

非平衡磁控溅射制备类石墨碳膜及性能研究*

王永军¹⁾²⁾ 李红轩¹⁾ 吉利¹⁾ 刘晓红¹⁾ 吴艳霞¹⁾²⁾ 周惠娣¹⁾ 陈建敏^{1)†}

1) (中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2011年2月11日收到; 2011年6月23日收到修改稿)

利用中频非平衡磁控溅射技术在单晶硅基底上沉积了类石墨碳膜, 采用 Raman 光谱、高分辨透射电子显微镜、原子力显微镜分析了薄膜微观结构和表面形貌; 采用纳米压痕仪和 CSM 摩擦磨损试验机测试了碳膜力学性能和摩擦学性能. 结果表明: 利用中频非平衡磁控溅射技术沉积的碳膜是一种以 sp^2 键合碳为主、结构非晶、硬度适中、应力较低、表面粗糙度较大、摩擦性能优异的薄膜. 脉冲占空比对薄膜微观结构和性能有显著影响, 随着脉冲占空比的增大, Raman 光谱 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 先减小后增大, 而硬度随脉冲占空比的增大却呈现出相反的变化趋势, 即先增大后减小; 大气环境中的摩擦性能测试表明, 本实验制备的薄膜具有优异的抗磨性能 ($\sim 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) 和承载能力 ($\sim 2.5 \text{ GPa}$). 随脉冲占空比的增大, 薄膜摩擦系数变化甚微而磨损率却呈现先显著减小后轻微增大的变化趋势. 类石墨碳膜优异的摩擦学性能主要归因于其独特的结构、较低的内应力及良好的结构稳定性.

关键词: 磁控溅射, 类石墨碳膜, 微观结构, 性能

PACS: 61.43.Dq, 62.20.Qp, 68.55.Ln

1 引言

非晶碳膜因具有硬度高、摩擦磨损小、耐腐蚀性强、导电性能良、透光率好及生物相容性佳等一系列优异性能使其在机械、生物及材料领域具有广阔的应用前景^[1,2]. 因此, 近二十年来非晶碳膜的制备和研究备受关注. 然而, 传统的类金刚石碳膜存在内应力高、结合强度差、承载能力低及热稳定性差等缺陷使其应用范围受到很大限制^[1,2]. 研究人员通过掺杂元素、构筑梯度过渡层及衬底表面图样化等方式在一定程度上降低了内应力, 提高了膜基结合力, 改善了摩擦性能^[1,3-9], 但部分改进的实现往往是以力学性能的损失为代价. 因此, 制备一种本身兼具优异力学性能和摩擦学性能的碳基薄膜, 使其满足苛刻工况条件下的应用是迫切需要的. 近年来国内外大量研究表明, 一种以 sp^2 键合碳为主的类石墨碳膜其摩擦学性能、

尤其是承载能力明显优于以 sp^3 键合碳为主的类金刚石碳膜^[10-14]. 其中最具代表性的就是英国 Teer 涂层有限公司研制的两种类石墨碳基薄膜, 这两种类石墨碳膜不仅具有良好的力学性能, 而且在大气环境中其承载能力竟能高达 3.7 GPa , 远远高于报道的类金刚石碳膜. 类石墨碳基薄膜这种优异的摩擦学性能为其在高承载条件下的应用提供了可能. 然而, 迄今为止有关类石墨碳基薄膜的研究报道相对匮乏, 对其结构的认识也不够深入. 因此, 为了进一步发展类石墨碳基薄膜, 对其结构和性能进行详细研究就显得尤为重要.

本文利用自行研制的化学气相沉积和物理气相沉积相结合的多功能真空镀膜设备在单晶硅衬底上溅射沉积了类石墨非晶碳膜. 分别利用 Raman 光谱、高分辨透射电子显微镜、原子力显微镜、纳米压痕仪和 CSM 摩擦磨损试验机分析测试了薄膜微观结构和性能, 详细讨论了脉冲占空比对薄膜

* 国家自然科学基金 (批准号: 50705093, 50575217)、国家自然科学基金创新群体基金 (批准号: 50421502) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007 CB607601) 资助的课题.

† E-mail: chenjm@licp.cas.cn

结构和性能的影响.

