

脉冲偏压电弧离子镀 C-N-V 薄膜的 成分、结构与性能*

李红凯 林国强[†] 董 闯

(大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116085)

(2009 年 9 月 7 日收到; 2010 年 1 月 11 日收到修改稿)

用脉冲偏压电弧离子镀方法在硬质合金基体上制备了一系列不同成分的 C-N-V 薄膜. 用 X 射线光电子能谱、激光 Raman 光谱、X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和纳米压痕等方法分别研究了薄膜的成分、结构与性能. Raman 光谱, XRD 和 TEM 结果表明, 所制备的薄膜为在类金刚石 (DLC) 非晶基体上匹配有 VN 晶体的碳基复合薄膜. 随 V 和 N 含量的增加, 薄膜硬度与弹性模量先增加后下降, 在 N 含量为 20.4%, V 含量为 21.8% 时薄膜硬度与弹性模量具有最大值, 分别为 36.8 和 569.7 GPa, 高于相同条件下制备的 DLC 薄膜的硬度和弹性模量. V 和 N 含量的改变会改变薄膜的相结构, 以及 DLC 非晶基体相与 VN 晶体相的相对含量, 此外还可以在薄膜中诱发纳米金刚石相的形成, 从而对薄膜性能产生较大影响.

关键词: C-N-V 薄膜, 类金刚石薄膜, 纳米复合薄膜, 电弧离子镀

PACC: 8115J, 6855, 6116D

1. 引 言

类金刚石碳 (diamond-like carbon, 简记为 DLC) 膜是一种含有 sp^3 和 sp^2 杂化键的非晶态碳膜, 由于具有硬度高、摩擦系数低、热膨胀系数小、红外透过率高和化学稳定性好等优点, 在机械、电子、光学与生物医学等领域引起了广泛关注. 但是, 高的内应力和低的热稳定性是限制 DLC 薄膜应用的主要问题^[1-3]. 目前, 通常采用掺杂方法来稳定 DLC 薄膜的结构, 主要的掺杂元素有 N, B, Si, Cr, Ti, Zr, W, Mo, Cu 等各种非金属元素和过渡金属元素^[4-12]. 通过上述掺杂都可以降低薄膜的内应力, 但薄膜硬度均会有不同程度的下降, 即内应力的下降是以牺牲薄膜硬度为代价的.

1995 年, 德国材料科学家 Veprek 等^[13] 提出了纳米复合薄膜的理论和设计思想, 纳米复合薄膜近年来逐渐引起广大研究者的兴趣, 在非晶基体上镶嵌有纳米晶的纳米复合薄膜由于较易通过物理气相沉积 (PVD) 和化学气相沉积 (CVD) 方法实现而较多地被采用. 类金刚石、非晶碳氮和其他一些非

晶硬质材料通常可作为非晶基体的首选材料, 一些高硬度、难熔的纳米尺度的氮化物, 如 TiN, ZrN, CrN 等可作为强化相^[14]. 过渡族金属元素 V 是碳化物形成元素, 具有许多优异的性能, 还与 N 有较强的亲和力, VN 也具有高的硬度和抗氧化性. 因此, 在 DLC 薄膜中同时掺杂 V 和 N 有望在 DLC 非晶基体上获得包含 VN 晶体的复合材料, 这不仅可以提高薄膜性能, 还能在降低薄膜内应力的同时使薄膜保持高的硬度和热稳定性. Pal 等^[15] 采用复合等离子体辅助 CVD/PVD 方法制备了 DLC, Cr-DLC 和 N 掺杂 Cr-DLC 薄膜, 结果表明 N 和 Cr 同时掺杂时薄膜硬度比 DLC 和 Cr-DLC 高, 内应力小. Xu 等^[16] 采用射频磁控溅射法在非晶 CN_x 薄膜中掺杂了不同含量的 Ti 元素, 形成纳米尺度的 TiN 晶粒镶嵌在非晶 CN_x 基体中, 使薄膜硬度从 28 GPa ($a-CN_x$) 增加到 40 GPa ($TiN/a-CN_x$).

制备 DLC 系列薄膜的方法主要有磁控溅射、电弧离子镀、脉冲激光沉积、等离子体增强化学气相沉积等, 制备方法对薄膜成分和结构影响较大. 在这些方法中, 电弧离子镀由于具有离化率高、膜基结合力好、绕射性强等优点而在硬质薄膜制备中被

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2006AA03Z521) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: gqilin@dlut.edu.cn

广泛采用. 本文采用脉冲偏压电弧离子镀方法, 通过降低石墨靶弧流、同步增加钒靶弧流和氮气流量, 来获得以 DLC 为基体, 具有不同 VN 晶体相含量的 C-N-V 薄膜. 采用 X 射线光电子能谱(XPS)、Raman 光谱、掠入射 X 射线衍射(GIXRD)、透射电子显微镜(TEM)和纳米压痕等手段研究薄膜的成分、结构及性能.

