

弧电流对电弧离子镀沉积超硬 ta-C 薄膜结构与性能的影响

王明磊^{1,2}, 程玮杰^{1,2}, 林国强^{1,2}

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

(2. 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:用电弧离子镀设备,以获得超硬四面体非晶 ta-C 薄膜为目的,通过改变弧电流(30~90 A),在硬质合金基体上制备了 5 组类金刚石(DLC)薄膜,主要考察弧电流对薄膜结构、性能以及获得超硬 ta-C 薄膜的影响规律。采用 SEM、Raman、XPS、纳米压痕以及摩擦磨损仪分别表征了薄膜的形貌、结构、力学性能以及摩擦性能。结果表明:当弧电流为 30 A 时,薄膜表面最为平整致密、大颗粒数量最少,Raman 谱的 I_D/I_G 值最小为 0.87、 sp^3 键含量最大为 64%,薄膜的硬度和弹性模量最大,分别为 56.7 和 721.1 GPa、弹性恢复系数高达 58.9%,且薄膜的摩擦系数最小为 0.073,表明此时获得了具有优异综合性能的超硬 ta-C 薄膜;但随着弧电流的增加,薄膜表面变得疏松多孔、表面大颗粒增多, I_D/I_G 增大、 sp^3 键含量减小,薄膜的硬度 H 和弹性模量 E 逐渐减小,薄膜的摩擦系数也逐渐增大、耐摩擦性能大大降低,此时薄膜又归于呈现普通的性能一般的 DLC 薄膜特征。分析表明,在选择优化的离子能量前提下,若用本实验的电弧离子镀技术制备性能优异的超硬四面体非晶 ta-C 薄膜,需控制薄膜在较小的离子通量和大颗粒数量下沉积生长,为此需选择较小的弧电流。

关键词: 电弧离子镀; 弧电流; ta-C 薄膜; 力学性能; 摩擦性能

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-3095-08

随着航空航天、新能源汽车、高铁等领域的迅速发展,其机械运动部件服役工况也愈加多变、复杂、苛刻,对表面润滑与防护薄膜材料抗磨性、多特性等方面提出愈来愈高的要求,致使传统过渡金属氮化物硬质薄膜(CrN、CrAlN、TiAlN)材料面临严峻挑战^[1-3]。类金刚石(diamond-like carbon, DLC)薄膜因具有高的硬度、优异的减摩抗磨性能、高热导率以及优异的化学惰性等性能^[4-6],有望成为从微观尺度的微机电系统到宏观尺度的工程部件都具有广泛应用的固体润滑材料^[7-8];并且在节能降耗、增加零部件寿命等汽车领域也表现出极大的应用潜力^[9]。其中,四面体非晶碳(ta-C)薄膜是一种特殊的 DLC 薄膜,它以 sp^3 杂化键为主, sp^3 杂化键含量一般高于 50%,且具有更高硬度和更加优异的力学性能^[9-11]。因此,ta-C 薄膜材料的研究和开发越来越受到人们的重视。

在 ta-C 薄膜制备方法中,由于电弧离子镀技术具有产生等离子体方式简单可靠、入射粒子能量高、离子化率高、沉积速率快等优点,也像制备传统过渡金属氮化物硬质薄膜一样被视为首选;另一方面,若能采

用电弧离子镀技术制备出高性能的 ta-C 薄膜,对拓展电弧离子镀的工艺范围及促进工业生产具有重要现实意义。为此,许多研究学者针对电弧离子镀制备碳基薄膜进行了广泛的研究,但目前还是主要通过改变偏压的方式,研究了离子能量对 DLC 薄膜结构和性能的影响,并得出了离子能量是获得高 sp^3 杂化键重要因素的结论^[12-15]。然而,众所周知,从离子镀成膜的微观决定性参数来讲,除了取决于由偏压决定的离子能量外,还取决于另一个重要参数,那就是由弧电流决定的离子通量。然而直至目前,通过改变弧电流来研究离子通量对沉积 DLC 影响的相关报道还很少,亦即关于形成高 sp^3 杂化键影响因素的研究还不甚深入。

采用电弧离子镀技术,在固定偏压的条件下,通过从 30 A 起每间隔 15 A 递增至改变弧电流的方式,制备出 5 组 DLC 薄膜,定性地研究离子通量对 DLC 薄膜结构和性能的影响规律;并对薄膜的形貌、相结构及硬度、弹性模量以及摩擦性能进行表征,目标是获得超高硬度以及综合性能优异的 ta-C 薄膜。

1 实验

收稿日期: 2021-10-22

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0101318); 国家自然科学基金(51972039); 辽宁振兴人才计划(XLYC1902122)

作者简介: 王明磊,男,1989年生,博士生,大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室,辽宁大连116024, E-mail: wmlgq18@163.com

采用直线型磁过滤脉冲偏压电弧离子镀设备沉积类金刚石薄膜，阴极靶材采用 99.999% 的高纯石墨，设备结构如图 1 所示。目前传统电弧离子镀膜技术主要的缺点是在燃烧石墨靶材时，产生大颗粒飞溅，从而影响镀层质量。而直线型磁过滤电弧离子镀装置成功地克服了以上缺点，因为在弧源体靶材端配置了磁过滤系统，该系统由两极可调节电流励磁线圈构成，其中一级磁场能约束弧斑运动，起到稳弧的作用，称为稳弧磁场；二级磁场能过滤去除大部分中性颗粒，称为聚焦磁场^[16]。