2 实验方法

2.1 样品制备

利用自行研制的化学气相沉积和物理气相沉积相结合的多功能真空镀膜设备在单晶硅基底上溅射沉积了厚度约为 $1\ \mu\text{m}$ 的碳膜. 图 1 给出了多功能真空镀膜设备结构示意图. 该设备由射频辅助电感耦合等离子体增强化学气相沉积单元、中频交流非平衡磁控溅射单元和直流非平衡磁控溅射单元构成. 在圆柱形的真空腔室中, 围绕置于中心的样品台和转架放置了四个磁控靶, 其中三块磁控高纯 ($\sim 99.99\%$) 石墨靶 (A, B, C 靶) 为碳源 (一对孪生交流对靶和一个直流靶), 一块直流钛靶 (D 靶) 作为过渡层; 采用一个单极脉冲直流电源控制基底偏压. 本实验中射频单元未被采用, 薄膜仅由非平衡磁控溅射单元制备. 相对于平衡磁控溅射, 非平衡磁控溅射其优点在于靶边缘的磁场强度不同于靶中心, 磁力线没有全部在靶表面闭合, 而是有一部分扩展到基片上. 因此, 等离子体并未被强烈地约束在靶面附近, 而是在磁梯度场作用下扩散到基片表面, 所以到达基片的离子流密度大大增加, 有利于制备结构致密、应力较低的薄膜. 采用高纯氩气 ($\sim 99.99\%$) 作为工作气体. 沉积薄膜前分别用去离子水、丙酮和无水乙醇各超声清洗样品 $20\ \text{min}$, 然后将样品置于腔室加热到 $100\ ^\circ\text{C}$ 同时抽真空至 $10^{-3}\ \text{Pa}$, 紧接着在 $600\ \text{V}$ 偏压和 $1.6\ \text{Pa}$ 气压下, 用 Ar 等离子体轰击样品表面 $20\ \text{min}$ 以去除表面氧化层. 主要溅射沉积过程包括以下三步: 1) 在衬底上溅射沉积厚度约为 $400\ \text{nm}$ 的纯钛层; 2) 逐渐减小钛靶电流加大三块石墨靶溅射电流沉积厚度约为 $200\ \text{nm}$ 的 TiC 复合层; 3) 在复合 TiC 层上沉积厚约为 $1\ \mu\text{m}$ 的纯碳膜. 碳膜沉积主要参数为: 工作压力 $0.3\ \text{Pa}$; 脉冲偏压 $125\ \text{V}$; 溅射电流 $6\ \text{A}$ (孪生交流对靶) 和 $3\ \text{A}$ (直流靶); 沉积时间 $3\ \text{h}$; 偏压脉冲占空比分别为 20% , 30% , 40% , 50% .

2.2 试样测试

采用 RM2000 型 Raman 光谱仪对薄膜进行结构分析, 激发波长为 $532\ \text{nm}$ (Ar 离子激光器), 光谱测量范围在 $400\text{--}2000\ \text{cm}^{-1}$ 之间; 采用 Nanoscope

III型原子力显微镜 (AFM) 观测分析薄膜的表面形貌和粗糙度; 采用 JEM 2010 型高分辨率透射电子显微镜 (TEM) 对薄膜的微观形貌进行表征. 利用 NanoTest 600 纳米压痕仪 (MicroMaterials Ltd., UK) 来测定薄膜的纳米硬度和弹性模量. 为减少基体对薄膜硬度的影响, 压入深度一般不超过薄膜厚度的 $1/10$ (约为 $100\ \text{nm}$), 同一样品做 5 次测试后取平均值. 利用非接触式三维表面轮廓仪测量薄膜沉积前后基底曲率半径, 并结合 Stoney 公式计算薄膜内应力. 在相对湿度为 70% 的大气氛围中, 利用往复式球-盘滑动摩擦试验机 (CSM) 对薄膜摩擦学性能进行了测试. 试验采用往复运动模式在室温下进行, 试验条件为: 平均滑行速度 $4\ \text{cm/s}$; 振幅 $1.0\ \text{mm}$; 相对湿度 70% ; GCr15 ($\Phi 3\ \text{mm}$) 钢球为对偶; 滑动次数为 10000 次; 磨擦试验结束后用非接触式三维表面轮廓仪测量磨痕磨损体积并计算薄膜磨损率.