2. 实验方法

用自行研制的 DHSP-700 型电弧离子镀设备制备 C-N-V 薄膜. 设备采用直管磁过滤系统以减少沉积薄膜的大颗粒. 所用基体为硬质合金块状样品(尺寸为 15 mm × 15 mm × 5 mm), 一面抛光, 并经无水乙醇超声波清洗 10 min, 烘干后放在真空室内样品台上, 样品台可以同时自转与公转, 以保证镀膜的均匀性. 实验所用的两个阴极电弧靶材平行相对布置, 一个为高纯石墨靶(纯度为 99.99%), 另一个为高纯金属 V 靶(纯度为 99.99%). 工作气体为高纯氩气, 反应气体为氮气. 当设备真空度达到 5.0×10^{-3} Pa 时, 通入氩气并用高的脉冲偏压引发辉光等离子体, 对试样表面进行离子轰击清洗, 以清除试样表面吸附的杂质与气体. 此后通过调整石墨靶与 V 靶弧流、氮气流量, 制备 4 组不同成分的 C-N-V 薄膜. 样品 A 的制备工艺参数为石墨靶弧流 70 A, V 靶弧流 50 A, 氮气流量 10 mL/min; 样品 B 的制备工艺参数为石墨靶弧流 60 A, V 靶弧流 70 A, 氮气流量 20 mL/min; 样品 C 的制备工艺参数为石墨靶弧流 50 A, V 靶弧流 90 A, 氮气流量 30 mL/min; 样品 D 的制备工艺参数为石墨靶弧流 40 A, V 靶弧流 110 A, 氮气流量 40 mL/min. 其他工艺参数在各组实验中保持不变, 薄膜厚度均在 200 nm 左右.

用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜的表面形貌. 用 D8 Discover 多功能薄膜 X 射线衍射(XRD)仪分析薄膜结构, 采用掠入射方式, 入射角为 1° , 入射 X 射线为 Cu $K\alpha$ 辐射, 波长为 0.154 nm. 用 INVIA 型 Raman 光谱仪对薄膜进行 Raman 光谱分析, 激光波长为 632.8 nm. 用 Tecnai G220 S-Twin 型 TEM 观察薄膜的微观组织. 用 VG ESCALAB MK2 型 XPS 仪测量薄膜成分与化学态, 入射光源为 Al $K\alpha$ 线, 能量为 1486.6 eV. 采用 MTS 公司生产的 Nanoindenter XP 型纳米压痕仪测量薄膜的硬度和弹性模量, 实验所用压头为 Berkovich 型

金刚石压头, 测量方式为连续刚度法, 每个样品测量 9 个矩阵点后取平均值.

3. 实验结果及讨论

3.1. 薄膜表面形貌

图 1 所示为不同工艺参数下制备得到的 4 组 C-N-V 薄膜的表面形貌. 由图 1 可以看出, 在本实验条件下所制备的薄膜表面比较平坦、致密、均匀, 薄膜表面质量较好. 薄膜表面存在一些尺寸不超过 $1 \mu\text{m}$ 的颗粒, 这是由于设备磁过滤不充分引起的. 样品 A 和样品 D 表面颗粒相对数量较多且尺寸较大, 这是由于制备样品 A 时石墨靶弧流较大, 制备样品 D 时 V 靶弧流较大引起的.

3.2. 薄膜成分与化学态

图 2 为 C-N-V 薄膜样品 C 的 XPS 全谱. 从图 2 可以看出, XPS 中存在有 C1s, N1s, V2p 和 O1s 峰. 薄膜中的 O 可能是由于薄膜制备时真空室残存有 O 以及试样暴露在空气中所致. 根据各元素的 XPS 的面积以及各元素的电离截面, 通过计算可得到薄膜中各元素的含量, 图 3 为 4 组 C-N-V 薄膜的成分曲线. 由图 3 可以看出, 随着石墨靶弧流降低, V 靶弧流与氮气流量增加, 薄膜中 C 含量从样品 A 的 74.8% 快速减少到样品 D 的 39.9%, 减少幅度将近一半; 同时 V 含量从 10.9% 增加到 29.3%, N 含量从 14.3% 增加到 30.8%, C 含量的减少伴随着 V 含量和 N 含量的同步增加. 薄膜中各组元的含量随着氮气流量、石墨靶与 V 靶的弧流变化而变化, 且变化幅度较大, 获得了成分在大范围内可以连续调节的 C-N-V 复合薄膜.

