

# 偏压及测试环境对离子束 DLC 膜 摩擦学行为的影响

赵博通<sup>1,2</sup>, 代伟<sup>1</sup>, 柯培玲<sup>1</sup>, 汪爱英<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201;  
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用线性阳极层离子束技术制备了类金刚石薄膜(DLC膜),研究了不同衬底负偏压和测试环境对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响. 结果表明:在 -50V 偏压下,薄膜硬度和弹性模量最大,这主要与薄膜中高的  $sp^3$  含量相关;衬底负偏压对薄膜在室温大气条件下的摩擦学性能影响不显著,薄膜总体呈现较低的摩擦系数和磨损率,显示出优异的抗磨损性能;线性离子束制备的含氢 DLC 薄膜的摩擦学行为受湿度及环境气氛影响较大,归因于环境中的氧气和水分造成的摩擦化学反应.

**关键词:** 阳极层离子源;DLC;衬底负偏压;摩擦学行为

中图分类号: TH117.3

文献标志码:A

文章编号:1004-0595(2011)05-0510-05

## Effect of Bias and Environment on the Tribological Behavior of Diamond-like Carbon Films by Linear Ion Source

ZHAO Bo-tong<sup>1,2</sup>, DAI Wei<sup>1</sup>, KE Pei-ling<sup>1</sup>, WANG Ai-ying<sup>1\*</sup>

(1. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China  
2. Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Diamond-like carbon films were deposited on  $p$ -Si(100) substrates by a linear anode layer ion beam system using the precursor gas of methane. Effects of the substrate negative bias and the testing environment on the tribological behaviors of the films were considered. Results show that hardness and elastic modulus reached their maximum at the substrate bias of -50 V. When testing in ambient air, films prepared at various substrate bias exhibited good anti-wear property, and there was no significant difference between their tribological behaviors. Also, friction coefficients were very sensitive to the testing environment, mainly as a result of the tribochemical reaction at the tribological interface.

**Key words:** linear anode layer ion source, DLC, substrate negative bias, tribology

类金刚石碳膜(DLC),是由碳  $sp^2$  杂化键和  $sp^3$  杂化键组成,还可能包含有 H 或者其他元素掺杂的亚稳态无定型碳材料. 这种独特的结构使得 DLC 具有高的硬度、化学惰性、光学透过性以及良

好的生物相容性等优异特性<sup>[1]</sup>,作为一类新型保护性涂层,在磁记录介质、汽车部件、光学窗口等多种领域得到了部分成功应用<sup>[2]</sup>. 然而,由于 DLC 薄膜覆盖了很宽的化学结构和成份范围,在不同温度、湿

Received 5 January 2011, revised 29 March 2011, accepted 17 May 2011, available online 28 November 2011.

\* Corresponding author. E-mail: aywang@nimte.ac.cn, Tel: +86-574-86685170.

The project was supported by the NSFC Young Scientists Fund (51005226) and Ningbo Natural Science Foundation (2010A610161) and Open Fund of State Key Laboratory of Solid Lubrication (0906).

国家自然科学基金青年基金项目(51005226)、宁波市自然科学基金项目(2010A610161)、固体润滑国家重点实验室开放基金项目(0906)资助.

度、真空等环境中,摩擦系数可以在0.003~1.000的范围内变化,这极大限制了DLC薄膜的广泛应用。目前,针对不同应用环境,纳米多层、纳米复合和表面结构化等多种方法,都被相继用于探索具有更优异、稳定摩擦学性能的DLC薄膜<sup>[3]</sup>。

DLC薄膜的结构和性能在很大程度上取决于制备技术与工艺。目前,制备DLC薄膜的方法主要有离子束、阴极真空电弧、PECVD、脉冲激光沉积、磁控溅射、离子束辅助磁控溅射等各种方法。其中,线性阳极层离子源(LIS)技术是近年发展起来的可用于制备含氢类金刚石薄膜(a-C:H)的1种无网格离子源技术。作为封闭漂移离子源的1种<sup>[4]</sup>,该离子源由前苏联时期为卫星等航天器的电驱动而研发的霍尔效应推进器<sup>[5]</sup>演变而来。无需加速网格和中和电子枪的设计,可以在反应性气体中运行,能够在较大面积上获得均匀的离子束,基材适用范围广,这使得阳极层离子源非常适用于大规模的工业应用<sup>[6]</sup>。然而,目前该离子源多应用于光电功能薄膜等的基片预清洗过程中,直接利用其进行DLC薄膜沉积的研究很少。