将硬质合金作为基体材料，在沉积薄膜之前，依次将抛光至镜面的硬质合金在丙酮、去离子水和高纯乙醇中进行超声波清洗，各清洗 10 min，烘干后放入真空室的样品台上。本底真空度为 2.0×10^{-3} Pa，通入 400 mL/min 的氩气，压强为 3.0 Pa，设置脉冲偏压幅值为 800 V，占空比为 80%，频率为 30 kHz，激发氩气产生辉光放电，并对硬质合金表面进行溅射清洗 30 min 以去除表面污染物；开启石墨靶，电弧电流设置为 50 A，脉冲偏压设置为 800 V/20%/30 kHz，清洗 5 min，以进一步去除吸附在合金表面上的污染物，并有助于提高膜基结合力。在各组薄膜合成实验中，首先固定其他参数数值，包括压强、温度和沉积时间和负

偏压等，尤其是负偏压选择近年来工业界已经应用的优化的脉冲负偏压，即幅值为 -200 V、占空比为 40%、频率为 30 kHz，然后仅通过改变弧电流来定性地改变离子通量，选择从设备允许的最小弧流 30 A 起，每间隔 15 A 递增，直到 90 A 止，共制备 5 组 DLC 薄膜。薄膜沉积的工艺参数如表 1 所示。

采用 Zeiss Supra 55 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析薄膜的表面和截面形貌。采用英国产的拉曼光谱仪 (Renishaw inVia, UK) 表征薄膜结构，光源为 Nd:He-Ne 激光器，其波长为 532 nm，结合倒置显微镜 (ZEISS Axiovert 25 型) 组成显微拉曼光谱仪。用 VG ESCALAB250 型 X 射线光电子谱测定和分析薄膜样品表面元素化学键状态。薄膜的弹性模量、硬度及评价薄膜的弹性恢复能力由 MTS Nanoindenter XP 型纳米压痕仪进行测定，采用连续刚度法测量 9 个矩阵点，最后取平均值以减小误差。为避免基体影响，测量时控制每次的最大压入深度为膜厚的 20%，且在纳米硬度随压入深度的连续变化曲线上取膜厚的 10% 对应的值作为薄膜硬度。用 HSR-2M 型高速往复摩擦磨损试验机测定摩擦系数，摩擦副采用直径为 3 mm 的 Si₃N₄ 球，载荷为 2 N，滑动距离 5 mm，测试时间 10 min。

2 结果与讨论

2.1 薄膜形貌

图 2 为 5 组不同弧电流的 DLC 薄膜表面和截面 SEM 形貌。从形貌图看，弧电流对其影响较大，当弧电流较低 (<60 A) 时，薄膜表面致密、平整，并且附着较少的大颗粒，其尺寸约为几十个纳米，薄膜厚度约为 539 nm；随着弧电流增加到 60 A 时，到达基体表面的粒子逐渐增多，薄膜表面变得疏松和不平整，并且形成了一个类似岛状的原子团簇，其尺寸为微米级；随着弧电流继续增加 (90 A)，薄膜表面形成的原子团尺寸有所减小。由于石墨靶表面弧斑数量增多，单位时间的热输入增大，石墨靶材表面的温度升高，伴随着石墨靶材溅射过程中的大颗粒数量增多。从截面形貌看，弧电流较低时，薄膜与基体的结合较好，

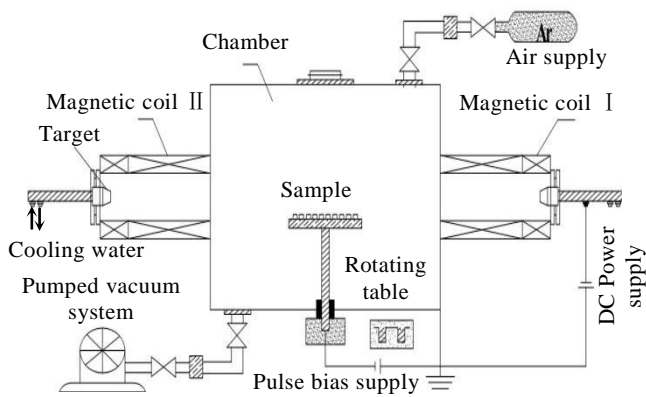


图 1 直线型磁过滤脉冲负偏压电弧离子镀膜机结构示意图
Fig.1 Schematic diagram of linear magnetic filtered pulse bias arc ion plating apparatus

表 1 DLC 薄膜的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of DLC films

Arc current/A	Working pressure/Pa	Pulsed bias			Temperature/°C	Deposition time/min
		Frequency/kHz	Amplitude/V	Duty cycle/%		
30	0.6	30	-200	40	80	90
45	0.6	30	-200	40	80	90
60	0.6	30	-200	40	80	90
75	0.6	30	-200	40	80	90
90	0.6	30	-200	40	80	90