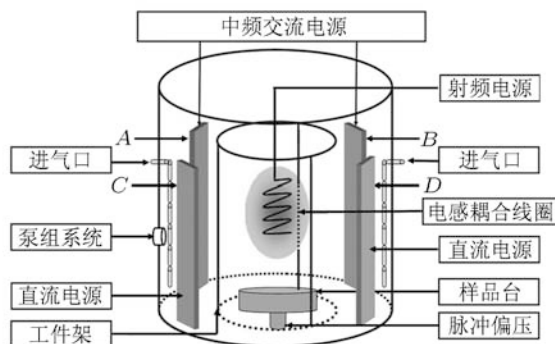


图 1 真空镀膜设备结构示意图

3 结果和讨论

3.1 薄膜微观结构

Raman 光谱是研究碳基材料内部微观结构最常用的实验手段之一, 因其对键合形式、团簇尺寸、薄膜内应力具有良好的分辨能力, 且操作简单对试样没有破坏性而被广泛用于分析碳基薄膜微观结构. 一般而言, 非晶碳膜的 Raman 谱图由位于 $1350\ \text{cm}^{-1}$ 处的 D 峰和 $1560\ \text{cm}^{-1}$ 处的 G 峰构成, 它们通常被认为是非晶碳膜的特征峰. 其中, D 峰是由六元碳环团簇的呼吸振动产生, 它通常是结构无序的标志, 其强度正比于薄膜中出现六元碳环团簇的数量或尺寸. G 峰是由碳环或碳链中 sp^2 原子对的伸缩振动产生, 其半高宽往往与薄膜结构的

无序性相联系, 无序性越强半高宽就越大^[15-18]. 此外, D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 与材料中 sp^2 和 sp^3 键合碳相对含量相关, I_D/I_G 值越大, 薄膜中 sp^2 键合碳含量就越高.

图 2 给出了不同脉冲占空比下制备的类石墨碳膜的 Raman 谱图. 可以看出, 在本实验条件下制备的碳膜在整个波段范围内没有出现尖锐的谱峰, 而以 1500 cm^{-1} 为中心出现了一个强度很强的反对称谱峰, 呈现出典型类石墨碳膜的 Raman 光谱特征^[11]. 为了进一步确定脉冲占空比对薄膜微观结构的影响, 我们利用 Gaussian 函数对不同脉冲占空比下制备的碳膜的 Raman 光谱进行拟合, 以此来确定每个分峰的位置、 G 峰半高宽及 I_D/I_G 等信息, 并将部分结果由图 3 给出. 从图 3 可以看出, 脉冲占空比对薄膜微观结构有显著影响. 一方面, 随着脉冲占空比从 20% 增大到 50%, G 峰半高宽逐渐从 133 cm^{-1} 增大并最终饱和到 150 cm^{-1} . 先前研究表明, G 峰半高宽往往与薄膜结构无序性相联系, 无序性越强峰就越宽^[15-18]. 在本实验中, 高脉冲占空比下制备的薄膜其结构无序性较强, 这主要是由于脉冲占空比较大时 Ar^+ 离子对薄膜表面

轰击强度较强, 这种高强度的离子轰击有助于生成扭曲的结构. 另一方面, 随着脉冲占空比的增大, D 峰和 G 峰强度比 I_D/I_G 先减小而后增大. 尽管可见 Raman 光谱反应的主要是 sp^2 键合碳信息, 但是以往大量研究表明^[1,6,15,16], I_D/I_G 与薄膜中 sp^2 和 sp^3 键合碳相对含量相关, I_D/I_G 值越小, 薄膜中 sp^3 键合碳含量就越高. 因此, 通过 I_D/I_G 的变化可以推测薄膜中 sp^3 键合碳含量随脉冲占空比的增大而先增大后减小. 这主要是因为脉冲占空比较小时, 薄膜生长表面由于缺乏足够的离子轰击致使大量入射碳离子被吸附在薄膜表面以低能态的 sp^2 键合形式存在. 当逐渐增大脉冲占空比时, 高频 Ar^+ 离子对薄膜生长表面的轰击强度将显著增强, 这种高强度的离子轰击有助于表层原子植入次表面形成亚稳态的 sp^3 键合碳. 进一步增大脉冲占空比时, 荷能离子高频轰击将使衬底升温, 此过程又有利于 sp^3 键合碳向 sp^2 键合形式转化, 使薄膜中 sp^2 键合碳含量增大. 值得注意的是在本实验条件下制备的碳膜, 其 I_D/I_G 要比 sp^3 键合碳占主导的类金刚石碳膜^[18] 大 30 多倍, 说明其结构具有类石墨特征.