前期我们考察了LIS技术制备的DLC薄膜的结构和力学性能<sup>[7]</sup>,本文在此基础上,重点对以CH<sub>4</sub>为碳源气体不同偏压、不同测试环境下的DLC薄膜的摩擦学行为进行了研究,结合DLC薄膜的摩擦界面形貌与磨屑化学组成的分析,剖析了相关的摩擦磨损机理。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

采用韩国JNL Tech公司生产的线性阳极层离子源制备DLC薄膜,具体的真空沉积设备结构示意图见文献<sup>[7]</sup>。首先,将厚度为(545±5) μm的p(100)单晶硅基片在丙酮溶液中超声清洗5 min,烘干,放入真空腔内。抽真空至腔内气压为2.67×10<sup>-3</sup> Pa后,向腔内通入Ar气,并开启LIS和偏压电源对基片刻蚀10 min。然后通入CH<sub>4</sub>沉积DLC薄膜,在刻蚀及薄膜沉积过程中,基片随样品架自转转动。腔内工作气压约为2.67×10<sup>-1</sup> Pa。所施加的衬底负偏压均为频率350 kHz、占空比61.5%的直流脉冲负偏压。具体的工艺参数见表1。为减少制备薄膜厚度对后续性能研究过程中的影响,在不同负偏压下,我们先沉积了20 min的薄膜,并以其来计算相应偏压下的薄膜平均沉积速率,再按照沉积速率来调控薄膜沉积时间,以便制备相似厚度的DLC薄

膜进行研究。本试验中控制DLC薄膜的厚度约为300 nm。

表1 阳极层离子束制备DLC薄膜的工艺参数

Deposition parameters	Cleaning process	Deposition process
Ar / sccm	40	0
CH <sub>4</sub> / sccm	0	40
Ion Source Current / A	0.2	0.2
Negative substrate bias / V	100	0, 50, 100, 200, 350
Deposition time / min	10	Varies with deposition rates

### 1.2 测试方法

采用Alpha-Step IQ型表面轮廓仪测量薄膜的厚度,薄膜厚度由相对于衬底测得的刻蚀深度以及薄膜高度相加得到。用美国MTS公司制造的NANO G200型纳米压痕仪测量薄膜的硬度和弹性模量,压入深度为500 nm,取压入深度为薄膜厚度1/10处的6个测点的平均值。采用X射线光电子能谱(XPS)和激光拉曼光谱仪(HORIBA JY LabRAM HR800)分别测量薄膜中的碳键。XPS选用能量为1 486.6 eV、分辨率为0.48 eV的单色化Al Kα射线源;Raman测试中使用波长为532.2 nm的掺钕钇铝石榴石激光,采集范围为600~2 000 cm<sup>-1</sup>,采集时间120 s;采集的谱图均使用开源通用分峰软件Fityk进行了分峰拟合。

用JLTB-02型球盘式摩擦磨损试验机测试不同衬底负偏压下DLC薄膜在室温大气条件下的摩擦学性能。用TRB-S-D-0000型(CSM)摩擦磨损试验机测试了在100 V衬底负偏压下DLC薄膜在N<sub>2</sub>、不同相对湿度的空气、水润滑以及油润滑条件下的摩擦学性能。试验条件为载荷3 N、旋转半径为3 mm、线速度200 mm/s,行程500 m、摩擦对偶为φ6 mm和硬度不小于HRC60的SUJ2/GCr15轴承钢球。根据磨痕深度和磨斑直径计算了薄膜和对磨球的磨损率。

利用场发射扫描电镜(SEM)及附带的能谱仪(EDS)、Raman光谱仪,对DLC薄膜及对磨球的磨痕形貌及成份变化进行了分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的基本特性

图1为随衬底负偏压增加,薄膜的硬度及弹性模量先升高后降低的曲线,在-50 V时分别达到

18.30 和 146.0 GPa 的最大值;图2 为随着衬底负偏压的增加,由薄膜 XPS C1s 谱分峰拟合<sup>[8-9]</sup>得到的薄膜中  $sp^3$  含量的变化,趋势同样为先升高后降低,在 -50 V 时达到 29.26% 的最大值;图3 为 Raman 谱分峰拟合得到的 G 峰位置及  $I(D)/I(G)$  的变