图 4 为 4 组 C-N-V 薄膜中 C 和 N 元素的 C1s 和 N1s 谱线及 Gauss 拟合曲线. 在 XPS 中 C1s 和 N1s 的谱线极不对称, 这表明 C1s 和 N1s 的谱线都包含有不同的键态, 成键不单一. 图 4(a) 为不同成分薄膜的 C1s 谱线, 在结合能为 284.6 eV 处的主峰对应于 C—C(N) 键, 在其低结合能端 282.6 eV 处有一个小的肩峰, 该峰对应于 C—V 键, 这说明薄膜中有一小部分 C 与金属 V 成键. 由图 4(a) 可以看出, 样品 A、样品 B 和样品 C 的 C1s 谱线中位于结合能为 282.6 eV 处的肩峰较明显, 随着 N 和 V 含量的增加, 该肩峰逐渐减弱, 在样品 D 中该肩峰几乎

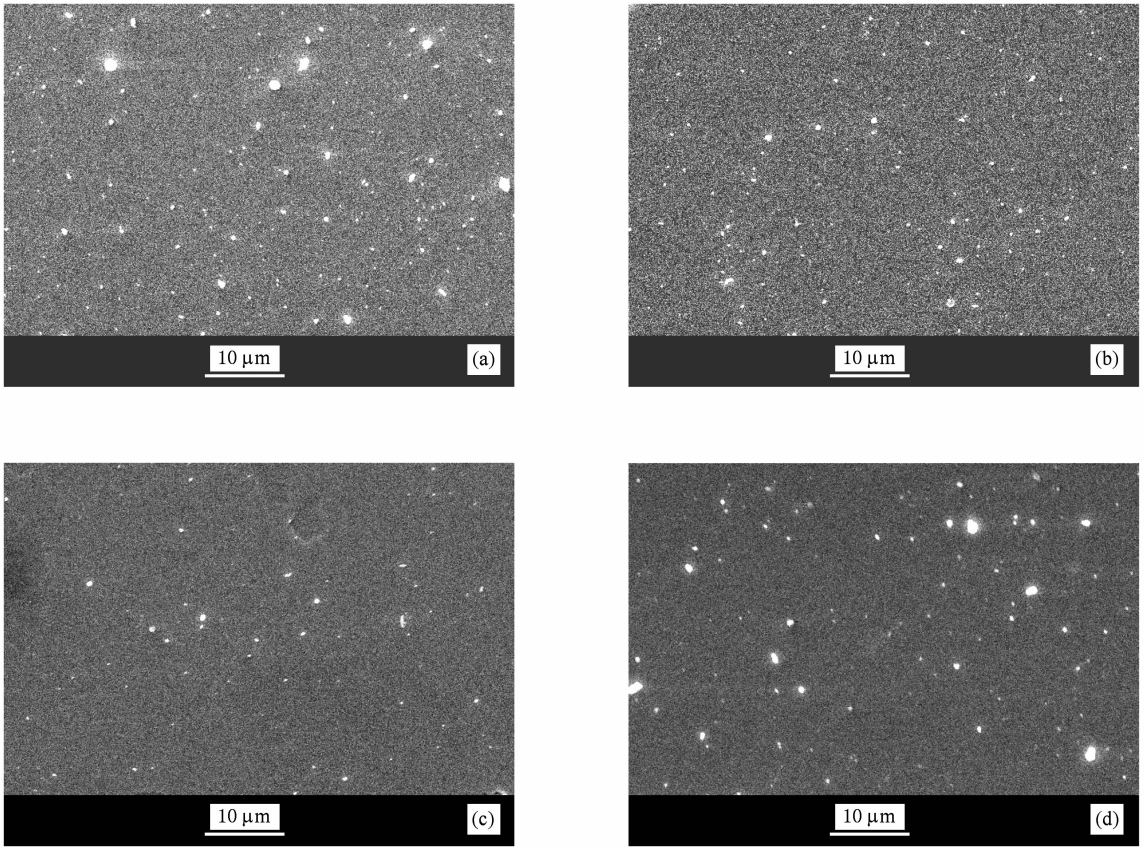


图 1 不同工艺参数下制备得到的 C-N-V 薄膜的表面形貌 (a) 样品 A, (b) 样品 B, (c) 样品 C, (d) 样品 D

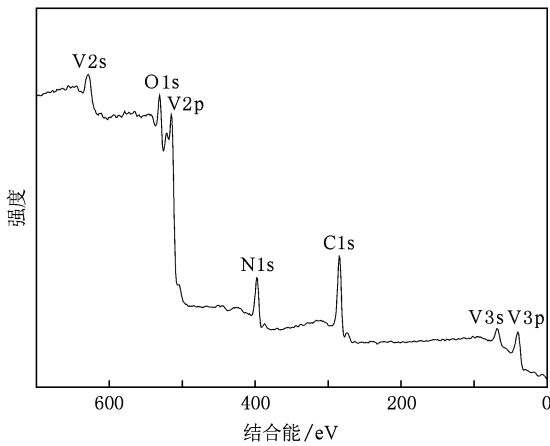


图 2 样品 C 的 XPS 全谱

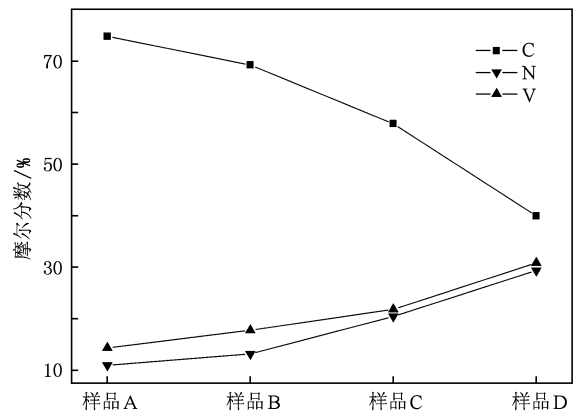


图 3 4 组 C-N-V 薄膜的成分