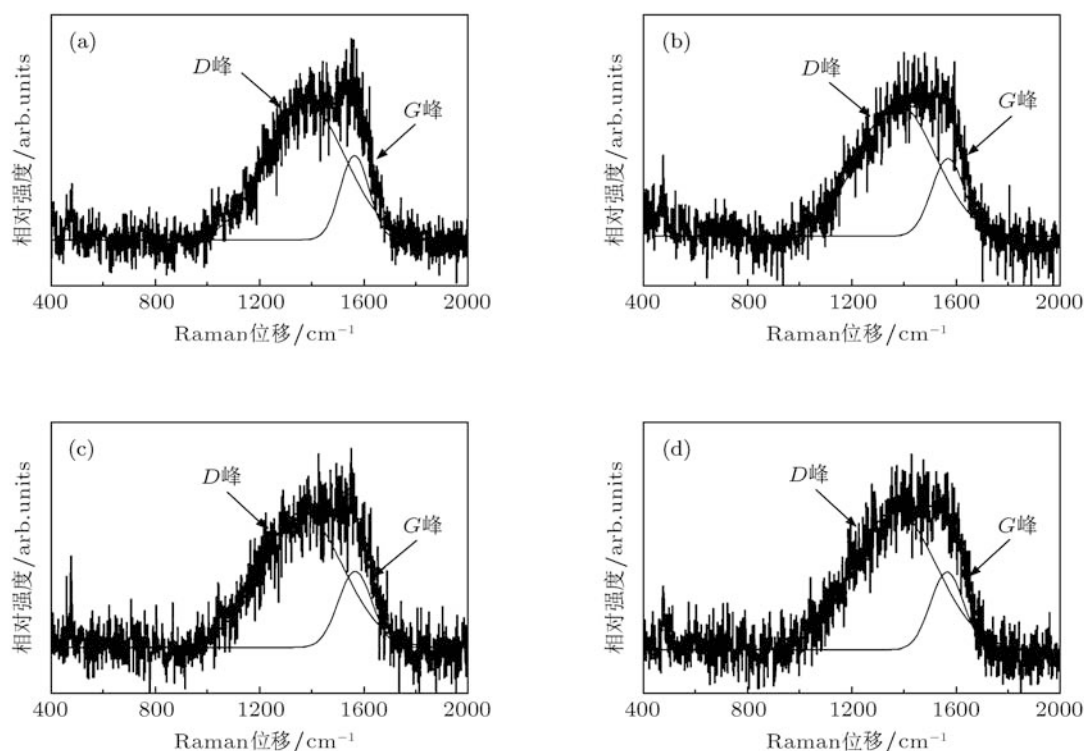


图 2 不同脉冲占空比下沉积的类石墨碳膜 Raman 谱图 (a) 20%; (b) 30%; (c) 40%; (d) 50%

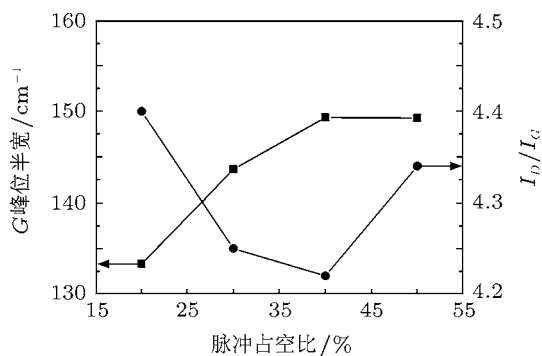


图3 Raman 谱图 G 峰半高宽及 I_D/I_G 随脉冲占空比的变化趋势

图4给出了不同脉冲占空比下制备的类石墨碳膜的AFM照片.可以看出,当前制备的薄膜表面由大量不同尺寸的粒状物构成,薄膜表面比较粗糙,不存在明显缺陷.不同脉冲占空比下制备的薄膜其表面方均根粗糙度较大(5—7 nm),但对沉积参数的依赖性并不明显.需要指出的是当前制备的类石墨薄膜其粗糙度明显要比 sp^3 含量较高的类金刚石碳膜大^[19],这是因为在薄膜沉积过程中形成大量的 sp^2 团簇,这些团簇在薄膜表层扩散堆积形成较大尺寸的粒状物,致使薄膜表面变得粗糙不

平^[20,21].

图5给出了脉冲占空比为30%时制备的类石墨碳膜的高分辨TEM照片,可以看出薄膜表面由大量微小颗粒构成,表面平整致密,不存在微区有序结构.同时,选区电子衍射图片也未呈现出明显的衍射环,这些结果都表明当前制备的类石墨碳膜结构非晶.