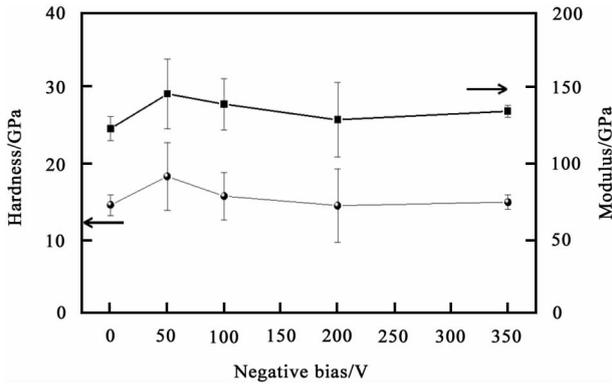


Fig. 1 Hardness and elastic modulus of DLC films as a function of negative substrate bias

图1 衬底负偏压对 DLC 薄膜硬度及弹性模量的影响

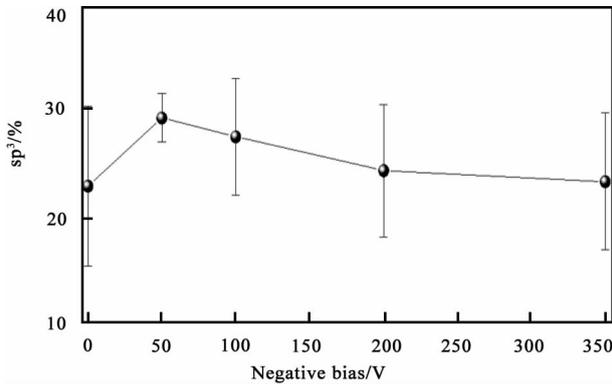


Fig. 2  $sp^3$  concentration of DLC films determined by XPS

图2 XPS 所得  $sp^3$  含量

化,趋势为先降低后升高,与 XPS 所得的  $sp^3$  含量变化趋势互为验证<sup>[10]</sup>. 考虑到阳极层离子源出射的离子具有约对应于放电电压一半的能量<sup>[11]</sup> 以及衬底负偏压对离子基团的加速作用<sup>[12]</sup>, 根据 DLC 薄膜沉积的亚植入模型<sup>[1]</sup>, 当离子能量高于每 C 原子 100 eV 时,在薄膜沉积过程中将发生  $sp^3$  键向  $sp^2$  键的转化,从而导致薄膜硬度及弹性模量的下降.

## 2.2 薄膜的摩擦学性能

### 2.2.1 衬底负偏压对摩擦学性能的影响

在室温大气条件下,DLC 膜的摩擦系数和磨损率随衬底负偏压的变化如图4 所示.0 V 偏压下,薄膜的摩擦系数高达 0.28;偏压为 -50 ~ -350 V 时,

DLC 薄膜的摩擦系数保持在 0.12 ~ 0.15,磨损率为  $5.28 \sim 7.28 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ ,具有优异的抗磨损性能.以 -100 V 偏压下沉积的薄膜为例(如图5) 分析摩擦界面的形貌和成份变化,在对磨球的磨斑表面上,覆盖有一定量的黑色转移层;在薄膜的磨痕两侧则分布有少量磨屑.与 DLC 薄膜相比,磨屑的 Raman 谱 G 峰位置和  $I(D)/I(G)$  略有增加,表现出石墨化的趋势.EDS 能谱[图5(c)]分析表明磨屑主要组成成份为 C、O、Fe.

