

氩离子轰击对四面体非晶碳膜内应力 和摩擦系数影响的研究*

韩亮^{1)†} 宁涛²⁾ 刘德连¹⁾ 何亮¹⁾

1) (西安电子科技大学技术物理学院, 西安 710071)

2) (中国人民解放军总后勤部建筑工程研究所, 西安 710032)

(2011年11月27日收到; 2012年2月27日收到修改稿)

利用磁过滤真空阴极电弧技术制备了 sp^3 键大于 80% 的四面体非晶碳 (ta-C) 薄膜, 通过冷阴极离子源产生 keV 能量的氩离子轰击 ta-C 薄膜, 研究了氩离子轰击能量对 ta-C 薄膜结构, 内应力以及耐磨性的影响. 通过 X 射线光电子能谱和原子力显微镜研究了氩离子轰击对薄膜结构与表面形貌的改性, 研究表明, 氩离子轰击诱导了 ta-C 薄膜中 sp^3 键向 sp^2 键的转化, 并且随着氩离子轰击能量的增大, 薄膜中 sp^2 键的含量逐渐增多, 薄膜内应力随着氩离子轰击能量的增大逐渐减小. 氩离子轰击对薄膜的表面形貌有较大影响, 在薄膜表面形成刻蚀坑, 并且改变了薄膜的表面粗糙度, 随着氩离子轰击能量的增大, 薄膜的表面粗糙度也会逐渐增大. 通过摩擦磨损仪的测试结果, 氩离子轰击对薄膜的初始摩擦系数影响较大, 但是对薄膜的稳定摩擦系数影响较小, 经过氩离子轰击前后的 ta-C 薄膜的摩擦系数为 0.1 左右, 并且具有优异的耐磨性.

关键词: 氩离子轰击, X 射线光电子能谱, 内应力, 摩擦系数

PACS: 68.55.-a

1 引言

四面体非晶碳 (ta-C) 膜具有超高硬度, 高弹性模量, 以及低的摩擦系数等优异性能, 因此它作为耐磨保护涂层在机械和航空航天等领域的运动部件中具有广阔的应用前景^[1-3]. 利用磁过滤阴极电弧技术制备的 ta-C 膜具有接近天然金刚石的显微硬度, 但由于它的非晶结构使得在沉积过程中会产生较高的内应力, 这不仅限制了 ta-C 薄膜的厚度, 而且膜层容易起皮、脆裂, 这是使 ta-C 薄膜在实际应用中受到限制的最突出的问题^[4-6]. 为了解决这一问题, 在 ta-C 薄膜沉积完成后, 进行热退火, 这种方法可以减小薄膜的内应力^[7], 但是对基底材料的耐热性要求相当高, 缺乏实际可操作性. 另外, 通过在 ta-C 薄膜中掺杂金属元素^[8-10] 和氮^[11,12] 等

非金属元素来降低薄膜的内应力, 由于通过掺杂原子的浓度或者能量来调节薄膜的内应力, 这使得工艺的稳定性和可控性都较差, 因为掺杂原子浓度不仅与沉积气压有关, 而且也和空间放电电流, 电压, 等离子体密度等许多因素有关; 另外, 也有文献报道^[13,14] ta-C 薄膜中添加异质元素, 会使薄膜变得粗糙, 这对于涂层的干摩擦应用也十分不利.

本文采用氩离子束对 ta-C 薄膜进行轰击混合, 与氮离子束轰击^[15] 相比, 更加适用于实际工业生产中薄膜的改性作业. 氩原子与氮离子不同, 它是惰性原子, 因此不会在薄膜改性过程中与碳原子结合形成掺杂, 因此离子轰击能量成为薄膜改性的直接因素, 更加易于通过电参数实施精细地调控, 达到改变薄膜的结构及其特性的目的. 本文采用具有 keV 量级的氩离子轰击 ta-C 薄膜, 研究氩离子轰击对 ta-C 薄膜结构, 应力以及摩擦系数影响

* 中央高校基本科研业务费专项资金和国家自然科学基金 (批准号: 61106062) 资助的课题.

