# 物理学报 Acta Physica Sinica



# 脉冲偏压电弧离子镀 Cr-O 薄膜结构及光学性能研究

刘海永 张敏 林国强 韩克昌 张林

Structure and optical property of Cr-O films deposited by pulsed bias arc ion plating

Liu Hai-Yong Zhang Min Lin Guo-Qiang Han Ke-Chang Zhang Lin

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 138104 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.138104 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.138104 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I13

## 您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

## 平面环形谐振腔微光学陀螺结构设计与优化

Design and optimization of integrated micro optical gyroscope based on a planar ring resonator 物理学报.2015, 64(10): 107802 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107802

激光二极管抽运氦气冷却钕玻璃叠片激光放大器热致波前畸变和应力双折射的数值模拟和实验研究 Theoretical and experimental investigations on wavefront distortion and thermal-stress induced birefringence in a laser diode pumped helium gas-cooled multislab Nd:glass laser amplifier 物理学报.2015, 64(8): 087801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087801

锥形光纤激发盘腔光学模式互易性研究

Optical model raciprocity of disk resonator excitated by tapered fiber 物理学报.2014, 63(22): 227802 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227802

基于表面等离子激元的超薄金属减色滤波器的研究 Ultrathin metallic subtractive color filters based on surface plasmon primitives 物理学报.2014, 63(20): 207801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207801

横磁模式下二维非磁化等离子体光子晶体的线缺陷特性研究

Defect mode properties of two-dimensional unmagnetized plasma photonic crystals with line-defect under transverse magnetic mode

物理学报.2011, 60(2): 025215 http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.025215

# 脉冲偏压电弧离子镀Cr-O薄膜结构及 光学性能研究\*

刘海永1) 张敏2) 林国强1)† 韩克昌1) 张林1)

(大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室,大连 116024)
 2)(辽宁师范大学物理与电子技术学院,大连 116029)
 (2014年10月14日收到;2015年2月10日收到修改稿)

采用脉冲偏压电弧离子镀技术在单晶硅基片及石英玻璃上制备了一系列均匀透明的Cr-O薄膜.用场发射扫描电子显微镜、X射线衍射仪、X射线光电子谱、纳米压痕仪、紫外可见光分光光度计等方法对薄膜的表面形貌、膜厚、相结构、成分、元素的化学价态、硬度和光学性能等进行表征,主要研究了偏压幅值对薄膜结构和性能的影响.结果表明,施加偏压可使薄膜的沉积质量明显提高,其相结构由非晶态转变为晶体态,并随着偏压幅值的增加,由Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相向CrO相转变;薄膜的硬度先增大后减小,当偏压为-300V时,硬度达到最大值24.4 GPa;薄膜具有良好的透光率,最高可达72%;当偏压为-200V时,薄膜的最大光学带隙为1.88 eV.

关键词: Cr-O 薄膜, 电弧离子镀, 相结构, 光学性能 PACS: 81.15.Jj, 68.55.Nq, 52.77.-j, 78.20.-e

# 1引言

金属铬为过渡族元素,可形成一系列氧化物,如CrO<sub>3</sub>,CrO<sub>2</sub>,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,CrO 等<sup>[1]</sup>.铬的氧化物由于具有良好的机械性能、耐蚀性能、高温稳定性能等,近年来备受关注.其中Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相类似的刚玉结构,因其具有极好的化学稳定性和抗高温氧化性,以及高的硬度和低的摩擦系数等特点<sup>[2]</sup>,被广泛应用于防腐涂层、微电子器件阻挡层和磨损器件的保护层等,纪爱玲等<sup>[3]</sup>在不锈钢基体上沉积出的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜硬度最高可达36 GPa.另外由于铬的氧化物有高的太阳能吸收性能与低热发射率,也适合于用来制作太阳能吸收涂层<sup>[4]</sup>.

