

基底表面纳米织构对非晶四面体碳膜结构和摩擦特性的影响研究

安书董 王晓燕 陈仙 王炎武 王晓波 赵玉清

Effect of ion-beam surface modification technology on the variation of surface texture

An Shu-Dong Wang Xiao-Yan Chen Xian Wang Yan-Wu Wang Xiao-Bo ZhaoYu-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 036801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.036801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.036801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米 FePt 颗粒: MgO 多层复合薄膜的外延生长、微观结构与磁性研究

Epitaxial growth micro-structure and magnetic studies of FePt nanoparticles: MgO multi-layer composite thin films

物理学报.2014, 63(16): 166801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.166801>

高速率沉积磁控溅射技术制备 Ge 点的退火生长研究

Study on the annealing growth of Ge dots at high deposition rate by using magnetron sputtering technique

物理学报.2014, 63(15): 156802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.156802>

硅油基底上受限金属薄膜自组装褶皱的原子力显微镜研究

Atomic force microscopy studies on self-organized wrinkles in constrained metallic films deposited on silicone oil substrates

物理学报.2014, 63(11): 116801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.116801>

氢气引入对宽光谱 Mg 和 Ga 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜的特性影响

Influence of H₂ introduction on wide-spectrum Mg and Ga co-doped ZnO transparent conductive thin films

物理学报.2014, 63(3): 036801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.036801>

包含硅量子点的富硅 SiN_x 薄膜结构与发光特性

Photoluminescences and structure performances of Si-rich silicon nitride thin films containing Si quantum dots

物理学报.2013, 62(12): 126801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.126801>

基底表面纳米织构对非晶四面体碳膜结构和摩擦特性的影响研究*

安书董[†] 王晓燕 陈仙 王炎武 王晓波 赵玉清

(西安交通大学电子与信息工程学院, 电子物理与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

(2014年5月30日收到; 2014年9月11日收到修改稿)

本文利用离子束表面改性技术对基底表面进行不同时间的轰击, 形成不同规则的纳米织构, 对不同织构的变化规律进行了研究, 同时, 利用磁过滤真空阴极电弧技术, 在具有不同纳米织构的各基底上沉积相同时间的四面体非晶碳薄膜. 采用原子力显微镜对各基底的织构进行形貌分析, 结果表明, 高能粒子束的轰击对基底表面形貌有较大的影响, 根据离子束轰击时间的不同, 可以在基底表面形成各种不同规则的纳米织构, 轰击 15 min 后发现基底表面形成点阵纳米织构, 之后随着时间的增加, 基本维持点阵结构. 通过 X 射线光电子能谱仪和摩擦磨损试验机对沉积在具有不同织构的基底上的 ta-C 薄膜进行测试, 研究表明, 基底表面纳米织构的非晶层结构引起薄膜内部 sp^3 键的含量降低, 释放了薄膜的内应力, 同时发现基底表面纳米织构将 ta-C 薄膜磨损时间从不足 10 min 提高到约 70 min, 有效提高了薄膜的耐磨性.

关键词: 四面体非晶碳, 离子束改性技术, 表面织构, X 射线光电子能谱

PACS: 68.55.-a, 62.20.Qp, 68.37.Ps

DOI: 10.7498/aps.64.036801

1 引言

四面体非晶碳(tetrahedral amorphous carbon, ta-C)膜具有极高的硬度、优异的抗磨损特性, 以及良好的电学特性和热稳定性、生物相容性, 可以用于机械、医疗和航天航空等领域^[1-5], 随着它的进一步推广和应用, 必将产生巨大的经济效益. 作为一种新型功能材料, ta-C 薄膜已经成为研究热点问题.

近年来, 通过对 ta-C 薄膜已经展开的各种研究发现, ta-C 薄膜的特性受制备环境的影响很大^[6]. Sheeja 等研究了不同偏压下 ta-C 薄膜的摩擦特性^[7], MacKenzie 等通过热阻模型分析了沉积率对薄膜的影响, 发现随着薄膜厚度增大, 沉积速率降低, 抑制 ta-C 薄膜中 sp^3 键的形成^[8], Weissmantel 等研究了沉积在不同基底上的 ta-C 薄膜的摩擦学特性也有较大不同^[9].

