡层等,或利用硅和碳的化合物作为过渡层等.在降低薄膜内应力方面,也有很多方法,如加偏压、氩离子刻蚀、掺硅、掺硼、掺氮、掺钛、掺铝和掺铬等金属<sup>[7,8]</sup>.本研究在高硬度的 DLC 薄膜中掺硅,并研究硅含量和薄膜力学性能的变化关系.

## 2. 薄膜制备

DLC 薄膜是利用电弧离子镀技术制备的<sup>[9]</sup>,该

设备配有 4 个脉冲电弧源和 4 个离子源.

将硅片和铝箔在镀膜前丙酮超声清洗 5 min,再用蘸酒精的绸布擦洗,除去表面的小斑点.放入真空室后,抽真空至  $3.7 \times 10^{-2}$  Pa,不加偏压用氩离子束清洗 5 min,然后在加 1.5 keV 偏压,用氩离子束清洗 10 min 后开始镀膜.

在镀膜过程中通过改变 4 个脉冲阴极掺硅靶的数量控制薄膜中的硅含量.为了制备低硅含量的 DLC 薄膜,在掺硅靶前设置了栅网.共制备了 8 组样品.8 组样品中硅含量依次增大.

## 3. 测试结果与讨论

### 3.1. 薄膜厚度和薄膜应力测试

膜厚、应力是利用 Dektak 8 针式表面轮廓仪测试.镀膜前,将基底表面的一部分用掩膜保护,镀膜后,使表面轮廓仪的探头从掩膜保护的未镀膜区域开始,划到 DLC 薄膜区域,读取两个区域的高度差,即为 DLC 薄膜厚度值,具体数据见表 1;薄膜应力是根据基底镀膜前后的形变,利用 Stoney<sup>[10,11]</sup>公式计算而得,具体测试值见表 1.

### 3.2. DLC 膜成分测试

为了扣除硅基底对掺硅 DLC 薄膜成分的影响,将测成分的 DLC 薄膜制备在铝箔表面,因此,能量色散谱(energy dispersive spectrometer, EDS)测试图谱

中,铝的峰强很强,如图 1 所示.硅含量是根据碳和硅的含量比例计算所得.从 EDS 图谱中发现,膜仅

由碳和硅组成.测试值见表 1.薄膜成分测试图谱形状相似,仅选取 2<sup>#</sup> 和 7<sup>#</sup> 样品的 EDS 图谱.

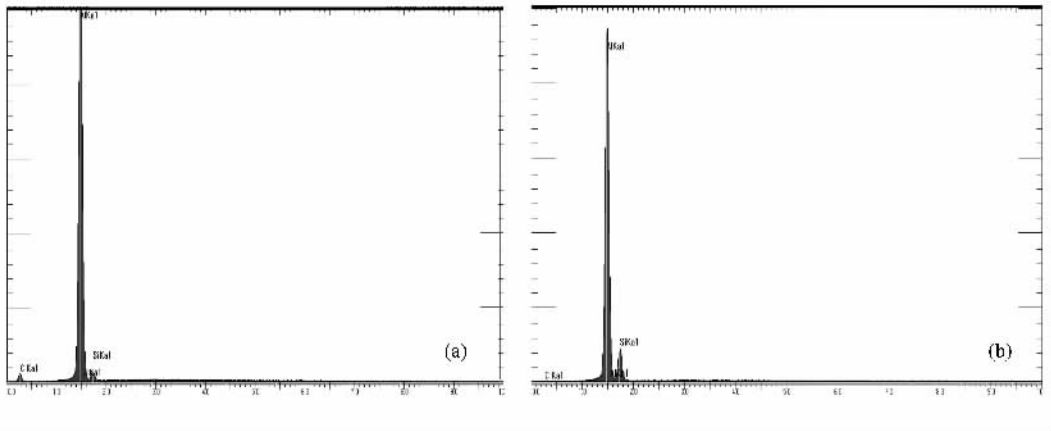


图 1 薄膜 EDS 图谱 (a) 2<sup>#</sup> 号样品的 EDS 图谱(硅含量 2.8at.%) (b) 7<sup>#</sup> 号样品的 EDS 图谱(硅含量 28at.%)