不可见. 图 4(b) 是薄膜高分辨 N1s 谱线, 谱线由位于 397.3 eV 附近的主峰和 399.9 eV 附近的小峰组成. 主峰与 VN 的结合能 (397.4 eV) 相一致^[17,18], 这表明薄膜中可能有 VN 生成, 这在下面的 XRD 结果中将得到证实. 399.9 eV 附近的小峰对应于 N 与 C 网络的键合^[19], 随着 N 和 V 含量的增加, 该肩峰 的强度逐渐减弱. 这表明随着 N 含量的增加薄膜中

N—V 键增多, 在薄膜中大部分 N 与 V 成键, 小部分 N 与 C 网络相结合形成 DLC. 表 1 列出了 4 组样品的拟合结果.

3.3. 薄膜的 Raman 光谱

图 5 所示为不同工艺参数下制备得到的 4 组 C-N-V 薄膜的 Raman 光谱. 从图 5 可以看出, 4 个样

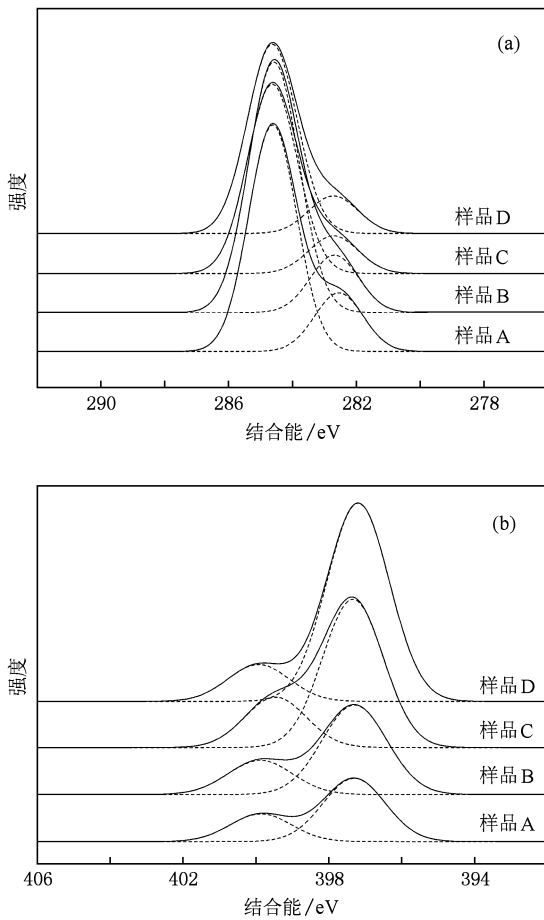


图4 不同工艺参数下制备得到的 C-N-V 薄膜的 C1s 与 N1s 谱 (实线) 及 Gauss 拟合曲线(虚线) (a) C1s, (b) N1s

表1 4组 C-N-V 薄膜的 C1s 谱和 N1s 谱的 Gauss 拟合结果(%)

	C1s		N1s	
	C—C(N)	C—V	N—V	N—C
样品 A	79.3	20.7	69.9	30.1
样品 B	81.9	18.1	72.3	27.7
样品 C	83.4	16.6	74.4	25.6
样品 D	91.6	8.4	84.5	15.5

