

# 选择性键合金属-类金刚石复合薄膜的性能研究

王志峰, 徐斌, 张书姣, 朱丽楠, 周兵

(太原理工大学, 太原 030024)

**摘要:** **目的** 研究具有选择性键合作用的掺杂金属元素 (Cu、Al、Ti) 对类金刚石 (DLC) 薄膜的结构和摩擦学性能的影响。**方法** 以高纯石墨及其与金属复合靶作为靶材, 采用离子源镀膜技术分别在 n-型(100) 单晶硅片和抛光 304 不锈钢片基体上制备金属-DLC 复合膜。采用 514.6 nm 氩离子激发源的 Raman 光谱仪, 对金属-DLC 复合薄膜进行拉曼光谱分析。采用努氏硬度计和表面轮廓仪测量计算薄膜的硬度和残余应力。采用原子力显微镜 (AFM) 观察 DLC 薄膜的表面形貌和结构。使用球-盘滑动磨损试验机对 DLC 复合薄膜进行摩擦学性能分析。**结果** 类金刚石薄膜中掺入不同金属元素掺杂后, 摩擦系数保持相对稳定, 但磨损率存在较大差异。无掺杂 DLC 膜中的  $sp^3$  键含量最高, 薄膜硬度高, 残余应力大, 在摩擦过程中易脱落。Ti-DLC 金属复合膜的表面质量最好, 结构致密, 残余应力释放的同时保持较高的硬度, 测得其磨损率最低, 为  $0.13 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{nm}$ 。**结论** 通过在 DLC 膜中掺杂不同键合能力的金属元素能够调控 DLC 薄膜的微观结构, 改善薄膜的力学性能 (硬度、残余应力), 提高薄膜的抗磨损性能。薄膜的摩擦学性能与薄膜的微观结构与金属掺杂元素的存在形态有关。

**关键词:** 金属掺杂; 类金刚石薄膜; 硬度; 残余应力; 摩擦学性能; 多相结构

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0110-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.017

## Properties of DLC Films Doped with Metal by Selective Bonding

WANG Zhi-feng, XU Bin, ZHANG Shu-jiao, ZHU Li-nan, ZHOU Bing

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study effects of DLC films doped with metallic elements (Cu, Al, Ti) featuring in selective bonding on structure and tribological properties of such DLC films. With high purity graphite and metallic composite target as targets, metallic composite DLC films were fabricated on n-(100) single crystal silicon wafers and polished stainless steel sheets 304 by applying ion-source plating technology. The Raman Spectrometer excited by 514.6 nm  $\text{Ar}^+$  was used to analyze the metallic composite DLC films. Knoop hardness tester and surface profiler were used to calculate microhardness and residual stress of the metallic composite films. AFM was used to analyze morphology and structure of DLC films. Ball-disk sliding abrasion tester was used to analyze tribological property. The films doped with different metallic elements exhibited various properties.

收稿日期: 2017-01-28; 修订日期: 2017-04-09

**Received:** 2017-01-28; **Revised:** 2017-04-09

**基金项目:** 国家自然科学基金 (51502193); 山西省重点研发计划和应用基础项目 (201603D421035 & 201601D021057)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51502193), Key R&D Program and Natural Science Foundation of Shanxi Provincial (201603D421035 & 201601D021057)

**作者简介:** 王志峰 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为类金刚石薄膜的结构、性能及应用。

**Biography:** WANG Zhi-feng (1991—), Male, Master, Research focus: structure, properties, and application of diamond-like films.

**通讯作者:** 周兵 (1982—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能薄膜材料、等离子体制备技术。

**Corresponding author:** ZHOU Bing (1982—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: functional thin films and plasma preparation technology.

The wear rate changed a lot while frictional coefficient was stable after doping with different metallic elements. The original DLC films featured in maximum content of  $sp^3$  bonding, high hardness, residual stress and easy falling-out during friction process. The Ti-DLC composite films featured in good surface quality and compact structure. The films maintained at high hardness while releasing residual stress. The minimum measured wear rate of Ti-DLC composite films was  $0.13 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{nm}$ . Doping different metallic elements in DLC films can control microstructure, improve mechanical properties (including hardness and residual stress) and abrasion resistance obviously. The tribological properties of the films are closely related to film microstructure and the existing form of metallic elements.