† E-mail: hlsdy@163.com

的研究. 研究表明, 氩离子轰击可以有效地减小 ta-C 薄膜的内应力, 同时依然具有较优异的耐磨性. 说明氩离子轰击对 ta-C 薄膜产生了积极的材料表面改性作用, 这对于 ta-C 薄膜作为耐磨保护层在实际应用中具有重要的意义.

2 实验部分

利用磁过滤阴极电弧技术制备高质量的 ta-C 薄膜. 室温条件下, 单面抛光的单晶硅片通过酒精和丙酮进行超声清洗, 然后将单晶硅片风干后送入真空室, 进行 ta-C 薄膜的沉积, 沉积薄膜的厚度为 150 nm. 待真空抽至 10^{-4} Pa 时, 石墨靶电弧放电, 引弧电流为 80 A. 沉积 ta-C 薄膜时, 基片施加脉冲直流负偏压为 200 V.

ta-C 薄膜制备完成后, 将氩气通入冷阴潘宁极离子源, 放电产生的氩离子被用来轰击 ta-C 薄膜. 氩离子轰击过程中, 氩气流量为 20 sccm, 放电电流维持在 20mA, 调节引出的氩离子能量从 1000 eV 到 2200 eV, 轰击时间为 2 min. 氩离子轰击前后的 ta-C 薄膜的结构和组分利用 X 射线光电子能谱仪 (k-Alpha, ThermoVG, UK) 进行分析. 原子力显微镜 (agilent5500, USA) 被用来观察轰击前后的 ta-C 薄膜的表面形貌, 观察区域 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$. 通过表面轮廓仪 (Tencor, USA) 测薄膜曲率半径, 利用 stoney 公式可得出薄膜的内应力^[16]. 球盘磨损试验 (WTM-2E, 兰州化物所) 被用来测试薄膜摩擦系数和检验薄膜的耐磨性.

3 实验结果与讨论

3.1 氩离子轰击对 ta-C 薄膜表面形貌的影响

原子力显微镜 (AFM) 被用来观察氩离子轰击前后的 ta-C 薄膜的表面形貌, 观察区域为 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$, 如图 1 所示. 从图 1 中可以看出, 未经过氩离子轰击的 ta-C 薄膜的表面十分光滑平整, 薄膜的表面粗糙度为 0.23 nm. 当 ta-C 薄膜被能量为 1000 eV 的氩离子轰击后, 表面出现微小的刻蚀坑, 同时表面粗糙度也随之增大为 0.37 nm. 继续增大氩离子的轰击能量至 2200 eV, 薄膜表面的刻蚀坑的数量和面积都会显著增加, 这是由于轰击能量的增大, 薄膜溅射现象很严重, 表面被严重刻蚀, 表

面粗糙度也增大至 0.65 nm.