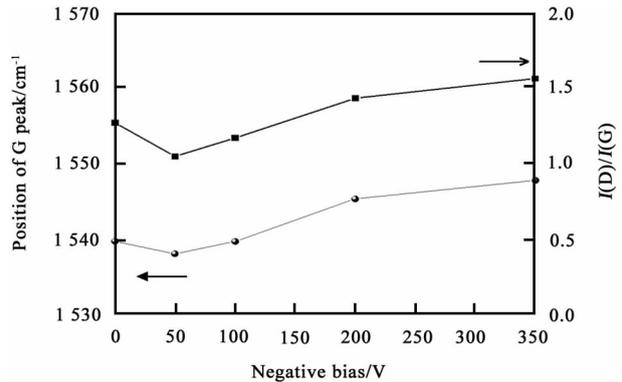


Fig. 3 G peak position and  $I(D)/I(G)$  of DLC films fitted by Raman spectrum

图3 经 Raman 光谱拟合

得到的 DLC 薄膜 G 峰位置和  $I(D)/I(G)$  值

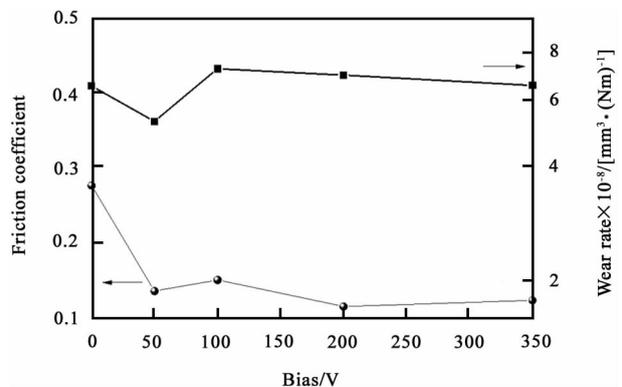
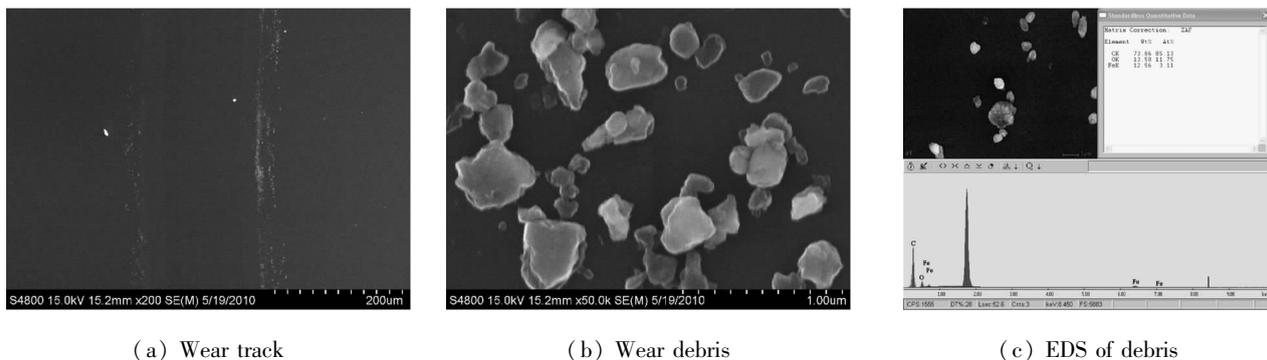


Fig. 4 Average friction coefficient and wear rate of DLC films under ambient Air

图4 不同偏压下

DLC 薄膜在大气下的平均摩擦系数及磨损率

可以推测,在摩擦界面处形成了附着于对磨球磨斑部分表面的转移层.薄膜、对磨球以及空气中的氧气和水分之间发生的摩擦化学反应<sup>[13]</sup> 使得转移层在相对湿度约为 60% ~ 80% 的环境下不能稳定存在,从而导致薄膜摩擦系数不稳定,且平均值大于 0.1. 0 V 偏压下,一方面入射碳氢基团可能受衬底



(a) Wear track (b) Wear debris (c) EDS of debris

Fig. 5 Surface morphologies of DLC films at -100 V under ambient Air

图 5 大气条件下 -100 V 偏压薄膜的磨痕(a)、磨屑(b)的表面形貌以及磨屑的 EDS 能谱图(c)

上电荷积累的影响,另一方面离子能量没有脉冲偏压作用下的时域变化,还需要后续试验来分析导致其较高摩擦系数和磨损率的沉积过程和结构特点.偏压为 -50 ~ -350 V 时,薄膜的摩擦系数和磨损率随偏压变化幅度不大,其趋势与薄膜和对摩球之间的初始赫兹接触半径的变化趋势类似,摩擦学行为主要由初始接触状态也即薄膜的力学性能所决定,推测原因认为在相同测试环境下,薄膜成份随偏压的变化不足以改变摩擦化学反应.