目前, 利用高能离子束对 ta-C 薄膜进行轰击来提高薄膜特性的研究也已经很多^[10,11], 然而, 如果对薄膜沉积的基底表面进行离子束轰击, 可以在其表面形成不同的织构, 而这些不同形貌的基底织构对 ta-C 薄膜特性影响的研究还较少.

本文利用离子束表面改性技术对基底进行不同时间的轰击, 形成不同的织构, 探索离子束改性后基底表面织构的变化规律. 同时, 在不同织构的基底上沉积相同时间的 ta-C 薄膜, 研究基底织构对 ta-C 薄膜结构、摩擦学特性的影响. 研究结果对进一步提高膜基结合力、优化镀膜工艺具有重要的指导价值. 同时, 对实现 ta-C 薄膜产业化具有重要意义.

2 实验

为了保证基底表面的光滑, 样片选用未掺杂的单晶硅单面抛光片, 这并不影响研究的普遍性. 在

* 陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项(批准号: 2009ZDKG-29)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: springasd@126.com

离子束表面改性轰击技术中,通常选用高能氩离子或氮离子对表面进行轰击,本实验采用高能氩离子进行轰击,是因为相比氮原子而言,氩原子属于惰性原子,在轰击过程中不会与基底原子结合形成掺杂,易于调控。

在对硅基底进行轰击前,先使用丙酮和无水乙醇对硅片进行超声清洗,各15 min,在氮气中烘干后放入真空室,待真空室气压为 2×10^{-3} Pa时,开始对基底进行轰击,离子源采用自制的冷阴极离子源,气体为高纯氩气,控制气体流量为15 sccm,离子源放电电压700 V,放电电流500 mA,引出束流强度为1200 eV,束流大小为50 mA,样品分为不轰击,垂直轰击5 min, 10 min, 15 min, 20 min五种情况,其编号分别为1, 2, 3, 4, 5。

对样品进行处理完后等待真空抽至 10^{-4} Pa以下,对硅基底施加200 V偏压,利用磁过滤多弧技术,弧约束线圈恒压9 V,磁过滤线圈电流恒定7 A,基底偏压200 V,占空比1:1,使阴极石墨靶在超高真空条件下电弧放电,起弧后电压约25V,放电电流90 A,产生碳等离子体,从而沉积致密的碳。控制温度在室温环境下,分别在1—5号样品上沉积10 min的ta-C薄膜,沉积速率为30 nm/min,膜厚约300 nm。为了保证沉积薄膜的一致性,开启样品转台,转速3 r/min。因按照此工艺制备出的薄膜

sp³键含量一般超过70%,因此可证实为ta-C薄膜。

采用Dimension 3100 SPM接触式原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)观测样品表面形貌,并测试表面粗糙度,测试面积为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 。利用岛津KRATOS AXIS ULTRA DLD型高性能成像X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)来分析样品沉积ta-C薄膜后的内部结构和碳原子成键情况。摩擦学特性可以利用WTM-2E型摩擦磨损试验仪进行测试,仪器为球-盘式,对偶摩擦材料为直径4 mm的GCr15钢球,测试载荷为2 N,旋转半径为4 mm,样品台转速800 r/min,摩擦系数上限设为0.4,当薄膜失效时,摩擦系数发生突变,测试停止。

3 实验结果与讨论

3.1 基底表面形貌的变化规律

利用AFM对1—5号实验样品进行测试,所呈现的表面形貌如图1所示。由图1看出,未经轰击的单晶硅抛光面原本十分平坦,经过Ar离子轰击后,表面形貌发生了明显变化。随着轰击时间从0 min增加到20 min,硅片表面从平整逐渐变得粗糙起伏,表面粗糙度均方根值(root mean square, RMS)从0.205 nm增大到0.490 nm,当氩离子轰击