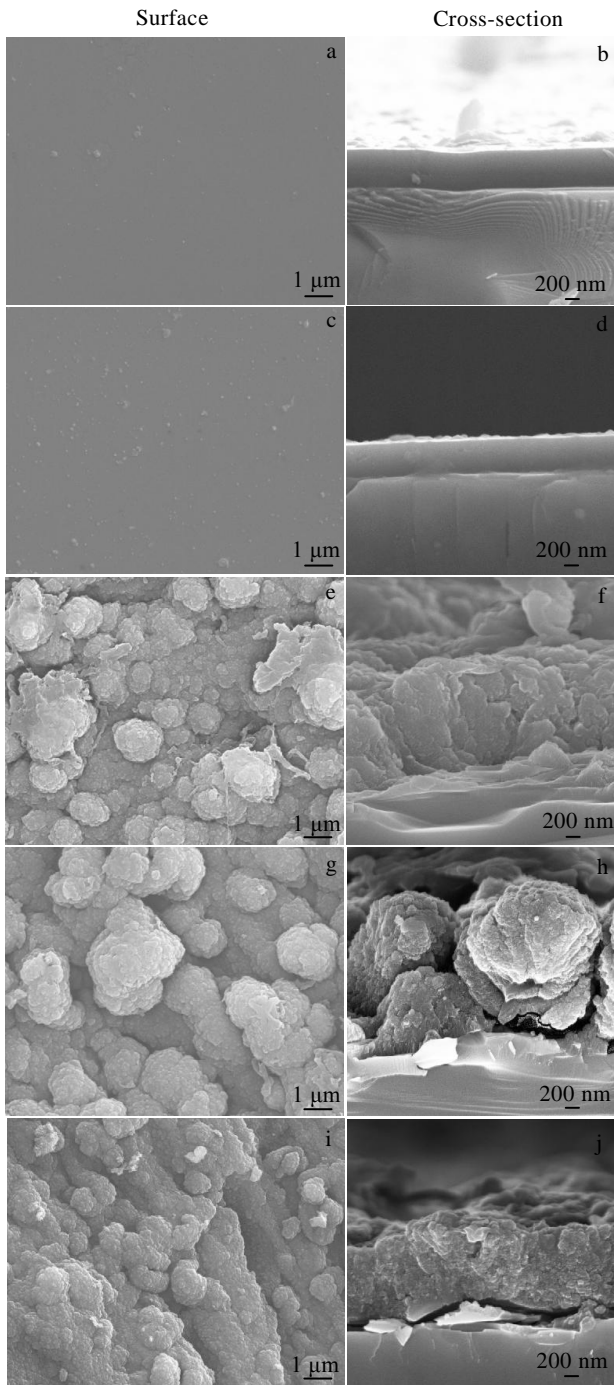


图 2 DLC 薄膜的表面、截面 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of surface and cross-section for DLC films deposited at different arc currents: (a, b) 30 A, (c, d) 45 A, (e, f) 60 A, (g, h) 75 A, and (i, j) 90 A

弧电流较大时(90 A),薄膜与基体界面处会发生蜷曲,起翘等现象,严重时甚至会崩膜,此时膜基结合力较差。这是因为在薄膜形核与生长过程中来自蒸发源的原子与基底会发生碰撞,吸附原子在基体表面上扩散迁移,相互碰撞结合成原子对或原子团,当反复进行的碰撞过程中一旦出现原子团中的原子数超过某一个

临界值时,原子团进一步与其他吸附原子结合,只向着长大的方向发展形成稳定的原子团。由于在基体表面上沉积更多的碳原子,稳定核将捕获这些吸附原子,并进一步长大为一个类似小岛的原子团^[17]。

2.2 薄膜拉曼光谱

碳薄膜的拉曼光谱在 800 ~ 2000 cm^{-1} 范围内存在其相应的特征谱线,对于可见光激发,分别在 1360 和 1580 cm^{-1} 附近存在 D 峰和 G 峰。D 峰和 G 峰都是由 sp^2 结构产生的,D 峰是由碳环中 sp^2 原子呼吸振动模式产生^[5,18]。G 峰是由碳环或长链中所有 sp^2 原子对的拉伸运动产生的。 I_D/I_G 本质上表示的是 sp^2 环结构的尺寸和数量,即石墨团簇尺寸和数量,并且 I_D/I_G 可用作定性估算 sp^3 杂化键含量的参数,即 I_D/I_G 越小表明薄膜中 sp^3 含量越多,硬度越高^[5,19]。另外,G 峰半峰宽(full width at half maximum, FWHM_G)和 G 峰位置 Pos_G 也表明一些结构信息,因 FWHM_G 是单波长参数,源于键长,键角的扭曲,表明薄膜内部的结构紊乱程度^[16,19,20]。因此, FWHM_G 成为石墨无序的判断标准,一般地,随着无序结构的增加而增加。

图 3 为不同弧电流下沉积 DLC 薄膜的拉曼光谱,弧电流在 30 ~ 90 A 的范围内,均显示其相应的特征谱线。从图中可以清晰地看出不同的弧电流条件下沉积 DLC 薄膜的拉曼光谱变化较大。当弧电流较低时(30, 45 A),在 1500 cm^{-1} 附近呈现了 1 个非对称的宽峰,明显区别于金刚石、石墨、炭黑,为典型的 ta-C 的特征峰^[20],然而因其不同的无序程度,特征峰的宽化程度也不同;随着弧电流增加到 60 A 时,DLC 薄膜的拉曼光谱发生了变化,拉曼谱频移分别在 1360 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 出现了比较明显的 D 峰和 G 峰组成的双峰结构,说明薄膜中存在具有纳米结构的石墨相^[4]。并且,弧电流为 75 和 90 A 时,薄膜也具有这种双峰结构。

DLC 薄膜 I_D/I_G 、G 峰半峰宽和 G 峰的峰位随着弧电流的变化关系如图 4 所示。随着弧电流的增大, I_D/I_G 和 Pos_G 值逐渐增加,而 FWHM_G 的值逐渐减小。当弧电流为 30 A 时, I_D/I_G 值最小到 0.87, I_D/I_G 值越小,说明薄膜中 sp^3 杂化键含量越高。DLC 薄膜的 G 峰宽化并向低波数移动,这主要由 2 个原因引起的: sp^2 杂化键键角的紊乱程度的增加和 sp^3 杂化键结构含量的增加。此外,非晶碳中随着键角无序度的增大和匹配位碳原子的增多,G 峰的峰位也会向低波数方向移动。因此,在较低弧电流(30 A)条件下制备的 DLC 薄膜,所观察到的 G 峰位较低,也暗示着存在键角无序;而在较高的弧电流(90 A)时,随着到达基体表面碳粒子数增多, I_D/I_G 值增大,而 FWHM_G 值减小,同时 G 峰位向高波数方向移动,表明薄膜的结构有序

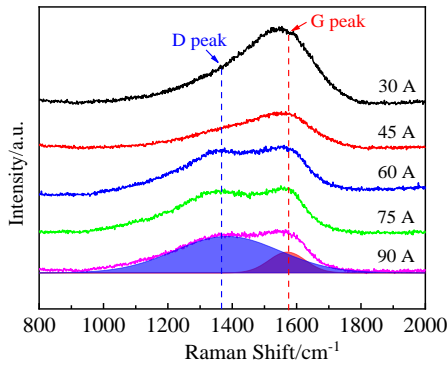


图 3 不同弧电流条件下沉积 DLC 薄膜的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of the DLC films deposited at different arc currents