3.2 薄膜力学性能

图6给出了类石墨碳膜纳米硬度和内应力随脉冲占空比的变化关系.从图6中可以看出脉冲占空比对薄膜力学性能有显著影响.在脉冲占空比为20%时,实验制备的薄膜其硬度仅为8.6 GPa;而当脉冲占空比增大到30%时,薄膜硬度迅速增大到14.1 GPa;进一步增大脉冲占空比到40%时,薄膜硬度增幅明显减缓,其值为14.7 GPa;脉冲占空比为50%时制备的薄膜硬度开始下降,约为12.4 GPa.同时还可以看出,薄膜内应力随脉冲占空比的变化趋势与硬度相似,即随脉冲占空比的增大而先增大后减小.

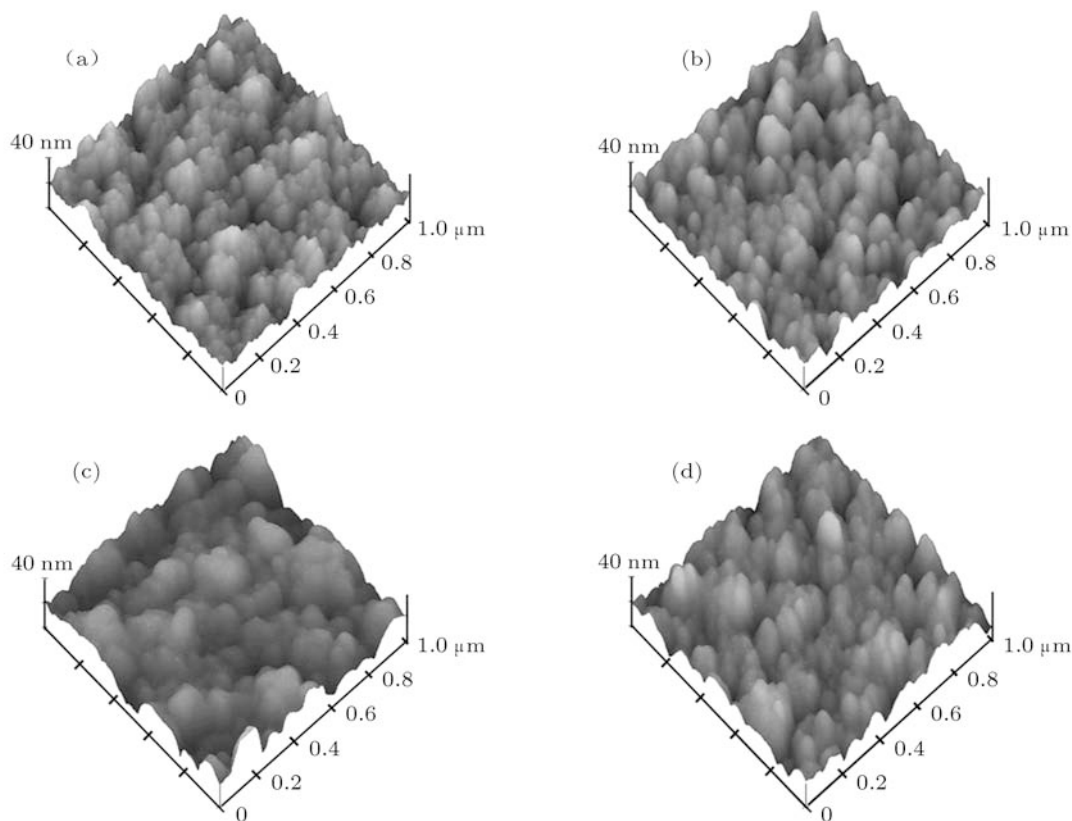


图4 不同脉冲占空比下沉积的类石墨碳膜原子力显微照片 (a) 20%; (b) 30%; (c) 40%; (d) 50%

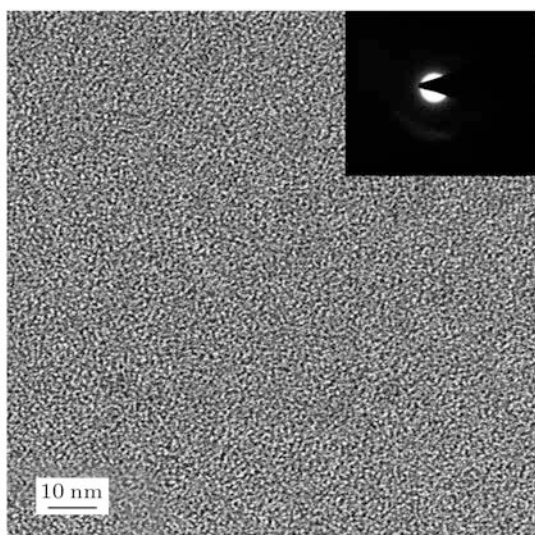


图5 脉冲占空比为30%下制备的类石墨碳膜高分辨TEM照片

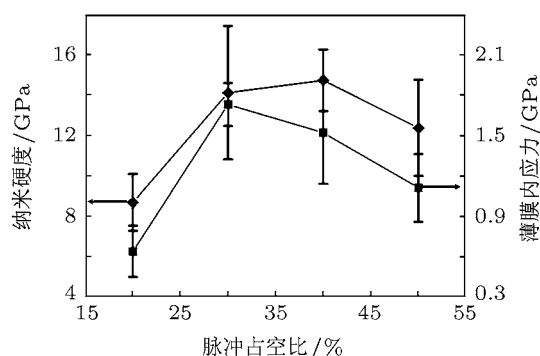


图6 薄膜纳米硬度和内应力随脉冲占空比的变化

传统观念认为非晶碳膜的硬度取决于 C—C sp^3 键合碳含量, 薄膜中 C—C sp^3 键合碳含量越高, 则由其构成的碳网空间较链度越高, 从而赋予薄膜更强的力学性能, 而 C=C sp^2 键合碳仅影响薄膜光学和电学性能^[1]. 然而, 本实验所制备的碳膜中 sp^2 键合碳占主导, 但薄膜同样具有较高的硬度(脉冲占空比为40%时制备的碳膜硬度为14.7 GPa, 此值大于报道的部分类金刚石碳膜^[9,17]). 因此, 我们认为决定碳膜硬度的不仅仅是 sp^3 键合碳含量, sp^2 键合碳同样对薄膜硬度有重要贡献. 先前研究表明^[17,22], 非晶碳基薄膜硬度与薄膜中相邻石墨团簇间的连通性相关, 连通性越好则整个碳网骨架结构的刚性越强、薄膜硬度越高, 而以强共价键结合的 sp^3 杂化 C 原子往往是连接相邻石墨团簇的桥梁. 因此, 本实验制备的碳膜硬度随脉冲占空比的变化关系可做如下解释: 当脉冲占空比较小时, 由于薄膜中 sp^3 键合碳含量较少致使大量的 sp^2 碳环