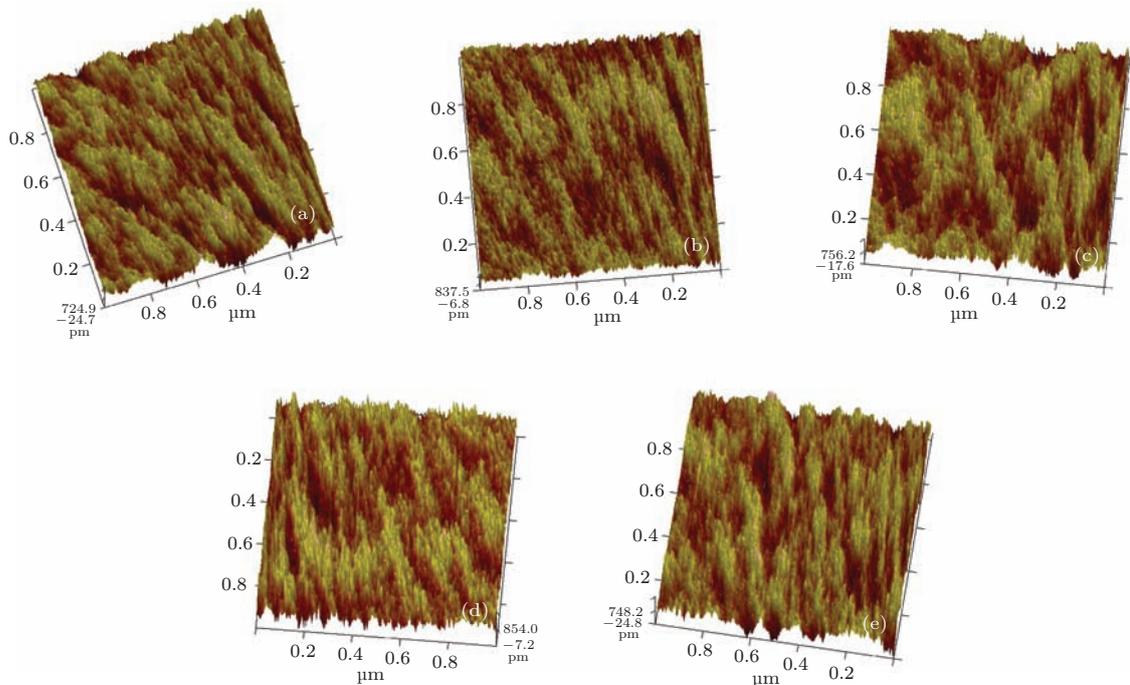


图1 (网刊彩色)离子束改性硅片原子力显微镜表面形貌图 (a)未改性硅片, RMS=0.205 nm; (b)离子束改性5 min, RMS=0.241 nm; (c)离子束改性10 min, RMS=0.392 nm; (d)离子束改性15 min, RMS=0.416 nm; (e)离子束改性20 min, RMS=0.490 nm

时间达到 15 min 后, 硅片表面逐渐形成了点阵纳米结构(图 1(d)). 而后随轰击时间的继续增加, 基底表面基本维持点阵纳米结构, 表面粗糙度变化不大.

形成上述结构的主要原因分析如下:

根据离子束表面处理中对轰击离子能量的论述^[12], 当氩离子能量为 1200 eV 时, 仍然不能使氩离子注入进薄膜内部较深的区域, 仅仅作用于薄膜的表面与亚表面. 因此, 当 Ar 离子入射到硅片内部后, 通过与硅原子核或者核外电子碰撞, 将自身能量传递给靶材料原子, 最终停留在靶材料内部. 一些硅原子获得能量后会离开原来位置, 在运动过程中继续与其他硅原子发生碰撞, 引发一系列的级联反应.

当表面附近某些硅原子获得了指向靶面的动量以及足以克服表面束缚能的能量, 它们将离开靶材料, 从而成为被溅射出去的原子并在硅片表面形成刻蚀. 当轰击时间较短时, 轰击硅片的 Ar 离子总量较少, 与硅原子发生的碰撞行为有限, 因此溅射出的基底原子数量不多, 表面刻蚀现象不明显. 随着轰击时间的增加, 与硅原子发生的碰撞的 Ar 离子数量增多, 更多的硅原子获得逃逸的能量. 同时

更多 Ar 离子的撞击使基底上局部温度升高, 这也加速了硅原子的溅射, 因此硅片表面变得粗糙^[13].

3.2 基底表面纳米结构对 ta-C 薄膜结构的影响

对处理后的 1—5 号样品均沉积 10 min ta-C 薄膜, XPS C 1s 芯能级谱图可以用来检测薄膜中 sp^3 键的含量, 从而分析不同基底结构对薄膜结构的影响. 利用 XPSPEAK 软件对各样品的 C1s 的 XPS 光谱进行分峰拟合, 如图 2 所示. 使用三个高斯峰对测试曲线进行拟合, 分别为对应 sp^3 结构的 285.1 eV 峰, 对应 sp^2 结构的 284.2 eV 峰, 和对应碳氧键的 286.4 eV 谱峰^[14]. 由图中可以看出, 在未经过离子束改性的硅片上沉积的 ta-C 薄膜中, sp^3 键含量很高(见图 2(a)). 而在经过离子束改性的硅片上沉积 ta-C 薄膜, 随着轰击改性时间从 0 min 增加到 15 min, sp^3 键含量明显减小, sp^2 键含量逐渐增加, 见图 2(b), (c). 在纳米点阵结构基底上沉积的 ta-C 薄膜, sp^3 键含量最低, 当轰击时间继续增加时, ta-C 薄膜 sp^3 键含量不再下降, 基本保持不变, 见图 2(d), (e).