2.2.2 不同测试环境对摩擦学性能的影响

图 6 为 -100 V 偏压下制备的 DLC 薄膜在 N<sub>2</sub>, 20%、50%、80%湿度,水以及油润滑下的摩擦系数和磨损率.由图 6 可以看出:在 N<sub>2</sub> 惰性气氛、水润滑

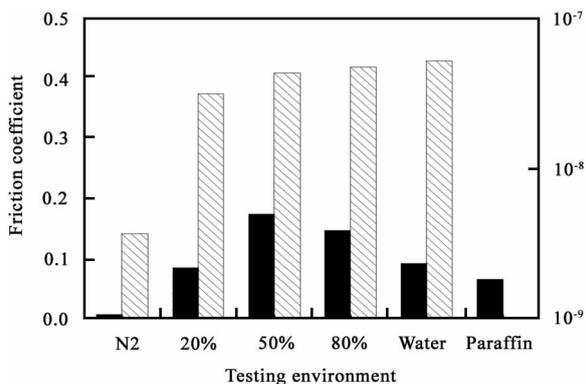


Fig. 6 Friction coefficient and wear rate under different testing atmosphere

图 6 不同测试环境下摩擦系数及磨损率

和油润滑条件下,薄膜具有较低的摩擦系数,平均值均小于 0.1,尤其在 N<sub>2</sub> 气氛下,摩擦系数降至 0.01 以下.在 20% 相对湿度下,摩擦系数约为 0.08;随湿度增加到 50%,薄膜的摩擦系数增加显著;湿度增至 80% 时,摩擦系数则略有下降.薄膜在各测试环

境下均显示出良好的抗磨减摩作用.在 N<sub>2</sub> 气氛下, DLC 薄膜的磨损率为 3.72 × 10<sup>-9</sup> mm<sup>3</sup> / (Nm);在湿度以及水润滑条件下,磨损率随环境中水份的增加由 3.10 × 10<sup>-8</sup> 升高到 5.06 × 10<sup>-8</sup> mm<sup>3</sup> / (Nm);在油润滑条件下观察不到磨损现象.图 7 为各环境下对摩球的磨斑形貌.磨斑均不同程度的被转移层覆盖.N<sub>2</sub> 环境下的转移层显得比较完整和致密[图 7(a)],其他环境下均为部分覆盖[图 7(b~d)].

一方面对摩球的主要成份是 Fe,有利于摩擦界面上转移层的形成;另一方面化学惰性的 N<sub>2</sub> 气氛不利于摩擦化学反应的发生,对转移层起到了保护作用,因而在 N<sub>2</sub> 气氛下薄膜具有非常低的摩擦系数和磨损率.根据估算<sup>[14]</sup>在介质为液体石蜡的油润滑条件下,一定程度上发生了流体动压润滑,因此摩擦系数较低,薄膜及对摩球上也没有观察到磨屑及磨痕的产生;对于液态水,其流体润滑作用并不明显,与水蒸汽的主要区别体现在液态水隔绝了摩擦界面与空气的接触,可能由于氧气的缺乏而影响了摩擦化学反应,因此水润滑条件下薄膜的摩擦系数较湿度环境下更低.

综上,线性离子束制备的 DLC 薄膜的摩擦学行为与传统含氢 DLC 薄膜相似,都对湿度及环境气氛有较强的依赖关系.在大气环境下薄膜摩擦系数较高,而在惰性 N<sub>2</sub> 条件下薄膜则具有非常低的摩擦系数.环境中氧气和水的含量越大,摩擦系数越大.这是由于摩擦界面上形成的转移层在不同测试环境中受到薄膜、对摩球以及环境中的氧气和水份之间的摩擦化学反应的影响,与大多数研究者的结论相符合<sup>[3,13,15]</sup>.

3 结论

a. 在 -50 V 偏压下,薄膜具有最高的硬度和

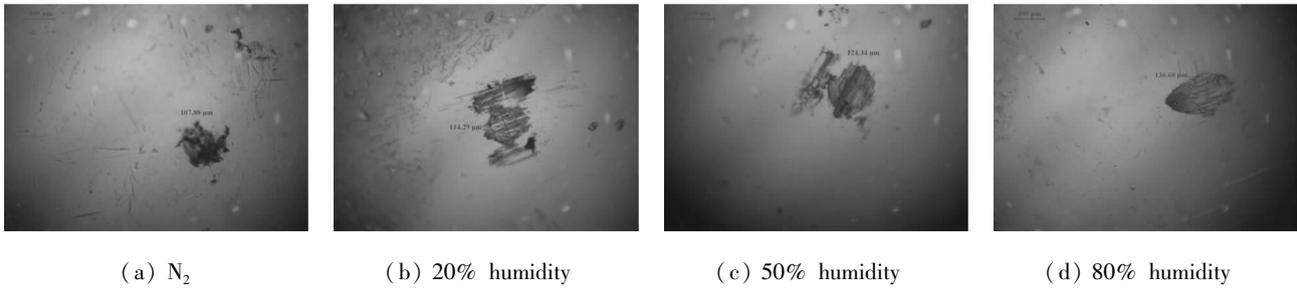


Fig. 7 Surface morphology of wear scar of counter ball at various test environment