表 1 不同硅含量 DLC 膜的成分、厚度、应力、硬度、模量和摩擦系数

样品编号	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>
成分 含硅 $y_{at. \%}$	0	2.8	2.5	6.7	10	11	28	37
薄膜厚度/ $\mu\text{m}$	0.26	0.3	0.34	0.3	0.3	0.31	0.3	0.47
应力/GPa	4.5	3.9	3.4	3.1	2.5	1.5	0.6	0.4
硬度/Hv	3750	3852	3551	3571	2803	2366	1512	1191
模量/GPa	324	360	353	355	268	239	182	138
摩擦系数	0.14—0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.21	0.6	0.65

### 3.3. DLC 膜的硬度测试

用纳米硬度计测量 DLC 薄膜硬度.压入深度设置为 50 nm,约为膜厚的 1/6.在这种条件下,薄膜的实际硬度值比测试值高.由于本设备的碳阴极没有磁过滤系统,较大的石墨颗粒能沉积在薄膜表面,故膜面较粗糙.如果测试点正好压在这种颗粒上,薄膜硬度值就不真实.因薄膜表面较粗糙,测试值离散性较严重.测试值及平均值如表 1 所示,测试图谱如图 2 所示,由于硬度测试图谱相似,只选择了两个样品的图谱. DLC 薄膜硬度、模量与应力随膜中硅含量的变化关系如图 3 所示.

图 3 表明,当硅含量小于 6.7at.% 时,薄膜的硬度基本保持不变(根据设计方法,2<sup>#</sup> 样品的硅含量应小于 3<sup>#</sup>,但 EDS 测试结果显示 2<sup>#</sup> 样品硅含量略大,这可能是由于样品的局部不均匀性引入的. XPS 测试证明 2<sup>#</sup> 样品的硅含量小. 2<sup>#</sup> 样品的硬度和应力均大于 3<sup>#</sup>,这也证明 2<sup>#</sup> 样品的硅含量小于 3<sup>#</sup> 样品的硅含量,但在图 3 中,按照 EDS 测试结果作图,

导致了 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 样品的次序相反,规律性也有相反的趋势.)应力从 4.5 GPa 减小到 3.1 GPa,减小了 1/3.这是因为硅核外有 4 个未成键电子,易于与碳形成  $sp^3$  键,但 C—Si 键键能小于 C—C 键键能.在薄膜中掺少量的硅,提高或保持了 DLC 膜中  $sp^3$  键含量<sup>[12-15]</sup>,也就保持了较高硬度,但薄膜的应力有所减小.有研究<sup>[12-15]</sup>表明:当硅含量从 0at.% 开始增加时,薄膜应力和硬度都开始下降,但应力下降的比例大于硬度下降的比例,而在本研究中,硅含量增加时薄膜硬度保持不变,这是因为它们<sup>[13,14]</sup>所表征的样品的  $sp^3$  键含量很高,掺少量硅时,硅取代碳形成  $sp^3$  键,但本研究中样品的  $sp^3$  键含量相对较小,当硅含量增加时硅除了取代碳形成  $sp^3$  键外,还新增加了硅和碳形成的  $sp^3$  键.如果掺杂的硅含量进一步增大, $sp^3$  键含量仍然较高,但由于 C—Si 键键能较小,使薄膜的应力进一步减小的同时硬度开始大幅度减小.本研究制备的样品中也证明了这一点,当硅含量大于 10at.% 时,薄膜硬度也开始下降,摩擦系数开始增大.