品的 Raman 光谱均在 $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ 之间有两个峰, 位于 1570 cm^{-1} 附近的 G 峰 (graphite) 和位于 1350 cm^{-1} 附近的 D 峰 (disorder), 这是典型的类金刚石特征峰^[20], 表明本实验所制备的 4 组 C-N-V 薄膜都以 DLC 为基. D 峰不明显或只呈现出一个微弱的肩峰, 表明 DLC 薄膜是一种包含 sp^3 和 sp^2 键结构的膜, 膜的属性主要是由 sp^3 与 sp^2 键的比例所决定. G 峰和 D 峰分别起源于对称性的 E_{2g} 模式与 A_{1g} 模式 (它是 C 无序性的衡量尺度). 一般认为 G 峰对应膜内层片状的 sp^2 团簇结构, 由 sp^2 键的伸长振动造成. G 峰与链状和环状 sp^2 键的 C 原子振动相关,

而 D 峰只与环状 sp^2 的 C 原子振动相关, 因此 D 峰越强则表示环状键合的 sp^2 团簇尺寸越大^[21]. 在 C 含量较高时 (样品 A), 薄膜 Raman 光谱强度较高, 随着 C 含量减少, V 和 N 含量增加, 薄膜中 VN 晶体相含量增加 (下面的 XRD 结果得以证实), 造成薄膜 Raman 光谱强度逐渐减弱. 样品 D 由于 C 含量较少 (V 和 N 含量较高), Raman 谱峰强度已经很弱, 薄膜的类金刚石特征变得不太明显.

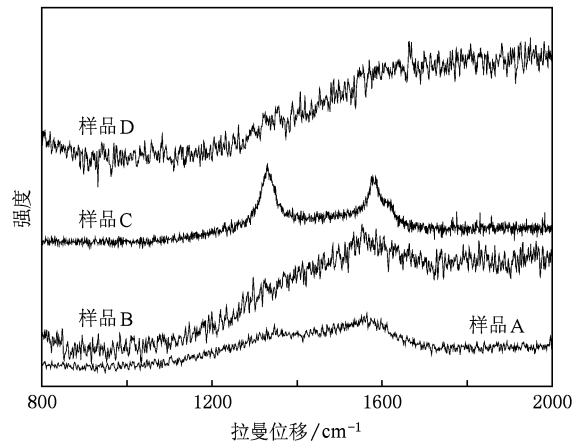


图5 不同工艺参数下制备得到的 C-N-V 薄膜的 Raman 光谱

样品 C 的 G 峰向高频端移动, 峰的形状更接近于石墨峰, 在 1375 cm^{-1} 处的峰强度增加, 表明石墨键的贡献增大. 样品 C 的 Raman 谱在 1331 cm^{-1} 附近存在的峰为金刚石的特征峰, 由图 5 可以看出, 该特征峰明显宽化. Raman 光谱对纳米金刚石的晶粒尺寸比较敏感, 金刚石晶粒尺寸的减小会导致位于 1331 cm^{-1} 处的峰宽化^[22]. 纳米金刚石的晶粒尺寸可以由 Raman 峰的半高宽近似估计, Nemanich^[23] 在计算金刚石薄膜的晶粒尺寸 L (单位为 nm) 时采用了如下的近似式:

$$L \approx 70/w, \quad (1)$$

式中 w 为 Raman 谱的半高宽, 单位为 cm^{-1} . 通过计算得到薄膜中的纳米金刚石晶粒尺寸大约为 2 nm. 这说明在样品 C 中存在纳米金刚石相, 这将会对薄膜性能产生重要影响.

对于本实验所制备的样品 C 复合薄膜, 薄膜中形成纳米金刚石相的机理可做如下解释: 一方面, VN 晶体与金刚石晶体同属于面心立方结构; 另一方面, 两者晶面间距基本相同. 由此可以推断, VN 纳米晶界外围与非晶碳基接触界面的点阵匹配可能诱发了纳米金刚石相的形成. 此外, 薄膜中适当的内应力也可能是促进纳米金刚石相形成的一个

因素.

3.4. 薄膜的 XRD 谱

图 6 为不同工艺参数下制备得到的 C-N-V 薄膜的 GIXRD 谱. 从图 6 可明显发现, 各组薄膜中的 VN 晶体相的信息都有不同程度的表现, 说明我们制备的薄膜在 DLC 非晶的基体上还有 VN 晶体相的存在. 位于 37.6° , 43.7° 和 63.6° 附近的峰分别为 VN(111), VN(200) 和 VN(220) 峰, 其中样品 A 衍射峰较弱不易发现. 随着 V 和 N 含量的增加, VN(111) 衍射峰强度增加, 同时半峰宽先变宽后变窄, 样品 C 具有最大半峰宽. 这说明随着 V 和 N 含量的增加, 薄膜中的 VN 晶体相含量也相应增加, 且薄膜中 VN 晶粒尺寸先减小后增大, 样品 C 具有最小的晶粒尺寸. 用 Debye-Scherrer 公式近似计算晶粒尺寸, 计算结果表明薄膜晶粒尺寸在 5—10 nm 之间, 这与电弧离子镀制备薄膜属于非平衡沉积过程, 沉积速率较高且沉积温度低, 薄膜形核率较高, 晶粒来不及长大有关.