目前, 铬的氧化物薄膜制备方法主要有磁控溅射、化学气相沉积、脉冲激光沉积、等离子体喷涂和溶胶凝胶法等<sup>[5]</sup>. 电弧离子镀 (arc ion plating, AIP)因具有离化率高、沉积速率快、膜层致密和膜

#### **DOI:** 10.7498/aps.64.138104

基结合力强等优点,已广泛应用于机械行业的刀具 表面沉积TiN,CrN等<sup>[6]</sup>硬质薄膜生产中.但传统 的电弧离子镀由于采用恒定不变的直流偏压会带 来微弧击穿问题,使得在绝缘基片上的薄膜沉积过 程不稳定且难以持续,以及还存在固有的大颗粒污 染问题,一般认为不适宜用于制备氧化铬等精细介 电功能薄膜.脉冲偏压电弧离子镀 (pulsed bias arc ion plating, PBAIP) 是近年发展起来的离子镀新 技术之一,由于将直流偏压改变为了脉冲偏压,会 大大降低微弧击穿敏感度和降低大颗粒污染程度, 因此使电弧离子镀用于在绝缘基片上制备介质功 能薄膜成为可能<sup>[7]</sup>.

本文采用脉冲偏压电弧离子镀技术在(111)单 晶硅和石英玻璃基底上沉积 Cr-O 薄膜,通过合理 匹配工艺参数控制微弧击穿问题,并在保持其他工 艺参数不变的情况下,仅改变偏压幅值来制备一系 列铬的氧化物薄膜,重点探讨脉冲偏压对薄膜结 构、力学性能与光学性能的影响.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 51271047, 51101080)资助的课题.

<sup>†</sup>通信作者. E-mail: gqlin@dlut.edu.cn

<sup>© 2015</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

# 2 实验设备及方法

薄膜制备在自行研制的 MM Lab-Arc II 型增 强磁过滤的脉冲偏压电弧离子镀膜设备上进行,设 备结构如图1所示.在真空腔室两侧平行相对安装 有两个带有增强磁过滤系统的电弧等离子体源,在 两个弧源靶座上各安装有一个 Φ60 × 50 mm 的纯 金属铬靶材,在真空腔室的中间位置设有旋转样品 台,旋转台圆心到靶材端面距离为 600 mm,为了控 制温度在真空室器璧处安装有加热管,并在旋转样 品台下方中心支撑杆处安装有热电偶.薄膜制备时 先将基片放置于样品台上,然后经抽空系统获得真 空,充入工作气体,再蒸发金属铬弧源获得金属等 离子体,同时充入氧气,在样品台上施加偏压,则在 基片上可获得所需要的 Cr-O 薄膜.

用来沉积薄膜的基片试样为(111)单晶硅和 JGS1光学石英玻璃片.其中石英玻璃基片专门用 于测定薄膜的光学性能.先将基片置于超声清洗 机中清洗干燥,然后平铺放置于样品台上.将镀前 背底真空抽至5.0×10<sup>-3</sup> Pa,为了进一步去除基片 表面的吸附物和污渍, 充入氩气到分压为1.8 Pa, 再在样品台上施加偏压幅值 × 频率 × 占空比为 700 V × 40 kHz × 40%的脉冲偏压引发辉光等离 子体进行氩离子溅射清洗, 时间为10 min. 此后通 过加热管将基片温度加热到200°C并保持稳定, 然 后引发铬靶电弧并通入氧气进行薄膜沉积, 沉积参 数如表1所示. 其中仅从0 V—500 V范围改变6组 偏压幅值, 而保持弧流、气压、沉积时间、温度和氧 气流量等其他参数不变, 以主要研究偏压幅值对薄 膜组织结构和性能的影响.



图 1 脉冲偏压电弧离子镀设备结构示意图 Fig. 1. Schematic diagram of pulsed bias arc ion plat-

表 1 电弧离子镀 Cr-O 薄膜的沉积参数 Table 1. Deposition parameters of Cr-O films deposited by arc ion plating.								
脉冲偏压	_ 弧流/A	<b></b> 与压/Pa	沉积时间/min	温度/℃	氧气流量/scet			
	J/M D/U/ 11	( <u>)</u> ]	0.0.0/0.10.0/ 11111		+( ()IL ± / 5003			

ing's device.