团簇较为孤立地存在于其中, 此时薄膜结构的连通性较差是其硬度较小的主要原因; 随着脉冲占空比的增大, 薄膜中 sp^3 含量增大, 这时会有更多的 sp^3 键合碳将相邻的碳环团簇桥连起来, 从而增强了整个薄膜结构的连通性、提高了碳网骨架结构的刚性, 使薄膜硬度得以提高. 当进一步增大脉冲占空比时, 由于衬底升温导致薄膜结构中 sp^3 键合碳含量下降连通性变差, 相应的硬度又开始下降.

薄膜内应力主要由固有应力和热应力构成. 其中, 热应力是由于薄膜和基底热膨胀系数的不同引起的. 当沉积结束后, 基体温度从较高的沉积温度降至室温时, 如果薄膜与基体材料的热膨胀系数相差较大, 会造成收缩速度的快慢不等, 这样就会在薄膜内产生较大的热应力; 而固有应力主要是由于薄膜沉积过程中缺陷的累积导致薄膜与基底结构不相称所造成. 制约类金刚石碳膜在高承载条件下应用的一个主要因素就是其高达 GPa 量级的内应力, 这种高应力的作用将会显著减弱薄膜和基底结合强度, 致使薄膜在高加载条件下直接从基底脱落而形成灾难性失效. 本实验所制备的类石墨碳膜其内应力不足 2 GPa, 明显要比类金刚石碳膜低, 这就为其实现优异的摩擦学性能提供了可能.

3.3 薄膜摩擦学性能

图7给出了当前制备的类石墨碳膜在大气氛围中与钢球对磨时的平均摩擦系数和磨损率. 从图可以看出, 不同脉冲占空比下制备的类石墨碳膜均有较低的摩擦系数(~ 0.055)和磨损率($\sim 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$), 表明当前制备的薄膜具有优异的摩擦学性能. 此外, 需要指出的是目前制备的类石墨碳膜具有较高的承载能力, 在潮湿的大气氛围中其最大接触应力可高达 2.5 GPa, 这明显高于类金刚石碳膜的承载能力^[23].