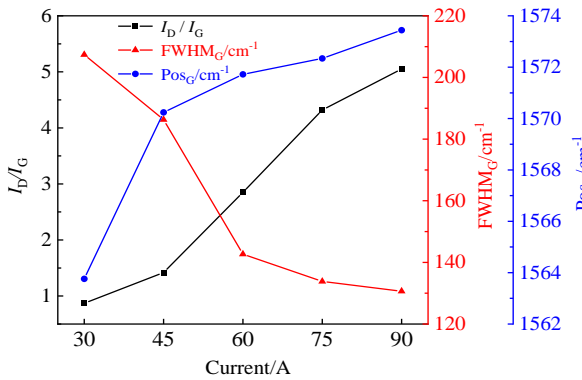


图 4 DLC 薄膜 I_D/I_G 、G 峰半峰宽和 G 峰的峰位随弧电流的变化关系

Fig.4 I_D/I_G , $FWHM_G$ and Pos_G of DLC films as a function of arc current

度增强^[21], 部分 sp^3 杂化键转变为 sp^2 杂化键, 导致薄膜中 sp^3 杂化键含量降低, 即导致 DLC 薄膜石墨化。

2.3 薄膜表面化学状态

为了进一步研究弧电流对 DLC 薄膜中 C 原子之间键合状态的影响和薄膜中 sp^3 杂化键成分的定量分析, 我们分别对在 30, 60 和 90 A 条件下沉积的 DLC 薄膜进行 XPS 检测。图 5a 为 DLC 薄膜都经过 300 s Ar^+ 刻蚀后的 XPS 全谱图, 采用非定型 C 1s 峰位(284.6 eV)对光电子能谱结合能进行校正。由图可知, 刻蚀 300 s 后, 结合能在 284~286 eV 之间呈现 C 1s 峰, 在 532 eV 呈现微弱的 O 1s 峰。图 5b 为 DLC 薄膜的 C 1s XPS 谱, 如图所示, 30, 60 和 90 A 所对应的主峰位置分别为 284.9, 284.8 和 284.8 eV。金刚石的 C 1s 主峰位于 285.6 eV, 半高宽 (FWHM) 大约在 1.45 eV; 而高纯石墨的 C 1s 主峰位于 284.4 eV, 半高宽 (FWHM) 大约在 1.35 eV。二者的主峰之间的电子结合能差值约

为 1.2 eV, 所测 DLC 薄膜的 C 1s 主峰位均在金刚石与石墨之间^[17]。

图 6 为 30, 60 和 90 A 下沉积 DLC 薄膜的 C 1s XPS 谱 Gauss-Lorenz 分峰拟合结果。如图所示, C 1s 峰由结合能处于 284.6 eV 附近的 sp^2 C 峰, 285.3 eV 附近的 sp^3 C 峰和 287.3 eV 附近的 C-O 组成。利用高分辨 C 1s XPS 谱分峰拟合峰及对应的峰面积计算原子相对百分含量, 得到 30, 60 和 90 A 下沉积 DLC 薄膜 sp^3 杂化键含量, 如图 7 所示。由图可见, 随着弧电流增加, DLC 薄膜 sp^3 杂化键含量从 30 A 的 64% 减小到 60 A 的 31%; 随着弧电流继续增加, sp^3 杂化键含量又下降到 90 A 的 25%。由此可得出, 弧电流值越大, DLC 薄膜中 sp^3 杂化键含量就越小, 并与上述拉曼分析中结果相一致。由 Raman 光谱和 XPS 分析结果表明, 当弧电流为 30 A 时, 我们已经获得了 ta-C 薄膜。

2.4 薄膜力学性能

图 8a 为 DLC 薄膜的硬度 H 和弹性模量 E 随弧电流的变化关系。由图可知, 随着弧电流的增加, DLC 薄膜的硬度和弹性模量均呈现逐渐减小的趋势。当弧电流为 30 A 时, 薄膜的硬度值和弹性模量值最大, 其值分别为 (56.7 ± 5.6) GPa 和 (721.1 ± 79.2) GPa; 当弧电流处于(60~90 A)时, 其薄膜的显微硬度和弹性模量数值较小, 并且随

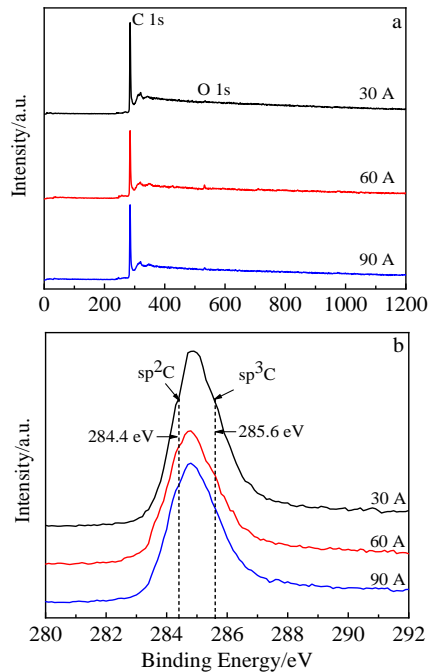


图 5 不同弧电流条件下沉积 DLC 薄膜的 XPS 全谱图和 C 1s XPS 谱

Fig.5 XPS full spectra (a) and C 1s XPS spectra (b) of DLC films deposited at different arc currents