		圡	弧流/A	气压/Pa	沉积时间/min	温度/℃	氧气流量/sccm		
ттын	偏压/V	占空比/%	脉冲频率/kHz	J M ()[[] ] I	( <u>)</u> ]/10	0000001037037		T THE BOOM	
а	-0	20	40	90	0.6	40	200	80	
b	-100	20	40	90	0.6	40	200	80	
с	-200	20	40	90	0.6	40	200	80	
d	-300	20	40	90	0.6	40	200	80	
е	-400	20	40	90	0.6	40	200	80	
f	-500	20	40	90	0.6	40	200	80	

用 Zeiss Supra55(VP)场发射型扫描电子显 微镜 (SEM)观察薄膜表面形貌及测定薄膜厚度. 用 D8 Focus型X射线衍射仪 (GIXRD, Cu K $\alpha$ ,  $\theta = 0.5^{\circ}$ )的掠入射方式测定样品XRD图谱并分 析晶体结构.用AXIS ULTRA<sup>DLD</sup>型X射线光电 子谱 (XPS, Al  $K\alpha$ )测定样品光电子谱并进行成分 标定及元素化学价态分析.用Hysitron-950型纳米 压痕仪测定薄膜硬度.由OceanUSB-2000型紫外 -可见光分光光度计测量薄膜的紫外-可见光透射光 谱(以空白JGS1光学石英玻璃片做参比样品),采 用包络线法对薄膜透射光谱进行拟合,并计算得薄 膜的光学带隙.

## 3 实验结果与讨论

#### 3.1 薄膜厚度及表面形貌

图2为c号样品(偏压为-200 V)薄膜的横截 面SEM图.由图可见薄膜的质量基本反映了电弧 离子镀技术的特点,所得薄膜致密而且平整,与基体(硅片)结合很好.从薄膜截面图可以直接读取薄膜厚度,该样品的膜厚在400 nm左右.由于本6组实验仅改变了脉冲偏压幅值而其他参数均不变,因此总体上各组实验薄膜的厚度差别不大,均在400 nm左右.

图3为部分不同偏压下沉积薄膜的表面形貌. 从图3 a(0 V, 无偏压)中看出薄膜表面存在一些 大颗粒和因大颗粒脱落造成的孔洞,这主要是由 于无偏压条件下离子无加速能量造成的.而图3 c(-200 V), 3f(-500 V)则显示薄膜表面均匀光滑 平整,大颗粒缺陷尺寸和数量都很小,这是因施加 偏压提高了离子能量会产生明显的离子轰击效应, 一方面提高薄膜致密性,另一方面有助于净化大颗 粒<sup>[8]</sup>,能够明显提高薄膜沉积质量.



#### 图 2 薄膜样品 c 的截面形貌

Fig. 2. Cross section morphology of the film (c).



图 3 不同偏压下薄膜的表面形貌

Fig. 3. Surface morphologies of the films deposited at different bias voltages.

#### 3.2 薄膜相结构

图4是6组薄膜样品的GIXRD图谱.图中一 个明显的特点是当未加偏压时(样品a,0V), 谱线 中没有明显的衍射峰出现,说明此时薄膜结构为 非晶的无定型态;而当有偏压时,薄膜中出现晶体 相衍射峰信息,并且随偏压幅值不同,晶体相产物 也有所变化:偏压幅值为100 V时,薄膜中有明显 的沿Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(104), (116) 面生长的晶体相, 而且还 同时存在沿Cr(200)面生长的立方晶体相,这与文 献[2,9]报道的相同. 当偏压幅值为200 V时以上 时, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶体与金属态Cr的衍射峰消失, 出现新 的面心立方 CrO (311), (440) 衍射峰, 并随偏压增 加其峰强也逐渐增强. 分析认为无偏压时薄膜沉 积的入射粒子得不到电场加速,还不足以提供用来 形成薄膜晶化的粒子能量;而有偏压但偏压幅值较 低时,入射粒子能量也较低,在表面上扩散迁移比 较困难,薄膜的择优取向得不到发展;而后随脉冲 偏压幅值的增大,高能离子碰撞和能量交换概率增 多, 粒子活性提高, 在基体表面迁移能力增强, 薄膜 则可沿表面能较高的晶面生长<sup>9</sup>.



图 4 不同偏压下沉积的 Cr-O 薄膜的 XRD 图谱 Fig. 4. XRD patterns of Cr-O films deposited at different bias voltages.

### 3.3 薄膜成分与化学价态

用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析法测得的各 组薄膜成分如表 2 所示.为了排除薄膜表面吸附氧 带来的影响,在进行测量前采用氩离子束对薄膜进 行了表层刻蚀.依据表 2 可计算出 6 组薄膜的成分 中 O/Cr 含量原子比在 1.07—1.30 之间.