图7 不同摩擦测试环境下对磨球的磨斑形貌

弹性模量,这与薄膜中最高的  $sp^3$  含量密切相关.

b. 衬底负偏压对薄膜在室温大气条件下的摩擦学性能没有显著的影响,薄膜具有较低的摩擦系数和磨损率,显示出良好的抗磨减摩作用.

c. 线性离子束制备的含氢 DLC 薄膜的摩擦学行为对湿度及环境气氛等比较敏感,主要归因于摩擦过程中,摩擦界面与环境中的氧气和水分发生的摩擦化学反应.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Robertson J. Diamond - like amorphous carbon [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002, 37(4 - 6):129 - 281.
- [ 2 ] Hauert R. An overview on the tribological behavior of diamond - like carbon in technical and medical applications [J]. *Tribology International*, 2004, 37 ( 11 - 12 ): 991 - 1 003.
- [ 3 ] Erdemir A, Donnet C. Tribology of diamond - like carbon films: recent progress and future prospects [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(18): R311 - R327.
- [ 4 ] Zhurin V V, Kaufman H R, Robinson R S. Physics of closed drift thrusters [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 1999, 8(1): R1 - R20.
- [ 5 ] Zharinov A V, Popov Y S. Acceleration of plasmaby a closed Hall current [J]. *Soviet Physics - Technical Physics*, 1967, 12(2): 208 - 211.
- [ 6 ] Shaballin A, Amann M, Kishinevsky M, et al. Industrial ion sources and their application for DLC coating [C]. *The Society of Vacuum Coaters 42nd Annual Technical Conference Proceedings*, 1999: 338 - 341.
- [ 7 ] Dai W, Wu G S, Sun L L, et al. Effect of substrate bias on microstructure and properties of diamond - like carbon films by linear ion beam system [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2009, 23(6): 598 - 603 (in Chinese) [代伟, 吴国松, 孙丽丽, 等, 衬底负偏压对线性离子束 DLC 膜的微结构和物性的影响[J]. *材料研究学报*, 2009, 23(6): 598 - 603].
- [ 8 ] Haerle R, Riedo E, Pasquarello A, et al.  $sp^2/sp^3$  hybridization ratio in amorphous carbon from C1s core - level shifts: X - ray photoelectron spectroscopy and first - principles calculation [J]. *Physical Review B*, 2001, 65(4): 045101.
- [ 9 ] Rybachuk M, Bell J. The effect of  $sp^2$  fraction and bonding disorder on micro - mechanical and electronic properties of a - C:H films [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(20 - 21): 7 855 - 7 860.
- [ 10 ] Ferrari A, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14 095 - 14 107.
- [ 11 ] Burtner D, Blacker R, Keem J, et al. Linear anode - layer ion sources with 340 - and 1500 - mm Beams [C]. *the Society of Vacuum Coaters 46th Annual Technical Conference Proceedings*, 2003: 263 - 268.
- [ 12 ] Barnat E, Lu T. Calculated sheath dynamics under the influence of an asymmetrically pulsed dc bias [J]. *Physical Review E*, 2002, 66(5): 056401.
- [ 13 ] Li H, Xu T, Wang C, et al. Friction - induced physical and chemical interactions among diamond - like carbon film, steel ball and water and/or oxygen molecules [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(9): 1 228 - 1 234.
- [ 14 ] Hamrock B, Dowson D. Isothermal elastohydrodynamic lubrication of point contacts. III - Fully flooded results [J]. *Journal of Lubrication Technology*, 1977, 99(2): 264 - 276.
- [ 15 ] Wang C B, Li H X, Xu T. Tribological property of diamond - like carbon film at different humidity in air [J]. *Tribology*, 2005, 25(5): 426 - 430 (in Chinese) [王成兵, 李红轩, 徐洮. 相对湿度对类金刚石薄膜摩擦磨损性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(5): 426 - 430].