3.2 氩离子轰击对 ta-C 薄膜结构和内应力的影响

XPS C1s 谱^[17] 可以用来定量的检测氩离子轰击前后的 ta-C 薄膜中的 sp^3 键的含量^[18,19]. 各样品的 XPS C1s 谱通过 XPS 光谱的分峰拟合^[20], 如图 2 所示. C1s 谱通常被分解为三个峰, 其中结合能位于 284.2 eV 和 285.1 eV 的两个峰分别对应为碳的 sp^2 键结构 (C-C) 和碳的 sp^3 键结构 (C=C), 另外的一个位于 287.0 eV 结合能处的峰表征 CO 键. 通过计算各个峰的积分面积比, 可以得到薄膜各成分的定量结果. 薄膜 sp^3 键含量随 Ar 离子轰击能量的变化关系如图 3 所示, 氩离子轰击前的 ta-C 薄膜具有最高的 sp^3 键含量, 大约为 82%; 随着氩离子能量从 1000 eV 增加到 2200 eV, 薄膜中的 sp^3 键含量显著下降, 从 51%减小到 26%. 这是由于氩离子虽然具有较高的能量 (~ 2000 eV), 但是这样的能量仍然不能使氩离子被注入进薄膜内部较深的区域, 仅仅是在薄膜的表面与亚表面造成破坏, 最直接的效果就是在 ta-C 薄膜的表面形成了大量的刻蚀坑. 当氩离子轰击 ta-C 薄膜时, 氩离子的能量通过溅射与刻蚀, 有相当一部分传递给表面的碳原子, 获得能量的碳原子被激发产生振动和移位, 这就是氩离子轰击所产生的热峰效应. 受到激发的碳原子将会与周围的碳原子也发生能量交换, 引发碳原子的重新排列^[21], 这就导致了具有亚稳结构的 sp^3 键碳原子在氩离子的轰击下逐渐转化为稳态 sp^2 键的碳原子, 同时 sp^2 键的碳原子又逐渐形成小的 sp^2 团簇, 因此随着氩离子轰击能量的增大, 薄膜中 sp^3 键逐渐减小, sp^2 键逐渐增多.

氩离子轰击前后薄膜内应力的改变如图 4 所示, 未经过氩离子轰击的 ta-C 薄膜具有较高的内应力, 接近 12 GPa, 这是由于薄膜在浅注入生长条件下^[22], 为了产生高的 sp^3 键含量, 迫使原子在生长的局部空间应具有很高的原子密度, 使得键结构发生扭曲, 内部压力增大, 因此造成很高的内应力. 氩离子轰击 ta-C 薄膜后, 薄膜的内应力逐渐减小. 当氩离子轰击能量为 2200 eV 时, 薄膜的内应力不到 4 GPa, 这是由于氩离子的轰击使得薄膜中的 sp^3 键含量下降, 造成薄膜的密度下降; 并且形成 sp^2 键团簇, 造成键的松弛, 因此使得薄膜的内应力也逐渐减小.