表 2 采用 XPS 测定的薄膜成分 Table 2. Composition of the films by XPS.

样品	а	b	с	d	е	f
O(at. %, 200 s)	52.69	51.80	53.17	52.22	56.45	53.75
Cr(at. %, 200 s)	47.31	48.20	46.83	47.78	43.55	46.25
O/Cr	1.11	1.07	1.14	1.09	1.30	1.16

图 5 为对 b 与 f 样品 Cr 2p 谱峰进行分峰 拟合 后所得图谱,可得 Cr 2p<sup>3/2</sup> 分峰结合能为 574.18 eV,575.81 eV,577.31 eV,580.95 eV,分别对应 Cr 的不同价态:即金属态 Cr(Cr<sup>0</sup>) 及化合态 Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>.这与文献 [10—12] 报道的 Cr 2p<sup>3/2</sup> 不 同价态对应结合能相一致.由于薄膜中仅含 Cr, O两种元素且薄膜 XRD 图谱所显示的相结构,可 得薄膜主要含有 Cr,CrO,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,CrO<sub>3</sub>组分.对 比 b 与 f 样品 Cr 2p 谱峰分峰 拟合谱图,b 样品中的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量最高,这与 XRD 图谱中得到 b 样品有 明显 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相对应;f 样品中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,CrO<sub>3</sub>,Cr 含量 减少,CrO 含量相对增加,这与 XRD 谱图中f 样品 出现明显的 CrO 相对应.



图 5 Cr-O 薄膜 b 与 f 的 XPS Cr 2p 峰分峰拟合谱图 Fig. 5. XPS peak separation fitting spectra of Cr 2p of Cr-O films (b, f).

#### 3.4 薄膜纳米硬度

图 6 为 由 纳 米 压 痕 仪 并 采 用 Oliver-Pharr 法<sup>[13]</sup> 测得薄膜样品 c 的纳米硬度随压入深度的 连续变化曲线.测量时采取多点测量方式取平均 值以提高精度.为了避免基体对薄膜本征硬度的 影响,在硬度测量曲线上只读取压入深度为20%膜 厚处的硬度值作为薄膜硬度.对于本组实验样品 而言,因厚度在400 nm 左右,所以读取压入深度为 80 nm 左右的硬度值作为薄膜硬度.依此方法从 图 6 中得到样品 c 薄膜的纳米硬度为23 GPa 左右.



图 6 (网刊彩色) 测得 Cr-O 薄膜样品 c 的硬度位移曲线 Fig. 6. (color online) Hardness-Displacement curve of Cr-O films (c).

图7为6组薄膜样品随偏压幅值变化的纳米 硬度图,可见除了无偏压的试样a硬度较低为19.0 GPa左右外,其余样品的硬度均在22.0—24.4 GPa 之间,其中最高硬度值出现在偏压为-300 V时,表 现出较好的力学性能指标.这是因为当偏压为0 V 时,离子能量仅来自于弧靶蒸发时获得的原始能 量,而由于本实验靶材蒸发端面距离基片台较远 (600 mm),致使离子到达基片时的沉积能量降低迅 速,最终获得的薄膜只能是非晶的无定型态(对照 XRD结果),而且表面缺陷较多,所以硬度相对较 低;而其他组试样离子能量在偏压的作用下得到补 充和加速,因此获得的薄膜是晶体态并且薄膜质量 较好,其强度达到了氧化铬块体材料的水平.



图 7 不同偏压下沉积 Cr-O 薄膜硬度

Fig. 7. Hardness of the Cr-O films deposited at different bias voltages.

#### 3.5 薄膜光学性能

图 8 为薄膜样品的紫外-可见光透射光谱,测量波长范围为220—1000 nm.由图可以看出随着光波波长的增大,薄膜透光率呈现先增加后平稳趋势.样品a,d,e,f均在光波长为600 nm左右达到峰值,其透光率超过70%,具有良好的透光性;稍微不同的是样品c在光波长为720 nm处达到峰值,其透光率超过72%,同样具有良好的透光性,样品b表现为随光波长增加其透光率增加缓慢,但其最大透光率仅为54%.根据此前的XRD及XPS结果分析可知,这可能与样品b中存在较多的金属态铬有关.由图看出,薄膜的吸收截止边也随着偏压的增大先红移再蓝移.