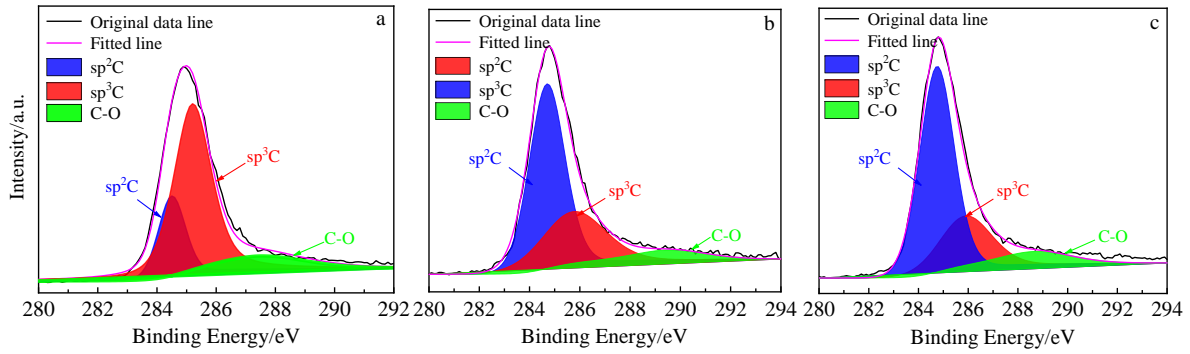


图 6 不同弧电流条件下沉积 DLC 薄膜的 C 1s XPS 分峰拟合谱

Fig.6 C 1s XPS fitting spectra of DLC films deposited at arc current of 30 A (a), 60 A (b) and 90 A (c)

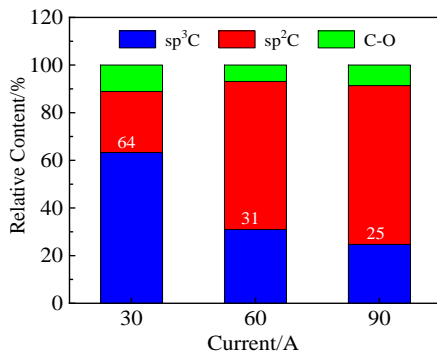


图 7 不同弧电流条件下沉积 DLC 薄膜的 sp³键含量

Fig.7 sp³ content of DLC films deposited at different arc currents

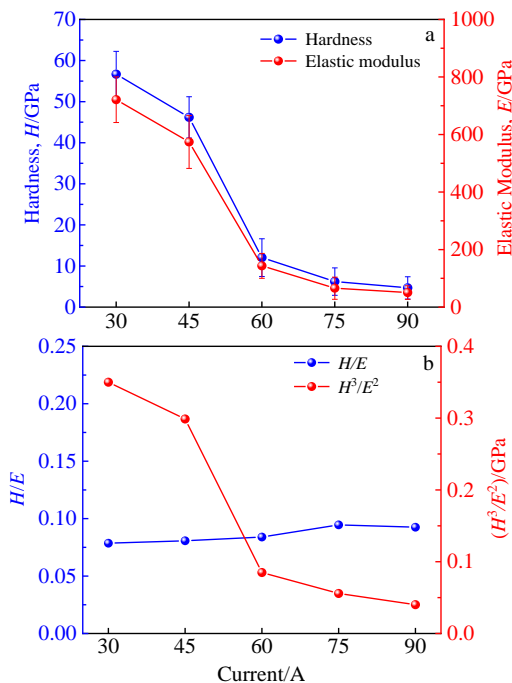


图 8 DLC 薄膜的硬度(H)、弹性模量(E)、H/E 和 H³/E²随弧电流的变化关系

Fig.8 Hardness H, elastic modulus E (a) and H/E, H³/E² (b) of DLC films as a function of arc current

弧电流变化不明显;当弧电流为 90 A 时,薄膜的硬度值和弹性模量值降到最小,其值分别为(4.7±2.7) GPa 和 (50.7±23.6) GPa。这是因为弧电流由小变大时,薄膜中碳原子杂化方式发生了改变。当弧电流较小时,薄膜中以 sp³杂化键为主,sp²杂化键含量较小;随着弧电流继续增加,薄膜中 sp²杂化键增多,薄膜发生石墨化,导致其硬度和弹性模量明显降低。

为了研究弧电流对 DLC 薄膜韧性影响,采用了 H/E 和 H³/E² 2 个指标评价薄膜的韧性。H/E 值与材料的断裂韧性有关,反映失效时的弹性模量,而 H³/E² 代表抵抗塑性变形能力^[22-24]。图 8b 为 DLC 薄膜的 H/E 和 H³/E² 随弧电流的变化关系。由图可知, H/E 随弧电流变化不明显,而 H³/E² 值明显减小,说明在较小的弧电流条件下制备的薄膜有较强的抵抗塑性变形的能力,这种能力随弧电流的增大而减弱^[22,25]。为了进一步表征 DLC 薄膜的弹性恢复能力,根据载荷与位移关系曲线,可计算出弹性恢复系数 W_e^[16,26]。其计算公式为:

$$W_e = \frac{U_e}{U_e + U_p} \times 100\% \quad (1)$$

其中 U_e 为卸载曲线与横坐标围成的面积, U_p 为加载曲线和卸载曲线与横坐标围成的面积, U_e 和 U_p 值均由 Origin 软件中积分功能计算获得的。为了减少测量误差,采取多次测量并取平均值。图 9a~9e 为不同弧电流条件下沉积 DLC 薄膜的载荷与位移曲线。如图 9 所示, DLC 薄膜的 W_e 均在 60% 左右,薄膜的弹性恢复能力还很高,即在外加载荷作用下,能够减少塑性变形存储更多的弹性变形功,有效防止薄膜开裂。在弧电流 30 A 时,即使薄膜硬度高达 56.7 GPa,其 W_e 也能保持在 58.9% 的水平,说明薄膜保持其高硬度的同时,其韧性也没有明显降低。另外,从图 9f 中不难看出,当弧电流为 30~45 A 时,薄膜的最大压入深度