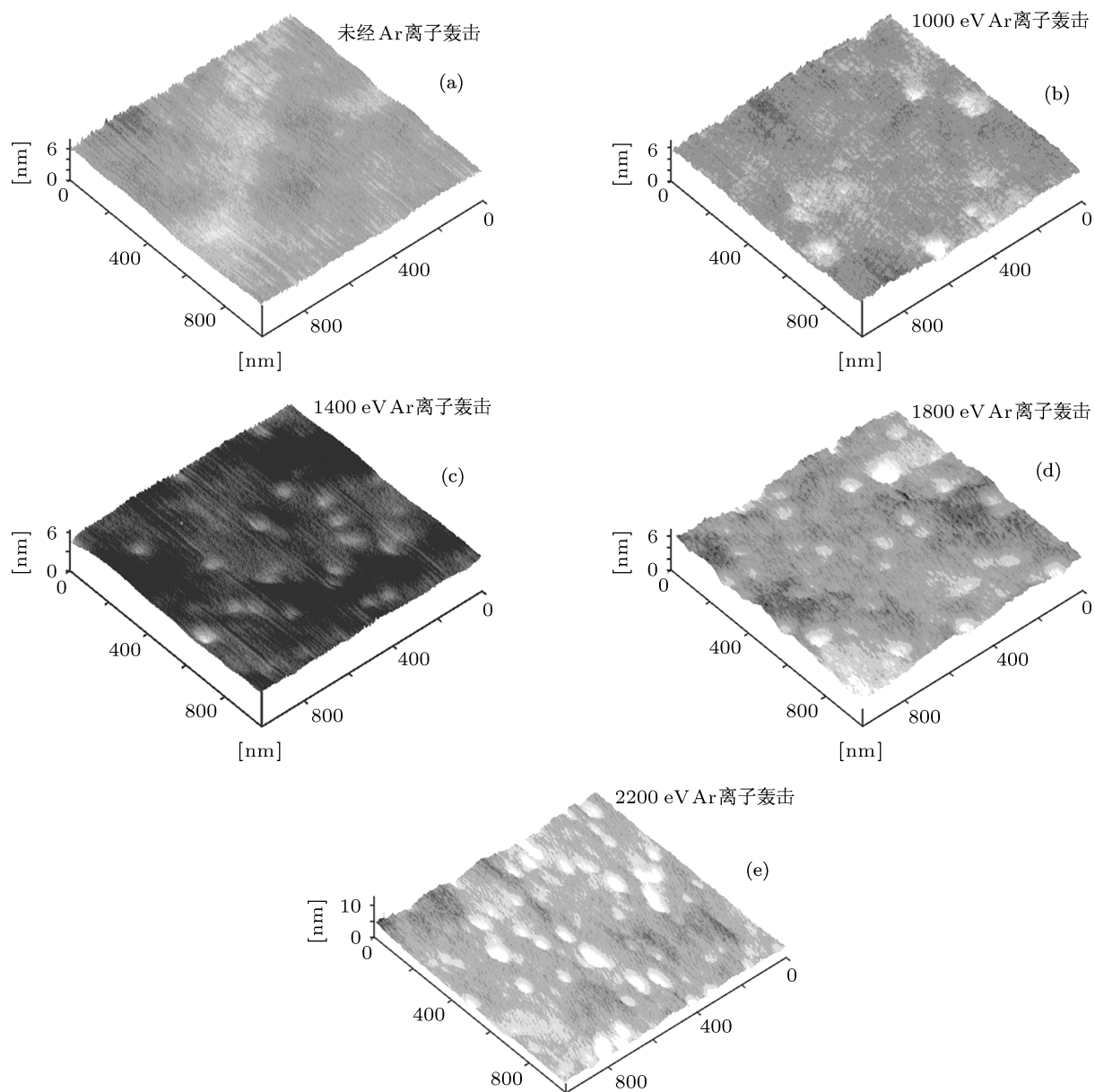


图 1 原子力显微镜观察氩离子轰击 ta-C 薄膜前后的表面形貌图 (a) 未经氩离子轰击的 ta-C 薄膜的表面形貌图; (b) 1000 eV 的氩离子轰击的 ta-C 薄膜的表面形貌图; (c) 1400 eV 的氩离子轰击的 ta-C 薄膜的表面形貌图; (d) 1800 eV 的氩离子轰击的 ta-C 薄膜的表面形貌图; (e) 2200 eV 的氩离子轰击的 ta-C 薄膜的表面形貌图

3.3 氩离子轰击对 ta-C 薄膜耐磨性的影响

氩离子轰击能量从 1000 eV 增大到 2200 eV, ta-C 薄膜在氩离子轰击后摩擦系数的大小如图 5 所示, 对磨材料为 GCr15 的钢珠, 摩擦半径为 4 mm, 测试 30000 转 (约 0.753 km). 从图 5 中可以看出, 薄膜摩擦系数的变化主要由两个阶段: 摩擦系数初始阶段和摩擦系数稳定阶段^[23]. 氩离子的轰击对于薄膜摩擦系数的稳定阶段影响并不大, 轰

击前后的薄膜的摩擦系数都在 0.1 左右, 但是初始摩擦系数却有比较明显的差别. 当 ta-C 薄膜没有经过氩离子轰击时, 如图 5(a) 所示, 由于本身具有极高的 sp^3 键含量, 硬度较大, 这对对磨材料的磨损剧烈, 因此初始摩擦系数较大, 但随着摩擦时间变长, 由于 ta-C 薄膜表面十分光滑平整, 因此摩擦系数逐渐变小并趋于稳定. 当氩离子轰击能量分别为 1000 eV 和 1400 eV 时, 如图 5(b) 所示, 此时薄膜的 sp^2 键增多, 表面硬度下降, 因此初始