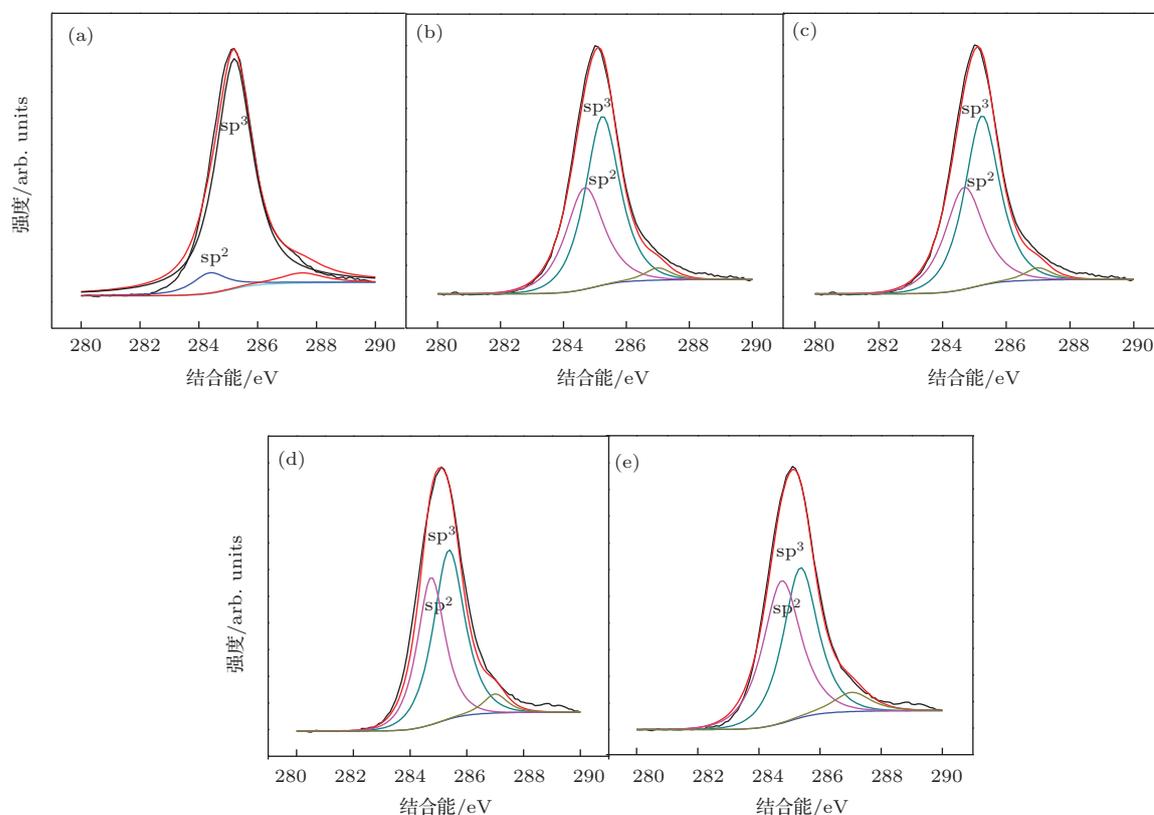


图 2 (网刊彩色) 不同基底形貌上 ta-C 薄膜 C 1s 芯能级谱图 (a) 未处理硅片 + 10 min ta-C; (b) 轰击 5 min 硅片 + 10 min ta-C; (c) 轰击 10 min 硅片 + 10 min ta-C; (d) 具有点阵纳米结构的硅片 + 10 min ta-C; (e) 轰击 20 min 硅片 + 10 min ta-C