小于 60~90 A 时的最大压入深度, 也说明弧电流为 30~45 A 时, 薄膜抵抗外力的能力更强。

2.5 薄膜摩擦性能

图 10 为 DLC 薄膜的摩擦系数。图 10a 为摩擦系数与时间的变化曲线, 由于前 1~2 min 薄膜表面与摩擦副处于磨合阶段, 并受到表面大颗粒影响, 摩擦系数的取值会产生一定的波动, 此时其值并不稳定; 随着摩擦实验进行, 摩擦系数取值相对稳定, 进入了稳态磨损阶段, 通常取该阶段曲线的平均值作为薄膜的摩擦系数。如图 10b 所示, 薄膜的摩擦系数随着弧电流的增加而增大。基体为硬质合金, 其摩擦系数为 0.285。当弧电流为 30 A 时, 薄膜摩擦系数最小, 其值为 0.073, 这是由薄膜组织结构决定的, 弧电流较小时, 薄膜表面致密, 大颗粒小, sp^3 杂化键含量较高, 显微硬度和弹性模量高, 致使该条件下的 ta-C 薄膜具备优异的摩擦学性能。同时, 在摩擦过程中, 薄膜与摩擦副的接触界面处受到很强的热力学驱动力, 促使部分具有四面体非晶碳结构向类石墨相结构转变, 从而形成了一层具有低剪切强度的石墨摩擦层, 起到润滑作用^[27]。当弧电流增大到 60 A 时, 摩擦系数为 0.205, 并小于基体材料的摩擦系数, 但随着弧电流继续增加, 其值超过基体的摩擦系数, 增加到 0.381 和 0.453。在以上的拉曼光谱和光电子能谱分析中, 虽然当弧电流较高时, 薄膜的 sp^2 杂化键含量就已经较高, 但这与此时薄膜表面形成的一个个凹凸不平的形貌和较多的

表面大颗粒有关。

综合以上所有结构和性能的分析结果可知, 在固定了由负偏压决定的离子能量前提下, 用本实验的电弧离子镀技术可以制备出平整致密、 sp^3 键含量大于 50%、硬度高于 40 GPa, 且摩擦系数低于 0.10 的具有优异综合性能的超硬四面体非晶 ta-C 薄膜, 但其只会在弧电流较小的条件下出现。这是由于, 由 Lifshitz^[28] 和 Robertson^[29] 提出来的亚表层注入模型可知, 类金刚石碳基薄膜的微观结构、硬度、键价结构主要与入射离子能量 E_i 及薄膜生长过程有关。 E_i 可由以下公式^[30] 得到:

$$E_i = e(V_p - V_b) + E_0 \quad (2)$$

式中, e 为离子带电量; V_p 为等离子体电势; V_b 为基片负偏压; E_0 为离子初始能量。 E_0 主要与弧电流有关, 其大小为 20~40 eV^[31], 但 E_i 的大小主要是由施加在基体上的负偏压决定的。研究发现, 入射离子能量为 100 eV 时薄膜中的 sp^3 杂化键的含量最大。当碳离子能量低于 100 eV 时, 离子无法注入薄膜亚表层, 而只能停留在表面以 sp^2 杂化结构的方式生长; 当碳离子能量高于 100 eV 时, 额外的离子能量可以使薄膜内部原子发生局域结构和应力弛豫, 促使部分 sp^3 杂化键转变为 sp^2 杂化键, 导致薄膜中 sp^3 杂化键含量降低^[17]。这里基体负偏压为脉冲负偏压模式, 其幅值设定为 -200 V, 占空比为 40%, 就其二者相乘后的平均能量而言, 与 Lifshitz 和 Robertson 得出的 100 eV 相接近,