图 8 不同偏压下沉积 Cr-O 薄膜的紫外 -可见光透射光谱 Fig. 8. UV-vis transmittance spectras of the Cr-O films deposited at different bias voltages.

薄膜的禁带宽度是一个决定光学性能的重要 参数,由光吸收法测定的禁带宽度被称为光学带 隙.采用包络线法对薄膜透射光谱进行拟合,由吸 收系数的物理描述,可计算得到薄膜的近似光学带 隙 *E*g.

铬的氧化物属于间接能隙半导体材料, 当入射 光子能量  $h\nu \ge E_g$ 时, 由 Tauc 公式<sup>[14]</sup> 推导可知, 吸收边附近的光学吸收系数满足两式:

$$\alpha = A(h\nu - E_{\rm g})^2,\tag{1}$$

$$\alpha = \ln(1/T)/d,\tag{2}$$

式中, A为常数; h为Planck 常数, N·m·s;  $\nu$ 为光子 频率, s<sup>-1</sup>;  $E_g$ 为薄膜光学带隙, eV; T为薄膜的光 谱透光率, %; d为薄膜厚度, m. 根据关系式(1), (2) 作 ( $\alpha$ )<sup>1/2</sup>- $h\nu$ 图, 如图 9 所示, 再由直线拟合实 验数值, 其外延线与横坐标轴相交处的读数值即为 薄膜的光学带隙  $E_g$ . 表3为由此种方法所得6组薄膜样品的光学带隙,可见还是样品b的数值较低,这也是因为其相结构中存在较多的金属态铬所致;此外样品a由于无偏压薄膜质量不佳,致使带隙值也低于其他组样品;其余样品因薄膜质量较好,带隙值均在1.45以上,并且当偏压为-200 V时光学带隙*E*g取得最大值,为1.88 eV.



图 9 不同偏压下沉积 Cr-O 薄膜的  $(\alpha)^{1/2}$ - $h\nu$  关系曲线 Fig. 9.  $(\alpha)^{1/2}$ - $h\nu$  curves of the Cr-O films deposited at different bias voltages.

表 3 Cr-O 薄膜光学禁带宽度的计算值 Table 3. Calculation values of the optical band gap for Cr-O films.

样品	а	b	с	d	е	F
$E_{\rm g}/{\rm eV}$	1.17	0.591	1.88	1.68	1.45	1.59

# 4 结 论

1) 采用脉冲偏压电弧离子镀技术, 仅改变偏压 幅值, 在单晶硅和石英玻璃基片上制备出6组均匀 透明的Cr-O薄膜, 薄膜厚度在400 nm 左右.

2) 施加偏压使 Cr-O 薄膜沉积质量明显提高, 同时使薄膜相结构由非晶态向晶体相转变,并且随 着偏压幅值的增加,晶体相也由 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相向 CrO 相转变;薄膜的硬度随着偏压先增大后减小,并在 偏压 – 300 V时达到最大,为24.4 GPa.

3) Cr-O薄膜的透光性良好,其透射率随着测量波长的增大先增加后平稳,最高透光率可达 72%;当偏压为-200 V时,薄膜的光学带隙最大, 为1.88 eV.

#### 参考文献

Khojier K, Savaloni H, Ashkabusi Z, Dehnavi NZ 2013 Appl. Surf. Sci. 284 489

- [2] Wang T G, Liu Y, Sina H, Shi C, Iyengar S, Melin S, Kim K H 2013 Surf. Coat. Tech. 228 140
- [3] Ji A L, Wang W, Song G H, Wang A Y, Sun C, Wen L S 2003 Acta Metall. Sin. 09 979 (in Chinese) [纪爱 玲, 汪伟, 宋贵宏, 汪爱英, 孙超, 闻立时 2003 金属学报 09 979]
- [4] Wang B W, Shen H 2005 Acta Energi. Sin. 01 56 (in Chinese) [汪保卫, 沈辉 2005 太阳能学报 01 56]
- [5] Yang W, Chen K, Zheng S X, Guo S J 1999 Laser J.
  06 14 (in Chinese) [羊旺, 陈凯, 郑顺镟, 郭斯淦 1999 激光 杂志 06 14]
- [6] Zhang L, Ma G J, Lin G Q, Ma H, Han K C 2014 Chin. Phys. B 23 620
- [7] Zhang M, Lin G Q, Dong C, Wen L S 2007 Acta Phys. Sin. 56 7300 (in Chinese) [张敏, 林国强, 董闯, 闻立时 2007 物理学报 56 7300]