以往研究表明, 高硬度是类金刚石碳膜优异的摩擦学性能得以实现的最主要因素, 硬度较高的类金刚石碳膜往往具有优异的抗磨性能. 然而当前制备的类石墨碳膜其最高硬度也不足 15 GPa, 但薄膜同样具有优异的摩擦学性能. 因此, 我们分析除了薄膜适中的硬度外, 类石墨碳膜优异的摩擦学性能主要归因于以下几个因素. 第一, 良好的膜基结合力对薄膜在高承载条件下优异的摩擦学性能得以实现起至关重要的作用, 而较低的内应力又

为良好的膜基结合的获得提供了可能. 当前制备的薄膜由于其独特的类石墨结构使其最大内应力仅为 1.73 GPa, 这为其良好膜基结合力的获得提供了保证, 从而为其优异的摩擦学性能得以实现提供了可能. 第二, 类石墨碳膜由大量 sp^2 团簇构成, 薄膜中部分靠 van der Waals 力结合的石墨团簇在摩擦过程中易于从碳膜表面剪切下来, 被剪切的薄膜一部分分散在磨痕两侧形成磨屑, 另一部分则被研磨碾粘到钢球表面形成转移膜. 摩擦过程中形成的转移膜一方面将摩擦对偶隔开, 使摩擦过程主要发生在转移膜和碳膜界面之间, 减小钢球和薄膜直接接触的几率, 从而降低摩擦、减小磨损, 另一方面转移膜的生成有利于转移接触应力提高承载能力. 第三, 类金刚石碳膜, 尤其是含氢类金刚石碳膜由于其热稳定性较差, 致使摩擦过程中生成的热会诱发结构的降解, 即氢的逸出和 sp^3 向 sp^2 转化. 这种结构的降解虽然有利于减小摩擦, 但摩擦的减小往往是以磨损的增大为代价. 我们的实验研究表明类石墨碳膜具有良好的热稳定性, 这将是薄膜在整个摩擦过程中始终保持良好的抗磨性能而不会由于发生结构降解使其抗磨性能下降. 第四, 类石墨碳膜优异的摩擦学性能的实现与测试环境密切相关. 在当前的高湿度 ($RH \sim 70\%$) 测试环境中, 水分子可以部分饱和碳膜表面悬键, 在一定程度上减小碳膜与小球的相互作用从而减小摩擦降低磨损. 本试验中摩擦系数随脉冲占空比的增大而略微增大, 磨损率随脉冲占空比的增大而先显著减小, 进一步增大占空比时不再有明显变化. 这主要是因为较小占空比

下制备的薄膜 sp^2 含量较高硬度较小, 在磨擦过程中碳膜表面更易于剪切从而减小摩擦, 同时由于薄膜易于剪切导致在摩擦过程中磨损增大. 当脉冲占空比较大时制备的薄膜硬度升高, 摩擦过程中薄膜不易剪切从而增大摩擦, 显著改善其抗磨性.

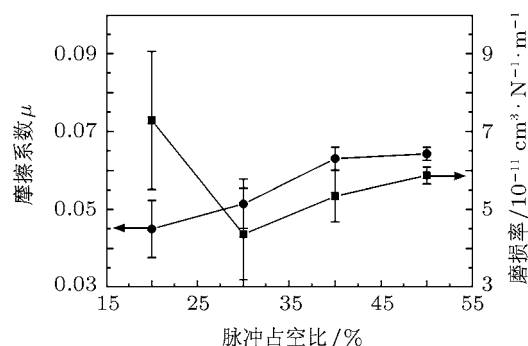


图7 薄膜摩擦系数和磨损率随脉冲占空比的变化

4 结论

利用中频非平衡磁控溅射技术在单晶硅基底上成功制备了一种以 sp^2 键合碳为主、结构非晶、硬度适中、应力较低、表面粗糙度较大、摩擦性能优异的薄膜. 研究发现薄膜微观结构和性能显著依赖于衬底偏压脉冲占空比. 随着脉冲占空比的增大, 薄膜中 sp^2 含量先减小后增大, 而薄膜硬度和内应力先增大后减小. 不同脉冲占空比下制备的类石墨碳膜均具有优异的摩擦学性能, 尤其是薄膜在大气中的承载能力高达 2.5 GPa, 这为其在高承载工况条件下的应用提供了可能.