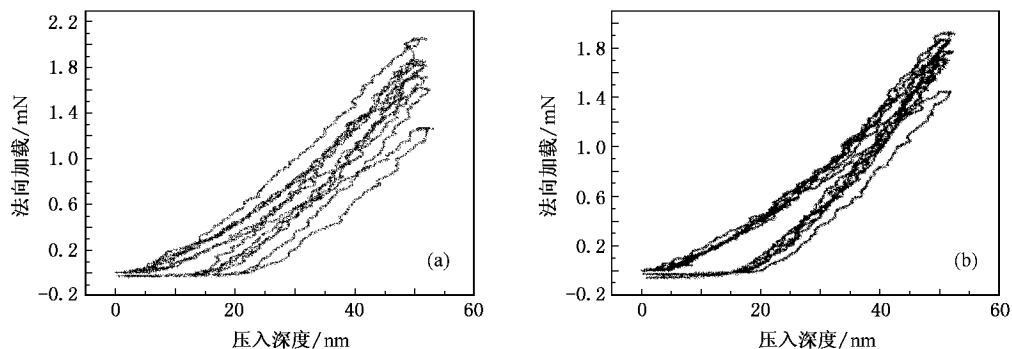


图2 掺硅 DLC 薄膜的硬度测试图谱 (a) 2# 样品硬度测试图谱 (b) 4# 样品硬度测试图谱

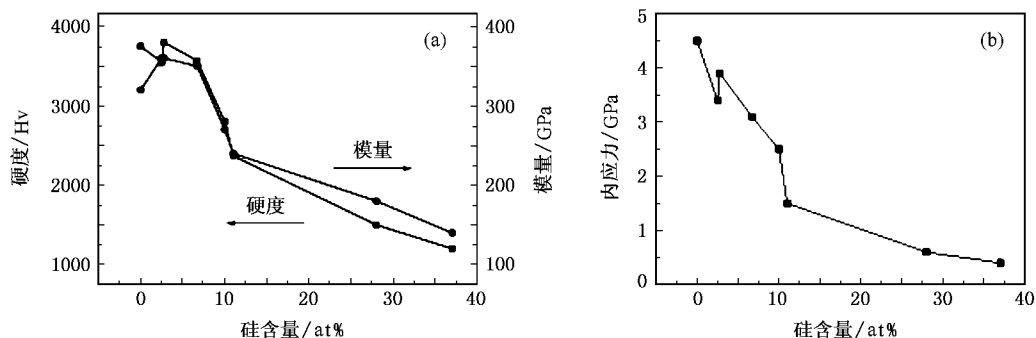


图3 薄膜硬度、杨氏模量和应力随硅含量的变化关系(薄膜中硅的成分以 EDS 谱测试为准) (a) 薄膜硬度和模量随硅含量的变化关系 (b) 薄膜应力随硅含量的变化关系

### 3.4. DLC 膜摩擦系数分析

测试结果如图 4 所示。

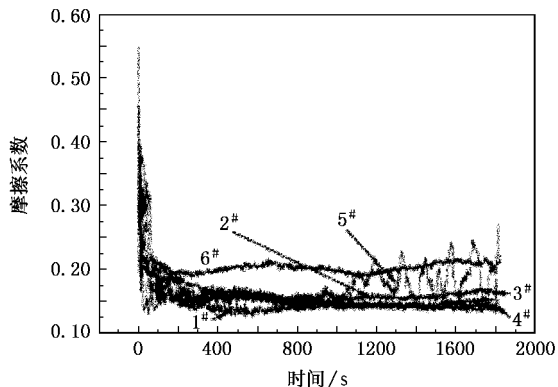


图4 DLC 薄膜的摩擦系数测试曲线

从图 4 中能明显地看出随着硅含量的增加,薄膜的摩擦系数开始增大。当 DLC 膜中硅含量小于 6.7at.% 时,摩擦系数均为 0.15 和不掺硅的 DLC 薄膜的摩擦系数相等。这是因为当 DLC 薄膜中硅含量小于 6.7at.% 时,C—Si 键含量的比例很小,保持了

DLC 薄膜较高的硬度,对摩擦系数的影响可以忽略。当硅含量继续增加时,C—Si 键含量增加,薄膜硬度开始变小,摩擦系数开始增大。5# 样品的摩擦系数稳定后约为 0.16,但很快变得不稳定;6# 样品的摩擦系数稳定后略大于 0.2,但随着磨损时间的增加,摩擦系数也变得不稳定,这两个样品的硅含量已大于 10at. %。当硅含量高达 28at. % 和 37at. % 时,在磨损过程中,样品的摩擦系数很快达 0.7。当把样品的转动速率设置为 500 cycle/min 时,在磨损过程中,很快导致硅基底的破碎。后两个样品的摩擦磨损性能很差,这是因为硅含量太高,在薄膜中除了形成 C—Si 键,还有 Si—Si 键。

### 3.5. X 射线光电子谱 (X-ray photoelectron spectroscopy XPS) 分析

薄膜样品在实验室环境中放置,表面有污染,测试发现薄膜表面的成分如表 2 所示。由于测试曲线形状基本相似,选择一个样品的谱图如图 5 所示。EDS 谱测试中只能检测到 C 和 Si,这说明在镀膜过程中,薄膜并没有被污染。镀膜结束后,DLC 薄膜在

大气环境中放置了一段时间,因表面吸附作用,含有 O 和 N.由于 N 不活泼,N 含量较少.O 含量较多.