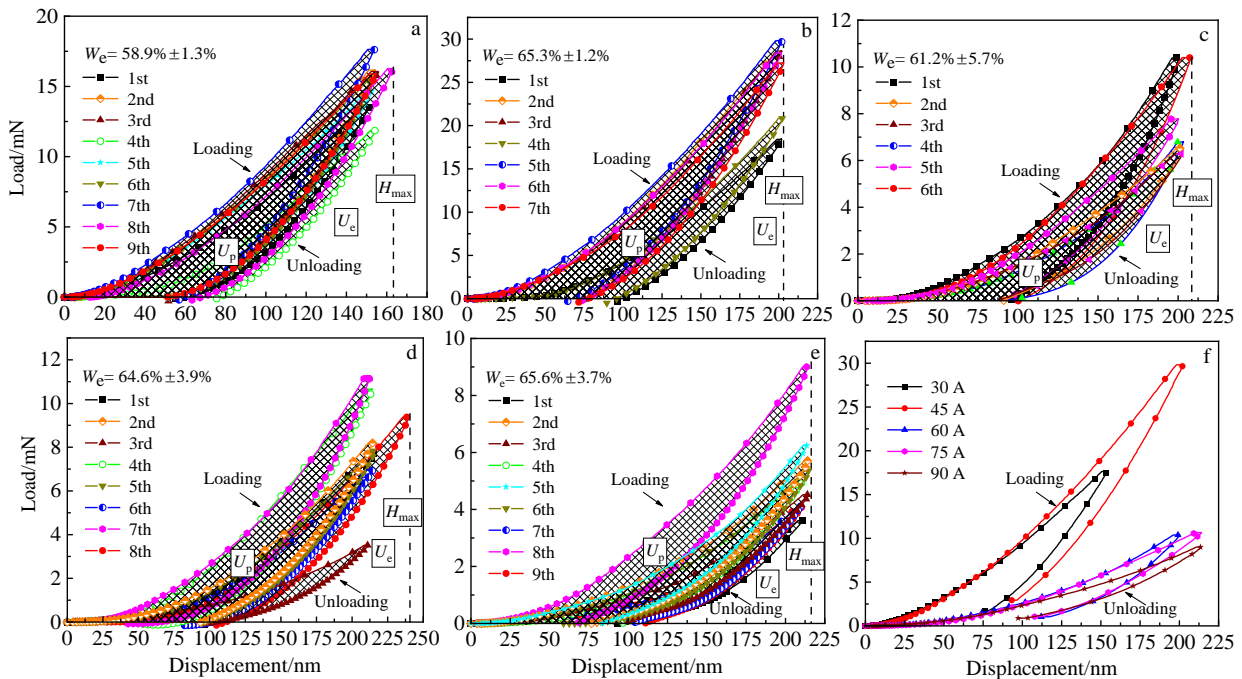


图 9 不同弧电流条件下沉积 DLC 薄膜的加载卸载位移曲线

Fig.9 Load and unload-displacement curves of the DLC films deposited at different arc currents: (a) 30 A, (b) 45 A, (c) 60 A, (d) 75 A, (e) 90 A, and (f) primitive curves

这说明我们选择的负偏压使得离子能量恰处在优化的范围内。在此基础上, 重点研究在固定优化的离子能量的前提下弧电流对沉积的 DLC 薄膜的结构与性能的影响。从本质上看, 一方面, 弧流的增大主要表现为靶材附近气相状态靶材离子的增多以及 E_0 增大, 即离子通量增大和离子初始能量增大。在固定负偏压的条件下, 在基片表面附近形成的等离子体鞘层厚度被认为是相等的以及等离子体中的碳离子是在鞘层中被加速而获得能量的^[32]。随着弧流的增加, 在离子进入鞘层之前, 碳离子数量增多, 碳等离子体密度增大, 总的离子能量增加, 当离子穿越等离子体鞘层到达基片表面时, 在成膜初期, 碳离子注入到基片表面, 可形成局部高压应力, 有利于 sp^3 杂化键的形成; 但随着后续碳离子数量和能量的增加, 基片表面温度升高, 已形成的 sp^3 杂化结构受到“原子锤顶”的轰击作用^[33], 从而导致部分 sp^3 杂化键转变为较稳定的 sp^2 杂化键, 这是薄膜中 sp^3 杂化键含量随着弧流增大而减小的主要原因。因此, 弧流变化涉及的是成膜离子能量和数量的变化, 与改变偏压相比, 能量的变化相对较小, 而数量的变化为主要因素。另一方面, 随着弧流增大, 石墨靶表面弧斑数量增多, 单位时间的热输入也增大, 石墨靶材表面的温度升高, 伴随着石墨靶材溅射过程中的大颗粒数量增多, 尺寸增大; 磁过滤系统只能过滤掉部分大颗粒, 一部分中性大颗粒却无法根除, 因此最终沉积到薄膜中大颗粒数量和尺寸均有所增加。在薄膜的形核和生长过程中,

石墨大颗粒作为污染物, 与基片或已沉积薄膜表面发生相互碰撞, 大颗粒被吸附基片或薄膜表面, 占据了原子的形核位点, 降低了原子形核功, 导致薄膜原子的形核数量减少; 而且大部分的大颗粒属于中性粒子, 不带电, 主要靠物理吸附于基片或薄膜表面, 当大颗粒占据形核位点时, 在其附近的碳原子键合会遭到破坏, 导致处于亚稳态的四面体非晶态结构向更加稳定的石墨环状结构转变, 即造成薄膜中 sp^3 键含量减少而 sp^2 键增多。可见, 在固定优化的离子能量的前提下, 通过选择较小的弧电流来尽量控制到达基片的离子通量和大颗粒的数量, 才可制备出性能优异的超硬四面体非晶 ta-C 薄膜。

3 结论

1) 当弧电流为 30 A 时, 薄膜表面最为平整致密、大颗粒数量最少, Raman 谱的 I_D/I_G 值最小为 0.87、 sp^3 键含量最大为 64%, 薄膜的硬度和弹性模量最大, 分别为 56.7 GPa 和 721.1 GPa、弹性恢复系数高达 58.9%, 且薄膜的摩擦系数最小为 0.073, 此时获得了具有优异综合性能的超硬四面体非晶 ta-C 薄膜。

2) 随着弧电流的增加, 薄膜表面变得疏松多孔、表面大颗粒增多, I_D/I_G 增大、 sp^3 键含量减小, 薄膜的硬度 H 和弹性模量 E 逐渐减小, 薄膜的摩擦系数也逐渐增大、耐摩擦性能大大降低, 此时获得的仍是一般性能的普通 DLC 薄膜。

3) 在选择优化的离子能量前提下, 若用本实验的电弧离子镀技术制备性能优异的超硬四面体非晶 ta-C 薄膜, 需控制薄膜在较小的离子通量和大颗粒数量下沉积生长, 为此需选择较小的弧电流。

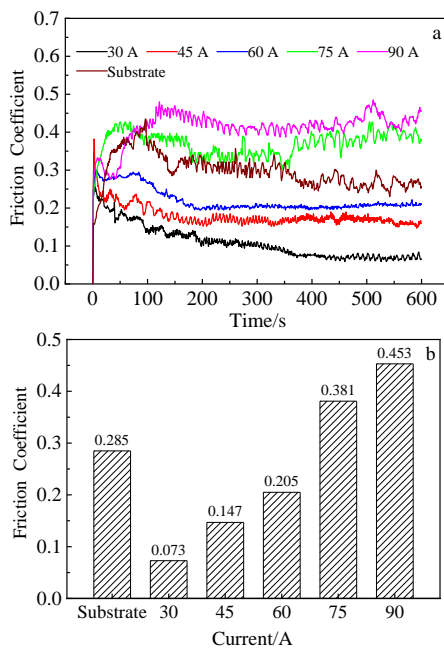


图 10 DLC 薄膜的摩擦系数

Fig.10 Friction coefficient of DLC films as a function of sliding time (a) and arc current (b)