摩擦系数也随之减小;随着氩离子轰击能量继续增大,表面粗糙度显著增大,因此,这又将直接导致薄膜的初始摩擦系数又会增大^[24].当氩离子轰击能量分别为 1800 eV 和 2200 eV 时,如图 5(c) 所示,由于表面刻蚀严重,因此导致初始摩擦系数较大.因此那么随着摩擦圈数的增加,在摩擦表面将会形成石墨相的润滑层^[25],这将会起到摩擦自润滑的作用,因此摩擦系数逐渐趋

于稳定后,其大小并没有太大差别.由以上结果可以看出,虽然氩离子轰击前后薄膜摩擦过程略有差异,但是 ta-C 薄膜的稳定摩擦系数变化很小,并且依然具有相当优异的耐磨性.氮离子轰击 ta-C 薄膜^[15],薄膜的摩擦系数会明显增大,氩离子轰击与之相比,不仅使得薄膜的内应力减小,而且保持了 ta-C 薄膜原有的极低的摩擦系数和优异的耐磨性.

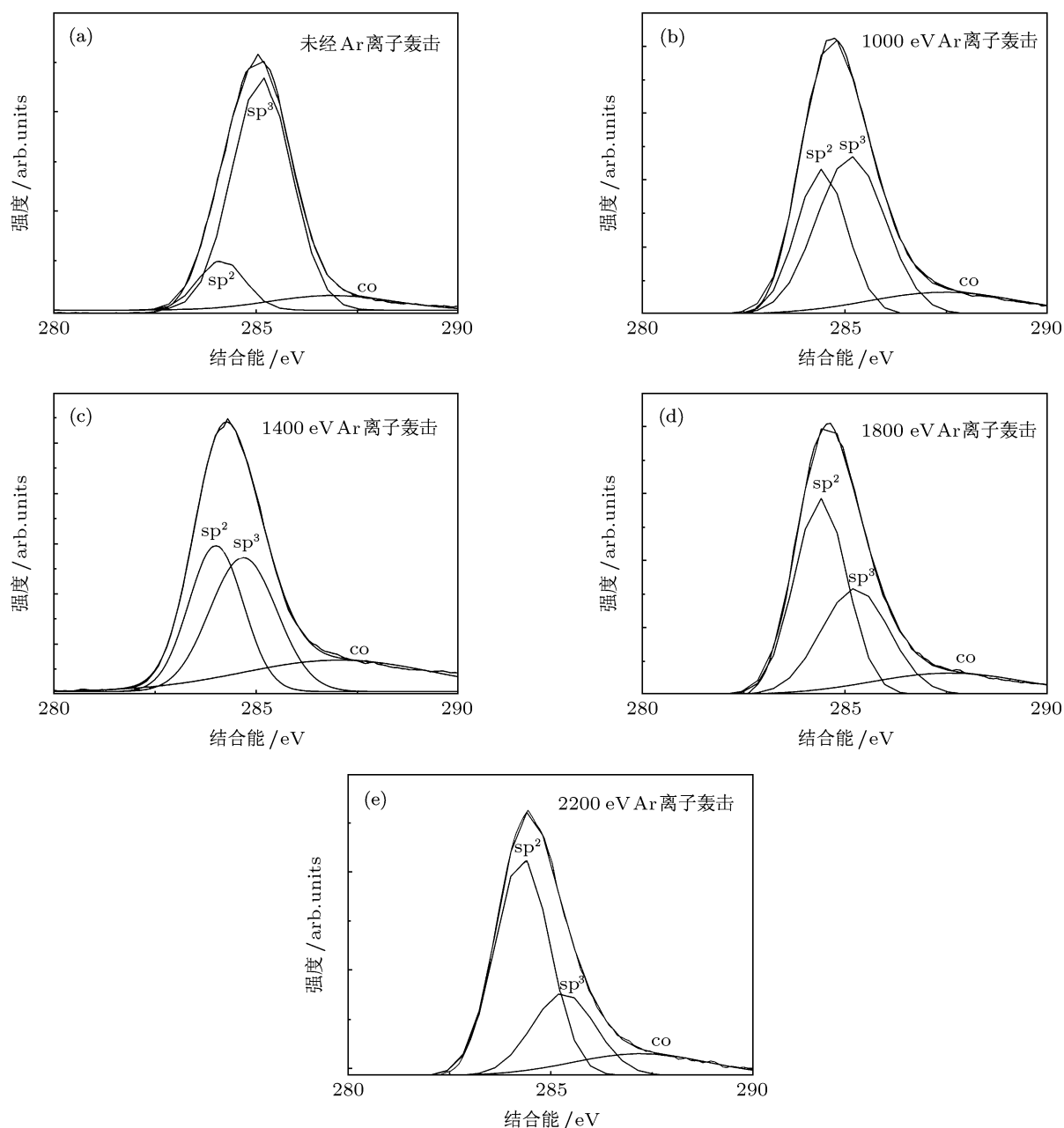


图 2 ta-C 薄膜在经氩离子轰击前后的 XPS C1s 谱及分解 (a) ta-C 薄膜在未经氩离子轰击的 XPS C1s 谱及分解; (b) ta-C 薄膜在经 1000 eV 氩离子轰击后的 XPS C1s 谱及分解; (c) ta-C 薄膜在经 1400 eV 氩离子轰击后的 XPS C1s 谱及分解; (d) ta-C 薄膜在经 1800 eV 氩离子轰击后的 XPS C1s 谱及分解; (e) ta-C 薄膜在经 2200 eV 氩离子轰击后的 XPS C1s 谱及分解