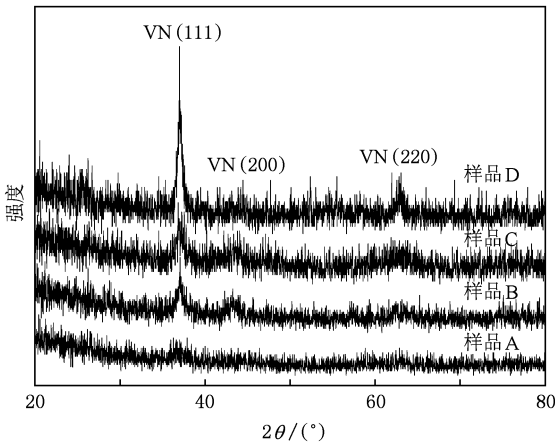


图 6 不同工艺参数下制备得到的 C-N-V 薄膜的 GIXRD 谱

当刚开始增加 V 靶弧流和氮气流量时, V 和 N 的等离子体密度增大, 薄膜中的 V 含量增多, V 原子可以成为薄膜中 VN 晶体的形核核心, 促进 VN 晶体的生长, 形成 VN 晶粒. 增加 V 靶弧流时, 单位时间内沉积到基体表面的 V 原子数量增加, 使得 VN 晶粒来不及长大, 同时 DLC 非晶基体对晶粒长大也有抑制作用, 所以最初随着 V 靶弧流和氮气流量的增加, VN 晶粒尺寸减小. 当进一步增大 V 靶弧流时, 真空室内金属 V 的等离子体密度进一步增大, 对基片的轰击作用增强, 提高了基体的温度, 促进晶粒长大.

3.5. 薄膜的 TEM 像

图 7 所示为样品 C 的横截面 TEM 像. 图 7(a) 为相应的高分辨像, 在 DLC 非晶基体上可以看到尺寸在 5—8 nm 之间的晶体相, 与 XRD 结果相一致. 纳米尺度的晶体相有不同的取向与点阵间距. 图 7(b) 为薄膜的选区电子衍射图. 三个相对较强的衍射环的晶面间距分别为 0.237, 0.208 和 0.146 nm, 分别对应于面心立方的 VN 晶体的 (111), (200) 和 (220) 晶面.

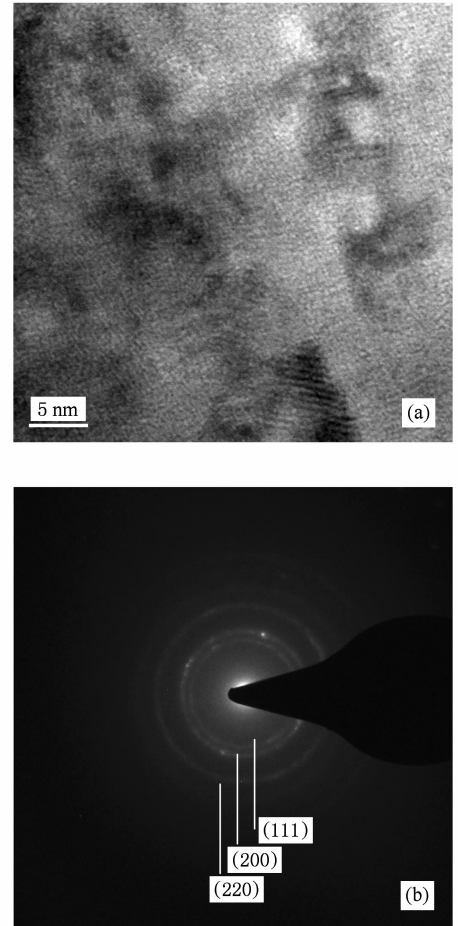


图 7 薄膜的 TEM 像 (a) 高分辨明场像, (b) 选区电子衍射图

3.6. 薄膜的硬度和弹性模量

图 8 为不同工艺参数下制备得到的 4 组 C-N-V 薄膜的硬度和弹性模量. 随着 V 和 N 含量的增加, 薄膜的硬度和弹性模量先增加后下降. 在 V 含量为 21.8%, N 含量为 20.4% 时, 薄膜的硬度和弹性模量具有最大值, 分别为 36.8 和 569.7 GPa, 高于相同条件下制备的 DLC 薄膜的硬度 (27.9 GPa) 和弹性