参考文献 References

- [1] Sun Kun, Diao Dongfeng. *Carbon*[J], 2020, 157: 113
- [2] Ferreira Rita, Carvalho Óscar, Sobral Lu í *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126 377
- [3] Fan Qixiang, Zhang Jiaojiao, Wu Zhenghuan *et al. Acta Metall Sin Engl Lett*[J], 2017, 30(12): 1221
- [4] Bhowmick S, Khan Z U, Banerji A *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 450: 274
- [5] Ding J C, Dai W, Zhang T F *et al. Thin Solid Films*[J], 2018, 663: 159
- [6] Zhang Lin(张 林), Lin Guoqiang(林国强), Ma Guojia(马国佳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2123
- [7] Zhou Shengguo, Wang Liping, Lu Zhibin *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22: 15 782
- [8] Wang Keliang(汪科良), Zhou Hui(周 晖), Zhang Kaifeng(张凯锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属

- 材料与工程[J], 2021, 50(6): 2017
- [9] Komlenoka M S, Arutyunyan N R, Komlenoka V V *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2016, 65: 69
- [10] Wei Jing, Guo Peng, Liu Linlin *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2020, 516: 146 115
- [11] Wei Jing(魏菁), Li Hanchao(李汉超), Ke Peiling(柯培玲) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2018, 33(11): 1173
- [12] Qiang Li, Yu Sancheng, Liu Guangqiao *et al.* *Diamond & Related Materials*[J], 2020, 101: 107 614
- [13] Dong Hongming, He Zhen, Zhang Sam *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 358: 987
- [14] Liu J Q, Wu Z Y, Cao H T *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 360: 391
- [15] Zavaleyev V, Walkowicz J. *Thin Solid Films*[J], 2015, 581: 32
- [16] Mo Yajie(莫亚杰), Wang Minglei(王明磊), Cheng Weijie(程玮杰) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2020, 35(6): 675
- [17] Xue Qunji(薛群基), Wang Liping(王立平). *Diamond-like Carbon-based Thin Films*(类金刚石碳基薄膜材料)[M]. Beijing: Science Press, 2012: 471
- [18] Zhou Yong, Guo Peng, Liu Linlin *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 361: 83
- [19] Liu X, Zhang W, Sun G. *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 365: 143
- [20] Guo Ting, Kong Cuicui, Li Xiaowei *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 410: 51
- [21] Guan Xiaoyan, Lu Zhibin, Wang Liping. *Tribol Lett*[J], 2011, 44: 315
- [22] Xu Xiaowei, Guo Peng, Zuo Xiao *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 402: 126 347
- [23] Sakharova N A, Fernandes V J, Oliverra M C *et al.* *Mater Sci*[J], 2010, 45: 3812
- [24] Neuville S, Matthews A. *Thin Solid Films*[J], 2007, 515: 6619
- [25] Dai Wei, Gao Xiang, Liu Jingmao *et al.* *Diamond & Related Materials*[J], 2016, 70: 98
- [26] Dwivedi N, Kumar S, Malik A H K. *Appl Phys*[J], 2012, 112: 023 518
- [27] Kong Cuicui, Guo Peng, Sun Lili *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 342: 167
- [28] Lifshitz Y. *Physics Review Letter*[J], 1990, 41: 10 468
- [29] Robertson J. *Diamond & Related Materials*[J], 1993, 2: 984
- [30] Tay B K, Shi X, Cheah L K *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1997, 308(1): 199
- [31] Li Liuhe(李刘合), Liu Hongtao(刘红涛), Luo Ji(罗辑) *et al.* *Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2016, 65(6): 065 202
- [32] Lin Guoqiang, Zhao Yanhui, Guo Huimei *et al.* *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*[J], 2004, 22(4): 1218
- [33] Liu Hongye(刘宏也). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Heilongjiang: Harbin Institute of Technology, 2017

Influence of Arc Current on Structure and Properties of the Super-Hard ta-C Film Deposited by Arc Ion Plating

Wang Minglei^{1,2}, Cheng Weijie^{1,2}, Lin Guoqiang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Key Laboratory for Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian 116024, China)

Abstract: Five groups of diamond-like carbon (DLC) films were deposited on cemented carbide substrates by arc ion plating (AIP) under different arc currents ranging from 30 A to 90 A, aimed at the preparation of the super-hard ta-C film. The influences of arc current on the phase structure, microstructure, carbon atoms bond, mechanical properties and friction behavior of DLC films were studied by various measurement tools, such as scanning electron microscope, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectrometry, nanoindenter and ball-on-disk tribometer, respectively. The results indicate that when the arc current is the lowest at 30 A, the surface of DLC film is the most smooth and compact, and the number of large particles is the least. The minimal ratio I_D/I_G and the maximum sp^3 bond content are 0.87 and 64% at the arc current of 30 A, respectively. The ta-C film exhibits excellent performance including the highest hardness and modulus of 56.7 GPa and 721.1 GPa, respectively, the highest elastic recovery coefficient of 58.9% and the lowest friction coefficient of 0.073 while arc current is 30 A. However, the surface of the film becomes loose and porous, and the number of large particles on the surface increase with the increase of arc current. The ratio I_D/I_G increases and sp^3 bond content decreases with increasing arc current. The hardness and modulus of DLC films decrease gradually, the ratio H/E changes slightly and H^3/E^2 decreases, and the friction coefficient increases with increasing arc current. In this work, to prepare super-hard tetrahedral amorphous ta-C films with an excellent performance by arc ion plating under the premise of optimal ion energy, it is necessary to control the deposition and growth of the films under a small ion flux, which requires a small arc current to achieve.

Key words: arc ion plating; arc current; ta-C film; mechanical property; tribological property

Corresponding author: Lin Guoqiang, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84708380-8301, E-mail: gqclin@dlut.edu.cn