表 2 XPS 测试的薄膜中各种元素的原子比含量

	C/at. %	O/at. %	Si/at. %	N/at. %
2#	82.553	10.591	5.845	1.012
3#	80.080	12.435	6.554	0.934
4#	82.575	10.347	7.078	—
5#	75.968	13.282	10.750	—
6#	73.646	13.647	11.87	0.838
7#	42.53	23.917	32.519	1.034

掺硅的靶是由哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所提供,这种材料由碳组成的微粒和周围的硅黏结而成.利用这种材料制备的掺硅 DLC 膜中,硅和碳形成了 C—Si 键,随着 Si 含量的增加,C—Si 键

的含量也增加,如图 6 所示.因解谱图的相似性,只选择 4# 和 7# 样品的图谱如图 6.

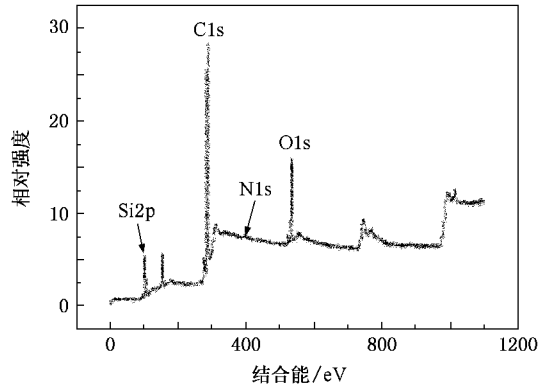


图 5 6# 样品 XPS 谱图

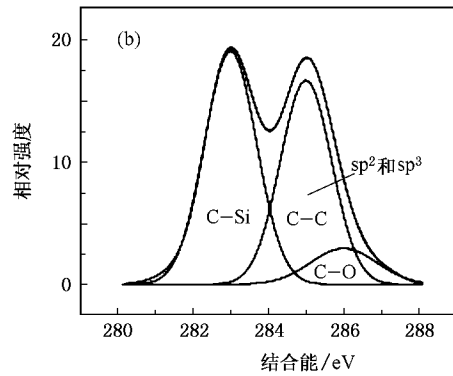
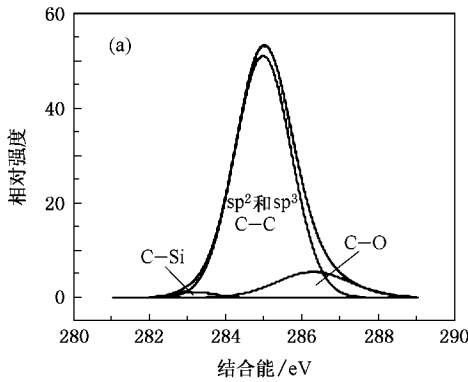


图 6 掺硅 DLC 膜的 C 1s 谱 (a)4# 样品 C 1s 谱 (b)7# 样品 C 1s 谱

石墨中 C—C 键的结合能为 284.3 eV,金刚石中 C—C 键的结合能为 285.2 eV,能量相差 0.9 eV,有人认为  $sp^2$  键和  $sp^3$  键的结合能分别为 284.3 eV 和 285.2 eV<sup>[16-18]</sup>.在本研究中为了证明硅和碳的存在方式,将 C—C 键之间的结合能看作 285.0 eV,C—Si 之间的结合能看作  $284.3 \pm 0.1$  eV<sup>[19-22]</sup>,对它解谱.从图 6 中能明显地观测到随着 Si 含量的增大,C—Si 峰峰强也增大.C 和 O 之间根据成键方式不同,结合能一般在 286.2 eV—286.5 eV 之间<sup>[19-23]</sup>,但在图 6 中,该峰的峰位在 286 eV 到 287 eV 之间,有较大的不确定性,这是因为该峰还有碳氮键等的贡献<sup>[24-26]</sup>.