模量(363.5 GPa),且分别增加了31.9%和56.7%,增加幅度较大.这说明在DLC薄膜中同时掺杂大原子半径金属V和小原子半径非金属N对DLC薄膜改性效果明显,不仅降低了薄膜内应力(相同条件下沉积的DLC薄膜由于内应力较大放置一段时间出现崩膜),而且提高了热稳定性(在500℃下空气中退火30 min后,DLC薄膜已经石墨化,硬度低于1.0 GPa,而C-N-V薄膜的硬度还可保持在30 GPa左右).

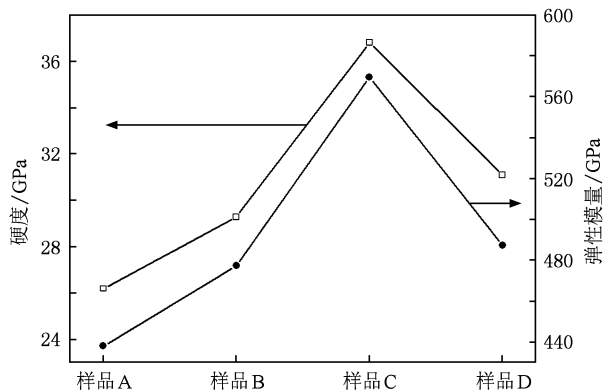


图8 不同工艺参数下制备得到的C-N-V薄膜的硬度和弹性模量

从本文Raman光谱,XRD和TEM结果可以看出,本实验所制备的C-N-V薄膜为在DLC非晶基体上匹配有VN晶体相的复合薄膜.Veprek^[24]认为,在纳米晶粒尺寸小于10 nm时位错增殖源不能开动,非晶基体相对于位错具有镜向排斥力,可阻止位错的迁移.另一方面,非晶基体可以较好地容纳随机取向的晶粒错配.对于本实验所制备的C-N-V复合薄膜,VN晶体被DLC非晶基体分隔开,有助于纳米裂纹的偏转与终止.VN晶粒不仅阻止了位错滑移,而且阻碍了晶界迁移,从而提高了薄膜的硬度^[25].DLC非晶基体中均匀分散的硬质VN晶粒对降低薄膜内应力、提高DLC硬度、增强膜基结合力,提高热

稳定性都有明显效果.不过这种纳米复合结构的获得取决于很多因素,如成分设计和制备工艺等.

在本文工作中影响薄膜硬度的因素主要有两个.首先是薄膜中VN晶体相的相对含量.在薄膜中C含量较高,V和N含量较低时,薄膜中VN晶体相较少,薄膜主要呈DLC非晶特征,起不到复合薄膜的强化作用,所以硬度不高.随着V和N含量的增加,薄膜中VN含量增加,形成了在DLC非晶基体上镶嵌有VN晶体相的复合材料,使得薄膜的硬度和弹性模量增大.当VN含量过高时(样品D),薄膜性能逐渐接近VN薄膜的性能,偏离了复合薄膜的最佳性能.同时,当V和N含量较高时,薄膜中较多的N也会使得DLC基体中 sp^2 键含量增加、 sp^3 键含量减少,导致薄膜的硬度和弹性模量下降.此外,薄膜中存在有纳米金刚石相则是造成样品C的硬度高于其他三组薄膜的另外一个重要原因.

4. 结 论

用脉冲偏压电弧离子镀技术制备了一系列C-N-V复合薄膜.Raman光谱、XRD和TEM结果表明,本实验所制备的C-N-V薄膜为在DLC非晶基体上匹配有VN晶体相的复合薄膜,其组织结构随成分而不同.

薄膜的硬度和弹性模量与薄膜的成分和结构密切相关.随着V和N含量的增加,薄膜的硬度和弹性模量先增加后下降,在N含量为20.4%,V含量为21.8%时薄膜的硬度和弹性模量具有最大值,分别为36.8和569.7 GPa.

V和N含量的改变会改变薄膜的相结构以及非晶基体相与VN晶体相的相对含量,此外还会诱发薄膜中形成纳米金刚石相,从而对薄膜性能产生较大影响.