这是因为硅片在离子束改性形成纳米织构的过程,实际上是氩离子和硅原子的力学作用过程.在离子轰击过程中,氩离子进入到硅片基底内部,为了克服穿透势能阈值而消耗了自己的能量.硅原子受到Ar离子的撞击而离开了原来的晶格位置,从而形成了晶格缺陷.由于硅原子级联碰撞现象的存在,晶格缺陷会成倍出现.对于在常温下的刻蚀工艺,硅原子不能通过高温获得足够能量来克服迁移势垒,因此硅片晶格结构无法得到恢复.大量Ar离子的轰击使得缺陷逐渐积累,最终形成了厚度约为2 nm的非晶结构层^[15].这直接导致了碳硅界面层的无定形化.在ta-C薄膜沉积初期,当具有一定能量的碳离子到达界面层后,由于界面层非晶结构的存在,使得表面出现了粘滞作用^[16],这一作用阻碍了碳离子进入到亚表面层中,根据浅注入模型原理^[17],薄膜内部不能形成较高的内应力,因此无法形成sp³结构,碳离子更多的在界面层表面形成sp²结构.随着离子束改性时间增加,表面粘滞作用也越明显,sp³结构的形成更加困难.由于ta-C薄膜高含量sp³键必须依靠内部较高的应力来维持,因此这一现象反映出薄膜内应力的降低.ta-C薄膜内应力的下降提高了薄膜的韧性,膜层间的剥离减少,因此附着力得到提高.

3.3 基底表面纳米织构对ta-C薄膜摩擦学特性的影响

使用摩擦磨损试验机测试沉积ta-C薄膜后各样品的摩擦学特性.如图3所示,当摩擦系数突然增大时测试结束,判定薄膜脱落失效.根据磨损时间可以推断出薄膜耐磨特性优劣程度.从图中可以看出,对于未处理的硅片,即没有形成纳米织构的基底,其表面沉积的ta-C薄膜磨损时间较短,不到10 min,薄膜很快失效.而2—5号样品随着基底受氩离子轰击时间的增加,其上沉积薄膜的磨损时间逐渐延长,摩擦系数较1号样品有所减小.4号样品采用具有点阵纳米织构的硅片作为基底,其表面沉积的ta-C薄膜摩擦特性大为改善,平均摩擦系数仅为0.09左右,薄膜的耐磨时间明显延长(接近80 min),显示薄膜的耐磨性能增强.5号样品,即受Ar离子轰击20 min的硅片上沉积的ta-C薄膜耐磨性能较1号样品也有了很大改善,摩擦系数和4号样品相近,波动也比较平缓,耐磨时间比4号样品稍短.

通过对比不同基底形貌上相同沉积时间ta-C

薄膜的摩擦特性,我们可以看出硅片表面的纳米织构明显提高了ta-C薄膜的耐磨性能.

针对ta-C薄膜摩擦特性的提升,可以从薄膜内部微结构和表面形貌两方面进行解释.

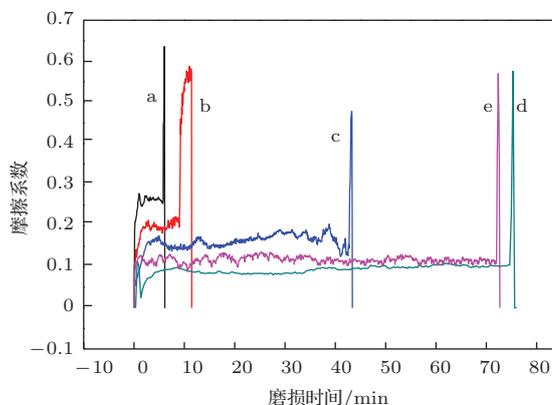


图3 (网刊彩色)不同基底形貌上相同厚度ta-C薄膜摩擦磨损测试曲线 (a)未处理硅片+10 min ta-C; (b)轰击5 min硅片+10 min ta-C; (c)轰击10 min硅片+10 min ta-C; (d)具有点阵纳米织构的硅片+10 min ta-C; (e)轰击20 min硅片+10 min ta-C

根据3.2有关薄膜微结构的分析结果显示,离子束轰击改性可以降低ta-C薄膜内部sp³键的含量,同时增加sp²键.因此,有效释放了ta-C薄膜高的内应力,提高薄膜对基底的附着力^[18,19],从而大大延长其磨损时间.与此同时,由于ta-C薄膜在摩擦过程中产生摩擦热,在接触界面上形成了类石墨结构的转移膜层,薄膜表面的石墨化将会起到自润滑的作用^[20,21],降低薄膜的摩擦系数.由于sp³键含量的减少,硬度降低,sp²键逐渐增加,因此自润滑作用逐渐增强,摩擦系数也有所降低.