从图 6 能够看出,7# 样品中 C—Si 键的含量比例很大,从 Si 2p 谱图(见图 7)中能够发现,由于硅含量增大,Si 除了以 Si—C 的方式存在外,还有 Si—Si 和 Si—O 的结合方式<sup>[27,28]</sup>.这是导致硅含量增大时,薄膜硬度减小,摩擦系数和磨损量增大的一个原因.

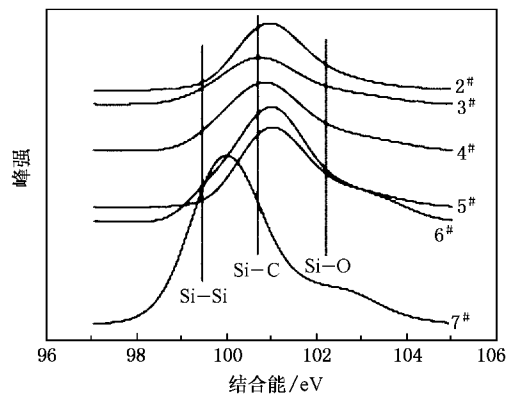


图 7 掺硅 DLC 膜样品 Si 2p 图谱

## 4. 结 论

通过在 DLC 膜中掺硅,发现随着硅含量的增加,薄膜的应力和硬度有所减小.当硅含量达

6.7at.% 时, 薄膜的应力从 4.5 GPa 降至 3.1 GPa, 但 DLC 膜的硬度还保持在 3600 Hv, 与没有掺杂的 DLC 膜硬度相比, 基本保持不变, 薄膜的摩擦系数随着硅含量的增加有增大的趋势, 但在硅含量小于 6.7at.% 时, 其摩擦系数保持不变。这是因为硅核外有 4 个电子, 易于与碳形成  $sp^3$  键, 但 C—Si 键能量小于 C—C 键能量。如果 DLC 膜中  $sp^3$  键含量较低, 则掺硅能提高  $sp^3$  键含量, 从而保持较高的硬度, 并

使 DLC 膜应力适度减小, 如果  $sp^3$  键含量较高, 掺硅对 DLC 膜中  $sp^3$  键含量的影响较小, 因此硬度减小比例不大的情况下, 薄膜应力会有较大比例地降低。当薄膜中硅含量继续增加时, C 仍然以 C—C  $sp^2$  和  $sp^3$  C—Si 的形式存在, 但 Si 除了以 Si—C 的形式存在外, 增加了 Si—Si 的存在形式, 并且部分 Si 被氧化, 这就导致了薄膜某些力学性能的丧失, 所以, 膜层的摩擦磨损性能变地比较差。