[1] Hainsworth S V, Uhure N J 2007 *Int. Mater. Rev.* **52** 153
 [2] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Eng. R* **37** 129
 [3] 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 洸、陈建敏、周惠娣、刘惠文 2005 物理学报 **54** 1885]
 [4] Ju J H, Xia Y B, Zhang W L, Wang L J, Shi W M, Huang Z M, Li Z F, Zheng G Z, Tang D Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2310 (in Chinese) [居建华、夏义本、张伟丽、王林军、史为民、

黄志明、李志锋、郑国珍、汤定元 2000 物理学报 **49** 2310]
 [5] Tan M L, Zhu J Q, Han J C, Gao W, Liu A P, Han X 2008 *Mater. Res. Bull.* **43** 453
 [6] Zhao D C, Ren N, Ma Z J, Qiu J W, Xiao G J, Wu S H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1935 (in Chinese) [赵栋才、任 妮、马占吉、邱家稳、肖更竭、武生虎 2008 物理学报 **57** 1935]
 [7] Singh V, Jiang J C, Meletis E I 2005 *Thin Solid Films* **489** 150
 [8] Ma G J, Liu X L, Zhang H F, Wu H C, Peng L P, Jiang Y L

- 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2377 (in Chinese) [马国佳、刘喜亮、张华芳、武洪臣、彭丽平、蒋艳莉 2007 物理学报 **56** 2377]
- [9] Zhang Z Y, Lu X C, Luo J B, Shao T M, Qing T, Zhang C H 2006 *Chin. Phys.* **15** 2697
- [10] Inkin V N, Kirpilenko G G, Dementjev A A, Maslakov K I 2000 *Diam. Relat. Mater.* **9** 715
- [11] Byon E, Kim J K, Rha J J, Kwon S C, Mu Z X, Liu C, Li G Q 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 6670
- [12] Chen C C, Hong F C N 2005 *Appl. Surf. Sci.* **242** 261
- [13] Veprek S, Reiprich S 1995 *Thin Solid Films* **268** 64
- [14] Musil J 2000 *Surf. Coat. Technol.* **125** 322
- [15] Pal S K, Jiang J C, Meletis E I 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 7917
- [16] Xu P, Li J J, Wang Q, Wang Z L, Gu C Z, Cui Z 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 014312
- [17] Glaser A, Surnev S, Netzer F P, Fateh N, Fontalvo G A, Mitterer C 2007 *Surf. Sci.* **601** 1153
- [18] Zhao Z W, Liu Y, Cao H, Ye J W, Gao S J, Tu M J 2008 *J. Alloys Compd.* **464** 75
- [19] Delpeux S, Beguin F, Benoit R, Erre R, Manolova N, Rashkov I 1998 *Eur. Polym. J.* **34** 905
- [20] Yang W B, Fan S H, Zhang G L, Ma P N, Zhang S Z, Du J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4944 (in Chinese) [杨武保、范松华、张谷令、马培宁、张守忠、杜健 2005 物理学报 **54** 4944]
- [21] Ferrari A C 2002 *Diam. Relat. Mater.* **11** 1053
- [22] Xu F, Zuo D W, Lu W Z, Zhang H Y, Wang M 2008 *Acta Metall. Sin.* **44** 74 (in Chinese) [徐锋、左敦稳、卢文壮、张海余、王珉 2008 金属学报 **44** 74]
- [23] Nemanich R J 1991 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **21** 535
- [24] Veprek S 1999 *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 2401
- [25] Tay B K, Cheng Y H, Ding X Z, Lau S P, Shi X, You G F, Sheeja D 2001 *Diam. Relat. Mater.* **10** 1082

Composition, microstructure and properties of C-N-V films prepared by pulsed bias arc ion plating*

Li Hong-Kai Lin Guo-Qiang[†] Dong Chuang

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116085, China)

(Received 7 September 2009; revised manuscript received 11 January 2010)

Abstract

High quality C-N-V films with different compositions were prepared on cemented carbide substrate using pulsed bias arc ion plating. The surface morphology, composition, microstructure and properties of C-N-V films were investigated by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectra, grazing incident X-ray diffraction, and nano-indentation, respectively. The results show that the deposited films were nanocomposite films with VN nanocrystalline phase imbedded within diamond-like carbon(DLC) amorphous matrix. The hardness and elastic modulus, which are closely related to the composition and structure of the film, first increase and then decrease with increasing V and N contents and have the highest values of 36.8 and 569.7 GPa exceeding that of pure DLC film prepared under the same condition when nitrogen content is 20.4% and vanadium content is 21.8%. The variation of V and N contents has significant influence on the phase structure, relative concentration of VN crystalline phase and DLC amorphous phase, and induces the formation of nano-diamond phase, hence has great effect on the properties of the films.

Keywords: C-N-V films, diamond-like carbon films, nanocomposite film, arc ion plating

PACC: 8115J, 6855, 6116D

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z521).

[†] Corresponding author. E-mail: gqilin@dlut.edu.cn