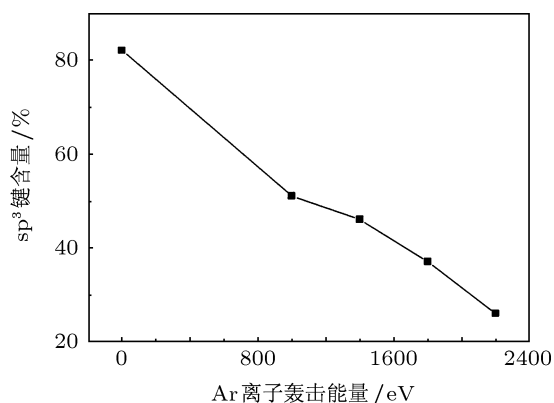


图3 XPS 测试结果计算出薄膜 sp^3 键含量随 Ar 离子轰击能量的变化关系

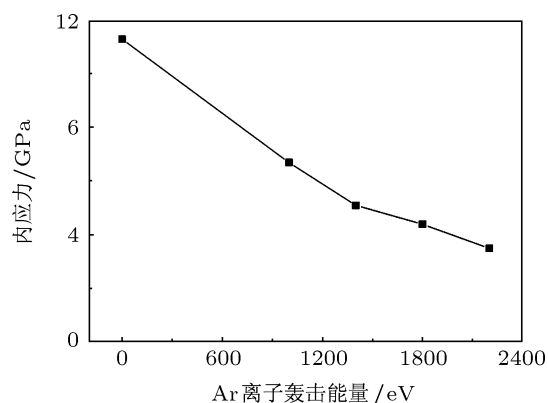


图4 氩离子轰击能量对 ta-C 薄膜内应力的影响

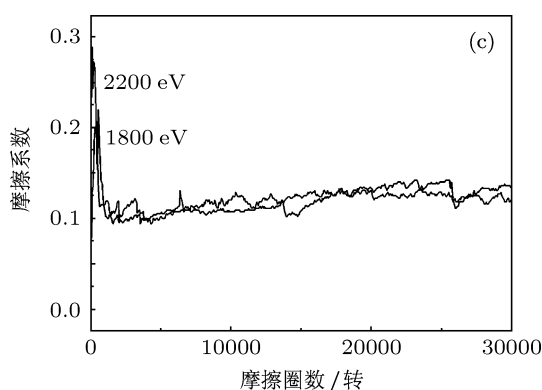
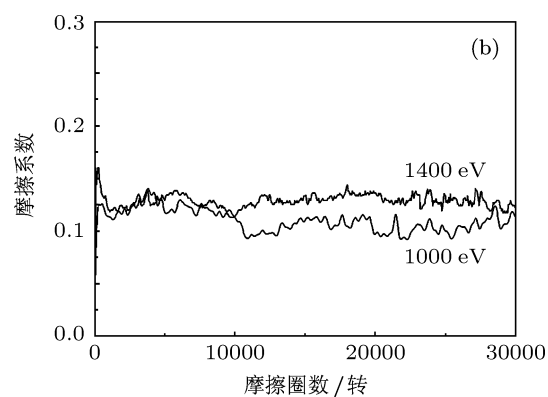
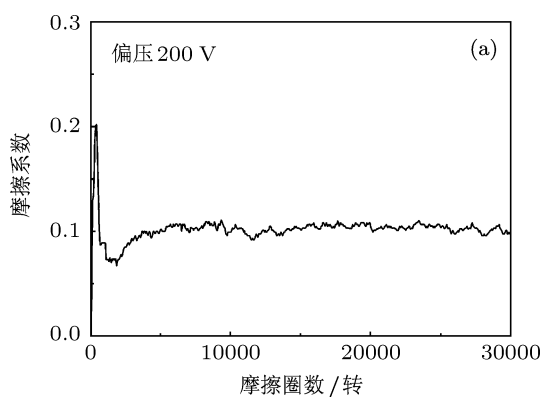


图5 不同能量的氩离子轰击后 ta-C 薄膜摩擦系数的大小 (a) 氩离子轰击前 ta-C 薄膜摩擦系数的大小; (b) 1000 eV 和 1400 eV 氩离子轰击后 ta-C 薄膜摩擦系数的大小; (c) 1800 eV 和 2200 eV 氩离子轰击后 ta-C 薄膜摩擦系数的大小

4 结论

本文利用 keV 能量的氩离子轰击 sp^3 键大于 80% 的 ta-C 薄膜, 研究了氩离子轰击对薄膜结构和内应力的影响, 通过原子力显微镜和摩擦磨损

仪对薄膜的表面形貌和耐磨性进行了研究. 通过 X 射线光电谱和薄膜内应力的结果研究表明, 氩离子轰击诱导了 ta-C 薄膜中 sp^3 键向 sp^2 键的转化, 并且随着氩离子轰击能量的增大, 薄膜中 sp^2 键的含量逐渐增多, 这一结果大大降低了薄膜的内应

力. 氩离子轰击对薄膜的表面形貌有较大影响, 在薄膜表面形成刻蚀坑, 并且改变了薄膜的表面粗糙度, 随着氩离子轰击能量的增大, 薄膜的表面粗糙度也会逐渐增大. 氩离子轰击对薄膜的初始摩擦系

数影响较大, 但是对薄膜的稳定摩擦系数影响较小, 经过氩离子轰击前后的 ta-C 薄膜的摩擦系数仍然为 0.1 左右, 并且具有相当优异的耐磨性.