- [1] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Eng.* R **37** 129
- [2] Neuville S, Matthews A 2007 *Thin Solid Films* **515** 6619
- [3] 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]
- [4] Zhao D C, Ren N, Ma Z J, Qiu J W, Xiao G J, Wu S H 2007 *Acta Phys. Sin.* **57** 1935 (in Chinese) [赵栋才, 任妮, 马占吉, 邱家稳, 肖更竭, 武生虎 2007 物理学报 **57** 1935]
- [5] Chouquet C, Gavillet J, Ducros C, Sanchette F 2010 *Mater. Chem. Phys.* **12** 3367
- [6] Ma G J, Liu X L, Zhang H F, Wu H C, Peng L P 2007 *Chin. Phys. B* **17** 1105
- [7] Chen X C, Peng Z J, Fu Z Q, Wang C B 2010 *China Surf. Eng.* **23** 36 (in Chinese) [陈新春, 彭志坚, 付志强, 王成彪 2010 中国表面工程 **23** 36]
- [8] Dai M J, Fu Z Q, Lin S S, Wang C B, Xiao X L 2010 *Vacuum* **47** 1 (in Chinese) [代明江, 付志强, 林松盛, 王成彪, 肖晓玲 2010 真空 **47** 1]
- [9] Ding Q, Wang L P, Hu L T, Hu T C, Wang Y F, Zhang Y N 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 013501
- [10] Yang S, Jones A H S, Teer D 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133–134** 369
- [11] Konca E, Cheng Y T, Weiner A M, Dasch J M, Alpas A T 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 3996
- [12] Yan S P, Jiang B L, Su Y, Zhang Y H 2008 *Tribology* **28** 491 (in Chinese) [严少平, 蒋百灵, 苏阳, 张永宏 2008 摩擦学报 **28** 491]
- [13] Ma J, Jiang B L, Zhang Y H 2007 *Tribology* **27** 437 (in Chinese) [马婕, 蒋百灵, 张永宏 2007 摩擦学报 **27** 437]
- [14] Fu Y H, Zhu X D, He J W, Yang S C 2003 *Tribology* **23** 463 (in Chinese) [付永辉, 朱晓东, 何家文, Yang S C 2003 *Tribology* **23** 463]
- [15] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414

- [16] Ferrari A C, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [17] Baptista D L, Zawislak F C 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 1791
- [18] Siegal M P, Tallant D R, Martinez-Miranda L J, Barbour J C, Simpson R L, Overmyer D L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 10451
- [19] Liu A P, Zhu J Q, Han J C, Wu H P, Jia Z C 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 9124
- [20] Peng X L, Barber Z H, Clyne T W 2001 *Surf. Coat. Technol.* **138** 23
- [21] Lifshitz Y, Edrei R, Hoffman A, Grossman E, Lempert G D, Berthold J, Schultrich B, Jäger H U 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 1771
- [22] Kim T Y, Lee C S, Lee Y J, Lee K R, Chae K H, Oh K H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 023504
- [23] Voevodin A A, Donley M S, Zabinski J S, Bultman J E 1995 *Surf. Coat. Technol.* **76–77** 534

Preparation and properties of graphite-like carbon films fabricated by unbalanced magnetron sputtering*

Wang Yong-Jun¹⁾²⁾ Li Hong-Xuan¹⁾ Ji Li¹⁾ Liu Xiao-Hong¹⁾ Wu Yan-Xia¹⁾²⁾
Zhou Hui-Di¹⁾ Chen Jian-Min^{1)†}

1) (State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

2) (Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract

A series of graphite-like carbon films is fabricated by the middle frequency magnetron sputtering technique. The microstructures and the morphologies of the resulting films are investigated by Raman spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy and atomic force microscopy, respectively. The mechanical and the tribological properties of the films are studied by nanoindentation and CSM tribometer. The results show that the deposited carbon film is dominated by sp^2 sites, and has an amorphous structure, a moderate hardness, low internal stress, high surface roughness and superior tribological properties. With the increase of the duty ratio, the intensity ratio between D and G peaks first decreases and then increases, while the film hardness first increases and then decreases. Tribological testing in humid atmosphere demonstrates that the present carbon film has a superior wear resistance ($\sim 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) and high load bearing capacity ($\sim 2.5 \text{ GPa}$). Although the duty ratio has no obvious influence on friction coefficient, the wear rate decreases obviously and then increases slightly with the increase of duty ratio. The superior tribological properties of the graphite-like carbon film are attributed mainly to its unique structure, low internal stress and high structure stability.

Keywords: magnetron sputtering, graphite-like carbon film, microstructure, performance

PACS: 61.43.Dq, 62.20.Qp, 68.55.Ln

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50705093, 50575217), the Innovative Group Foundation from NSFC (Grant No. 50421502) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB607601).

† E-mail: chenjm@licp.cas.cn