- [ 1 ] Ueng H Y ,Guo C T 2005 *Appl. Surf. Sci.* **249** 246
- [ 2 ] Choy K L ,Felix E 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **278** 162
- [ 3 ] Sheeja D ,Tay B K ,Lau S P ,Shi X ,Shi J ,Li Y ,Ding X ,Liu E ,Sun Z 2000 *Surf. Coat. Technol.* **127** 247
- [ 4 ] Wang D Y ,Chang C L ,Ho W Y 1999 *Thin Solid Films* **355-356** 246
- [ 5 ] Chen C C ,Hong F C N 2005 *Appl. Surf. Sci.* **243** 296
- [ 6 ] Kwok S C H ,Wan G J ,Ho J P Y ,Chu P K ,Bilek M M M ,McKenzie D R 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 6643
- [ 7 ] Donnet C 1998 *Surf. Coat. Technol.* **100-101** 180
- [ 8 ] Zhao D C ,Ren N 2006 *Vacuum and Cryogenics* **12**( 1 ) 1 ( in Chinese )[ 赵栋才、任 妮 2006 真空与低温 **12**( 1 ) 1 ]
- [ 9 ] Ren N ,Ma Z J ,Li B ,Cheng F ,Wu S H ,Xiao G J 2004 *Vacuum and Cryogenics* **10**( 3 ) 137 ( in Chinese )[ 任 妮、马占吉、李 波、程 峰、武生虎、肖更竭 2004 真空与低温 **10**( 3 ) 137 ]
- [ 10 ] Stoney G G 1909 *Proc. Roy. Soc. ( London ) A* **82** 172
- [ 11 ] Abner B ,Aeymour S 1949 *J. Research NBS* **42** 105
- [ 12 ] Kulikovskiy V ,Vorlicek V ,Bohac P ,Kurduymov A ,Jastrab L 2004 *Diamond Rel. Mater.* **13** 1350
- [ 13 ] Monteiro O R ,Delplancke-Ogletree M P 2003 *Surf. Coat. Technol.* **163-164** 144
- [ 14 ] Lee C S ,Lee K R ,Eun K Y ,Yoon K H ,Han J H 2002 *Diamond Rel. Mater.* **11** 198
- [ 15 ] Jung H S ,Park H H ,Mendieta I R ,Smith D A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 4828
- [ 16 ] Liao J X ,Liu W M ,Xu T ,Xue Q J 2004 *Carbon* **42** 387
- [ 17 ] Jiang M F ,Ning Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3220 ( in Chinese ) [ 江美福、宁兆元 2004 物理学报 **53** 3220 ]
- Mérel P ,Tabbal M ,Chaker M ,Moisa S ,Margot J 1998 *Appl. Surf. Sci.* **136** 105
- [ 18 ] Diaz J ,Paolicelli G ,Ferrer S ,Comin F 1995 *Phys. Rev. B* **54** 8064
- [ 19 ] Dementjev A P ,Maslakov K I 2006 *Appl. Surf. Sci.* **253** 1095
- [ 20 ] Swain B P 2006 *Surf. Coat. Technol.* **201** 1589
- [ 21 ] Wan G J ,Yang P ,Fu Ricky K Y ,Mei Y F ,Qiu T ,Kwok S C H ,Ho Joan P Y ,Huang N ,Wu X L ,Chu Paul K 2006 *Diamond Rel. Mater.* **15** 1276
- [ 22 ] Li H X ,Xu T ,Chen J M ,Zhou H D ,Liu H W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1885 ( in Chinese )[ 李红轩、徐 洮、陈建敏、周惠娣、刘惠文 2005 物理学报 **54** 1885 ]
- [ 23 ] Blyth R I R ,Buqa H ,Netzer F P ,Ramsey MG ,Besenhard J O ,Golob P ,Winter M 2000 *Appl. Surf. Sci.* **167** 99
- [ 24 ] Roy S S ,R. McCann ,Papakonstantinou P ,Maguire P ,McLaughlin J A 2005 *Thin Solid Films* **482** 145
- [ 25 ] Ech-chamikh E ,Essafti A ,Ijdiyaou Y ,Azizan M 2006 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** 1420
- [ 26 ] Frateur I ,Carnot A ,Zanna S ,Marcus P 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 2757
- [ 27 ] Stoner B R ,Ma G H M ,Wolter S D ,Glass J T 1991 *Phys. Rev. B* **45** 11067
- [ 28 ] Solomon I ,Schmidt M P ,Senemaud C ,Khodja M D 1988 *Phys. Rev. B* **38** 13263

# Study on the mechanical properties of diamond like carbon films with Si doping

Zhao Dong-Cai Ren Ni Ma Zhan-Ji Qiu Jia-Wen Xiao Geng-Jie Wu Sheng-Hu

( *National Key Laboratory of Surface Engineering ,Lanzhou Institute of Physics ,Lanzhou 730000 ,China* )

( Received 29 May 2007 ; revised manuscript received 4 August 2007 )

## Abstract

A series of samples with different Si concentration were prepared by adjusting the numbers of Si-doped graphite targets and pure graphite targets. It was found that the stress in the thin films decreased from 4.5 GPa to 3.1 GPa when the Si concentration reached 6.7at. % ,but the hardness kept constant at about 3600 Hv ,almost the same as of un-doped thin films ,and the friction coefficient of thin films kept constant at about 0.15 . As the Si concentration in the thin film kept on increasing ,the concentration of C-Si bond will increase ,leading to the decrease of hardness and stress and the increase of friction coefficient .

**Keywords** : diamond like carbon films , Si-doped , stress , hardness

**PACC** : 8100 , 8115C , 4630P