- [1] Ander A, ander S, Brown I G, Plasma 1995 *Source Sci. Technol.* **4** 1
- [2] Zhu J Q, Wang J H, Meng S H, Han J C, Zhang L S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1151 (in Chinese) [朱嘉琦, 王景贺, 孟松鹤, 韩杰才, 张连升 2004 物理学报 **53** 1151]
- [3] Liang F, Yan X J 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1095 (in Chinese) [梁风, 严学俭 1999 物理学报 **48** 1095]
- [4] Stéphane Neuville 2011 *Surf. Coat. Technol.* **206** 703
- [5] Kim K S, Seung H L, Yoo C K, Seung C L, Pil R C, Kwang R L 2008 *Metal. Mater. Inter.* **14** 347
- [6] Kim T Y, Lee C S, Lee Y J, Lee K R, Chae K H, Oh K H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 023504
- [7] Ferrari A C, Klensorge B, Morrison N A, Hart A, Stolojan V, Robertson J 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7191
- [8] Zhang P, Tay B K, Yu G Q, Lau S P, Fun Y Q 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 459
- [9] Guo J X, Tay B K, Sun X W, Ding X Z, Chua D H C 2003 *Surf. Coat. Technol.* **169-170** 393
- [10] Onoprienko A A, Danilenko N I, Kossko I A, Gorban V F 2008 *Surf. Coat. Technol.* **202** 1728
- [11] Zhang X W, Ke N, Cheung W Y, Wong S P 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 1
- [12] Panwar O S, Alim K M, Kumar S, Basu A, Mehta B R, Kumar S, Ishpal I 2010 *Surf. Coat. Technol.* **205** 2126
- [13] Ding X Z, Tay B K, Lau S P, Zheng P, Zeng X P 2002 *Thin Solid Films* **408** 183
- [14] Shi J R, Sun Z, Shi X 2000 *Thin Solid Films* **377** 269
- [15] Han L, Chen X, Yang L, Wang Y W, 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]
- [16] Shi X, Tay B K, Tan H S, Zhong L, Tu Y Q, Silva S R P, Miline W I 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7239
- [17] Yu G H, Zeng L R, Zhu F W, Chai C L, Lai W Y 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4039
- [18] Zhu J Q, Han J C, Han X, H Schiaberger inaki, Wang J Z 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013512
- [19] Yu G H, Zeng L R, Zhu F W, Chai C L, Lai W Y 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4039
- [20] Me'rel P, Tabbal M, Chaker M, Moisa S, Margot J 1998 *Appl. Surf. Sci.* **136** 105
- [21] Hofsäss H, Eldermann H F, Merk R, Sebastian M, Ronning C 1998 *J. Appl. Phys.* **A 66** 153
- [22] Robertson J 2002 *Mater. Sc. Eng. R* **34** 129
- [23] Broitman E, Hellgren N, Wänstrand O, Johansson M P, Berling T, Sjöström H, Sundgren J E, Larsson M, Hultman L 2001 *Wear* **248** 55
- [24] Gupta B K, Malshe A, Bhushan B, Subramaniam V V 1994 *J. Tribol.* **116** 445
- [25] Donnet C, Grill A 1997 *Surf. Coat. Technol.* **94-95** 456

The study on the stress and the friction coefficient of tetrahedral amorphous carbon films bombarded by energetic Ar ion*

Han Liang^{1)†} Ning Tao²⁾ Liu De-Lian¹⁾ He Liang¹⁾

1) (School of Technical Physics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

2) (Construction Engineering Research Institute of the Department of Logistics, P.L.A, Xi'an 710049, China)

(Received 6 November 2011; revised manuscript received 27 February 2012)

Abstract

The ta-C films with sp^3 bonds more than 80% in fraction are deposited by FCVA technique, and then they are bombarded by Ar ions. The composition and structures of the ta-C films before and after the bombardment of energetic Ar ions are analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. The surface morphology is investigated by AFM. The result shows that the bombardment of Ar ions induces the conversion of sp^3 bond into sp^2 bond, and the fraction of sp^2 bonds increases with the energy of Ar ion increasing. The stress of the film decreases with the increase of the Ar ion energy. The RMS and etching pits on the surface of film increase with the increase of Ar ion bombarding energy. The friction test indicates that Ar ion bombardment has an important influence on initial friction coefficient, but just has little influence on steady state friction coefficient. The steady state friction coefficient of film keeps about 0.1, which shows a good antiwear property.

Keywords: Ar ion bombardment, X-ray photoelectron spectroscopy, stress, friction coefficient

PACS: 68.55.-a

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61106062).

† E-mail: hlsdy@163.com