另一方面,从表面形貌的角度进行解释.首先,根据3.1实验的结论,由于受高能氩离子的轰击,在硅基底表面将会产生纳米织构,这些纳米织构使硅表面变得粗糙.根据薄膜生长的岛状生长模式^[22],沉积的ta-C薄膜在生长时,将会产生峰谷高度差,并在薄膜表面会产生一定数量的微坑和突起,使得ta-C薄膜表面粗糙度增加,其表面形貌和RMS值如图4所示.

在摩擦磨损实验中,由于薄膜表面大量纳米级的突起存在,实际的接触面积减少,从而使摩擦副之间的粘滞力减小,这在一定程度上降低了薄膜的磨损.同时,表面的微坑可以存储钢球和ta-C薄膜摩擦过程中产生的大量磨损微粒^[23,24],降低了磨损微粒对薄膜表面的破坏,减少表面犁沟的形成,延长薄膜的摩擦寿命.

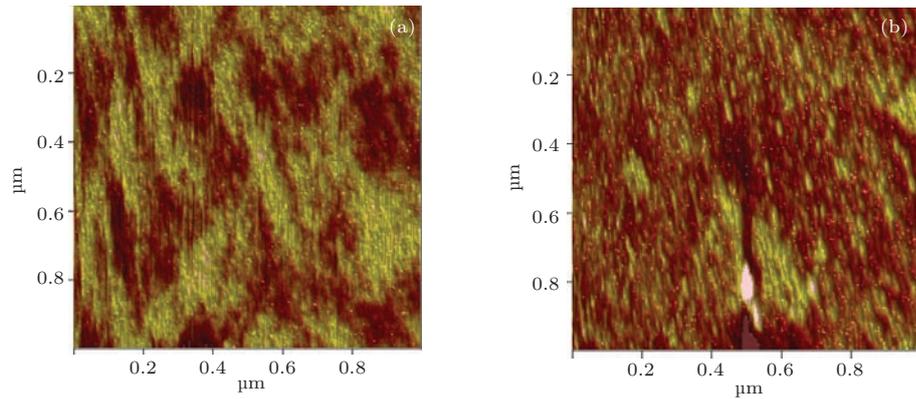


图4 (网刊彩色) 薄膜沉积前后基底表面的形貌及粗糙度 (a) 薄膜沉积前 RMS=0.220 nm; (b) 沉积在离子束改性后基底上的 ta-C 薄膜 RMS=0.472 nm

4 结 论

本文利用离子束表面改性技术, 在硅基底上形成各种形貌不同的结构的规律, 并在这些不同规则结构的基底上沉积相同时间的 ta-C 薄膜, 研究了基底表面结构对沉积 ta-C 薄膜结构、摩擦学特性的影响. 结果表明:

1) 高能离子束轰击基底改性后, 对基底表面的结构有较大的影响, 并随着轰击时间不同, 在基底表面呈现出不同形貌的结构. 随着离子束轰击时间的增加, 基底表面形貌发生明显变化, 表面粗糙度由原来的 0.166 nm 增大到 0.490 nm. 当离子束轰击 15 min 后发现基底表面形成点阵纳米结构, 之后随着时间的增加, 基本维持点阵结构.

2) 在具有不同结构的单晶硅基底上沉积相同时间的 ta-C 薄膜, 通过对薄膜结构以及摩擦特性的测试得出, 基底表面纳米结构的非晶层结构引起薄膜内部 sp³ 键的含量的降低, 大大降低了薄膜的内应力, 同时使薄膜的耐磨损时间从 10 min 有效提高到 70 min 左右.

研究结果对于离子束表面清洗和刻蚀等其他离子束表面处理工艺具有参考价值; 同时对进一步提高 ta-C 薄膜附着力、改善摩擦学特性提供了实验指导, 对实现 ta-C 薄膜的产业化有重要意义.