- [8] Lin G Q, Zhao Y H, Guo H M, Wang D Z, Dong C 2004 J. Vac. Sci. Technol. A 22 1218
- [9] Wang T G, Jeong D, Kim S H, Wang Q, Shin D W, Melin S, Iyengar S, Kim K H 2012 Surf. Coat. Tech. 206 2629
- [10] Liu B, Nakatani H, Terano M 2002 J. Mol. Catal. A: Chem. 184 387
- [11] Maurice V, Cadot S, Marcus P 2000 Surf. Sci. 458 195
- [12] Benito N, Díaz D, Vergara L, Galindo R E, Sánchez O, Palacio C 2011 Surf. Coat. Tech. 206 1484
- [13] Oliver W C, Pharr G M 1992 J. Mater. Res. 7 1564
- [14] Zeng L G, Liu F M, Zhong W W, Ding P, Cai L G, Zhou C C 2011 Acta Phys. Sin. 60 038203 (in Chinese) [曾乐贵, 刘发民, 钟文武, 丁芃, 蔡鲁刚, 周船仓 2011 物理学报 60 038203]

# Structure and optical property of Cr-O films deposited by pulsed bias arc ion plating<sup>\*</sup>

Liu Hai-Yong<sup>1)</sup> Zhang  $Min^{2)}$  Lin Guo-Qiang<sup>1)†</sup> Han Ke-Chang<sup>1)</sup> Zhang  $Lin^{1)}$ 

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

2) (Liaoning Normal University, School of Physics and Electronic Technology, Dalian 116029, China)

(Received 14 October 2014; revised manuscript received 10 February 2015)

#### Abstract

A series of uniform and transparent Cr-O films were synthesized on the silicon and quartz glass substrates at different bias voltages by pulsed bias arc ion plating. Effects of bias voltage on surface morphology, phase structure, composition, chemical valence states, hardness and optical property of the films were investigated by field emission scanning electron microscopy, grazing incident X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, nanoindentation and ultraviolet-visible spectrophotometer, respectively. Results indicate that the bias voltage can improve the quality of the films significantly and plays an important role in the film properties. Macroparticles and holes are observed on the surface of the films if without application of bias voltage, while the films prepared with bias voltage are uniform and smooth. The crystalline phase of the film is of amorphous structure if without bias voltage. While the bias voltage applies and increases from -100V to -500 V, the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase appears and changes into CrO phase. The crystal plane (104), (116) of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase and (200) of the Cr phase are observed in the film at the bias voltage of -100 V. When the bias voltage is above -200 V, the crystal planes (311) and (400) of the CrO phase can be observed. In order to further obtain the structure information, a detailed XPS study is performed. Chromium in the films shows different valence states, namely metallic  $Cr, Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  and  $Cr^{6+}$ . Thereby, the main components of the polycrystalline films are  $Cr_2O_3$  and CrO phases, meanwhile, and the films also contain a small amount of  $CrO_3$  and metal Cr phases. The films under different bias voltage show good mechanical properties and the hardness of all the films is above 19 GPa. With the increase of bias voltage the hardness first increases and then decreases, reaching a maximum value of 24.4 GPa at the bias voltage of -300 V. The films show good optical transmittance and its highest value can be up to 72%. As the bias voltage rises, it is observed first the red shift and then blue shift of the absorption edge. And the optical band gap reaches the maximum value of 1.88 eV when the bias voltage is -200 V. Therefore, Cr-O functional films can be synthesized by pulsed bias arc ion plating and the phase structure and properties can be effectively adjusted.

 Keywords:
 Cr-O films, arc ion plating, phase structure, optical property

 PACS:
 81.15.Jj, 68.55.Nq, 52.77.-j, 78.20.-e
 DOI: 10.7498/aps.64.138104

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51271047, 51101080).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: gqlin@dlut.edu.cn