参考文献

- [1] Lifshitz Y, Kasi S R, Rabalais J W 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1290
- [2] Siegal M P, Tallant D R, Provencio P N, Overmyer D L, Simpson R L, Martinez-Miranda L J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3052
- [3] Zhu J Q, Wang J H, Meng S H, Han J C, Zhang L S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1150 (in Chinese) [朱嘉琦, 王景贺, 孟松鹤, 韩杰才, 张连升 2004 物理学报 **53** 1150]
- [4] McKenzie D R 1996 *Rep. Prog. Phys.* **59** 1611
- [5] Han L, Yang L, Yang L M C, Wang Y W, Zhao Y Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046802 (in Chinese) [韩亮, 杨立, 杨拉毛草, 王炎武, 赵玉清 2011 物理学报 **60** 046802]
- [6] Andersson J, Erck R A, Erdemir A 2003 *Wear* **254** 1070
- [7] Sheeja D, Tay B K, Lau S P, Shi X 2001 *Wear* **249** 433
- [8] Yin Y, McKenzie D R 1996 *Thin Solid Films* **280** 95
- [9] Weissmantel S, Reisse G, Rost D 2004 *Surf. Coat. Tech.* **188** 268
- [10] Han L, Chen X, Wang Y W, Wang X Y, Wang X Y, Zhao Y Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 066804 (in Chinese) [韩亮, 陈仙, 杨立, 王炎武, 王晓艳, 赵玉清 2011 物理学报 **60** 066804]
- [11] Jones M I, McColl I R, Grant D M, Parker K G, Parker T L 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 457
- [12] Tay B K, Shi X, Liu E J, Tan H S, Cheah L K 1999 *Thin Solid Films*. **346** 15
- [13] Han L, Liu D L, Chen X, Yang L, Zhao Y Q 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 4794
- [14] Gago R, Vazquez L, Cuerno R, Varela M, Ballesteros C, Albella J M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3316
- [15] Ziegler J F 1999 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1249
- [16] Robertson J 1993 *Diamond. Relat. Mater.* **2** 984
- [17] Harris S J, Weiner A M, Meng W J 1997 *Wear* **211** 208
- [18] Komvopoulos K 2003 *J. Adhes. Sci. Technol.* **17** 477
- [19] Suh N P, Mosleh M, Howard P S 1994 *Wear* **175** 151
- [20] Li H X, Ji L, Wu Y X, Zhou H D, Chen J M, Wang Y J, Liu X H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 016101
- [21] Lu X C, Luo J B, Zhang Z Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 3790
- [22] Zhang Z Y, Lu X C, Luo J B, Shao T M, Qing T, Zhang C H 2006 *Chin. Phys.* **15** 2697
- [23] Mckenzie D R, Mullar D, Pailthorpe B. A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 773
- [24] Forouhi A, Bloomer I 1986 *Phys. Rev. B* **34** 7018

Effect of ion-beam surface modification technology on the variation of surface texture*

An Shu-Dong[†] Wang Xiao-Yan Chen Xian
Wang Yan-Wu Wang Xiao-Bo ZhaoYu-Qing

(Key Laboratory for Physical Electronics and Devices of Ministry of Education, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 30 May 2014; revised manuscript received 11 September 2014)

Abstract

Ion-beam surface bombardment modification technology is successfully used to manufacture different kinds of nano-textures on the surface of silicon substrate. Relationship between the morphology and arrangement patterns of nano-textures and the bombarding parameters is studied. Results show that the ion-beam bombardment has a significant impact on surface morphology. Different kinds of textures on silicon substrate can be formed according to the variation of bombardment time. The nanodot array texture is observed on the surface of silicon substrate when the duration of argon ion-beam bombardment is 15 minutes. Simultaneously, the tetrahedral amorphous carbon film is deposited on the silicon substrates that have different kinds of nano-texture. The microstructure of ta-C film deposited on unprocessed and nano-textured silicon substrate is analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. Results indicate that the content of sp^3 bonds decreases with increasing bombardment time, and thereafter keeps a steady value. The ta-C films deposited on the nanodot-textured substrate shows the lowest sp^3 fraction. It is also observed by friction and wear test that the wear time is enhanced from 10 to 70 min. The tribological properties is highly improved when the coating is deposited on the nano-textured substrate.

Keywords: tetrahedral amorphous carbon film, ion beam surface modification technology, surface texture, X-ray photoelectron spectroscopy

PACS: 68.55.-a, 62.20.Qp, 68.37.Ps

DOI: 10.7498/aps.64.036801

* Project supported by the Key Program of "13115" Science and Technology Originality Innovation Project of Shaanxi Province, China (Grant No. 2009ZDKG-29).

[†] Corresponding author. E-mail: springasd@126.com