**KEY WORDS:** metal doping; diamond like carbon films; hardness; residual stress; frictional properties; multiphase structure

类金刚石薄膜 (Diamond-like carbon, DLC) 是一类含有金刚石结构 ( $sp^3$  杂化键) 和石墨结构 ( $sp^2$  杂化键) 的亚稳态非晶物质, 碳原子主要以  $sp^3$  杂化键和  $sp^2$  杂化键结合。DLC 薄膜具有高硬度、优异的耐磨性和低摩擦系数、高热导率、低介电系数、宽带隙、良好的光学透过性及生物相容性等优点, 在机械、电子、光学、航空、生物医学等领域有重要应用<sup>[1-3]</sup>。但是, 在对其研究和应用过程中, 人们发现 DLC 薄膜的内应力高, 导致膜基结合力很弱, 薄膜在使用过程中很容易破裂、脱落, 从而制约着 DLC 薄膜的进一步应用和发展。因此, 提高膜基结合力、改善 DLC 薄膜摩擦学性能成为广大研究者追求的目标之一。目前, 为了解决该问题, 通常采用在 DLC 薄膜中掺入异质元素、构筑功能化梯度多层 DLC 膜或者进行热处理等方法<sup>[4-7]</sup>。其中, 一种非常有效的方法是通过在 DLC 薄膜的非晶碳网络结构中引入异质元素形成具有高硬度、超韧性、低摩擦功能特性的多相结构, 从而降低 DLC 膜内应力, 提高薄膜与基体的粘附性。

目前为止, 大多数研究者选择强碳金属 Ti、W 和非金属元素 N、Si 等作为掺杂元素引入到 DLC 薄膜中, 以此来提高薄膜的机械和摩擦学性能<sup>[8]</sup>。强碳金属 Ti 掺入 DLC 薄膜中, 可以与 C 元素反应形成硬质碳化物纳米晶颗粒, 而弱碳金属 Al 和 Cu 很少与 C 元素进行反应, 它们大多数以单质纳米晶颗粒的形式分布在 DLC 薄膜基体中。Zhang 等人<sup>[9]</sup>研究发现, 将 Al 掺杂入 DLC 薄膜中可以提高  $sp^2$  杂化碳的含量, 从而在一定程度上降低了薄膜硬度, 也有利于薄膜内应力的释放, 膜基结合力也大幅度提高。赵栋才等人<sup>[10]</sup>利用纯铜靶作脉冲阴极, 制备了不同铜含量的 DLC 复合膜。他们发现 DLC 复合膜的摩擦因数随着铜含量的增加, 一直缓慢增加, 并且磨损量也慢慢增加。他们分析认为这是由于 Cu 不与碳反应而以 Cu 原子单质的形式填充在某一个晶格位置, 当铜含量增加, 被占据的晶格位置也增加, 磨损量也跟着增大。然而, 综合文献分析, 不同金属原子在 DLC 复合薄膜中形成的多相结构 (强碳金属碳化物硬质相和弱

碳、非碳金属纳米晶软质相) 对 DLC 薄膜的结构和性能的影响仍然缺乏深入的系统研究。因此, 根据金属与碳反应能力的强弱, 选取了能与碳形成强碳化物的强碳金属元素 Ti 以及能与碳进行微弱反应的弱碳金属元素 Al 和基本不与碳发生反应的非碳金属元素 Cu 作为掺杂元素, 通过改变掺杂剂种类在薄膜中形成强碳金属碳化物和弱碳、非碳金属纳米晶软质相多相结构, 深入研究选择性化学键合金属掺杂对 DLC 复合膜的微观结构调控和薄膜的力学和摩擦学性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

采用离子源技术制备沉积金属 Me(Ti、Cu、Al)-DLC 复合膜, 通过控制气体 (Ar) 流量, 改变真空室内工作气压, 调整靶面电流, 达到改善薄膜质量的目的。采用该法制备碳膜可以有效控制薄膜组成, 得到高能粒子, 从而能够优化沉积条件。离子源镀膜结构示意图如图 1 所示。为表征薄膜材料的结构和性能, 采用 n-型(100)单晶硅片和抛光 304 不锈钢片作为基体材料进行同步镀膜。单晶硅片用于薄膜成分组成、结构表征和力学性能测试, 不锈钢片用于薄膜的摩擦学性能测试。放入真空室前, 先将硅片和不锈钢片依次在纯丙酮、乙醇和去离子水中各超声清洗 20 min。沉积薄膜前, 将基体放入真空室进行氩离子束刻蚀清洗 15 min, 以除去基片表面杂质, 增强薄膜与基体的结合力。真空室内的本底真空度为  $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ , 沉积过程中在真空室内通入高纯 Ar 气, 通过调节流量计, 维持氩气分压为 0.5 Pa。对离子束电流进行调试, 选取工作电流为 1.5 A, 以获得稳定的离子束。离子源靶材为石墨靶及其与金属 (Cu、Al、Ti) 复合靶 (金属丝缠绕在靶面上), 靶材直径为 10 cm, 厚度为 8 mm, 靶与基底间距离为 15 cm。分别在硅片和不锈钢两组基片表面上沉积金属 Me(Ti、Al、Cu)-DLC 复合膜, 沉积时间 15 min, 具体工艺参数如表 1 所示。

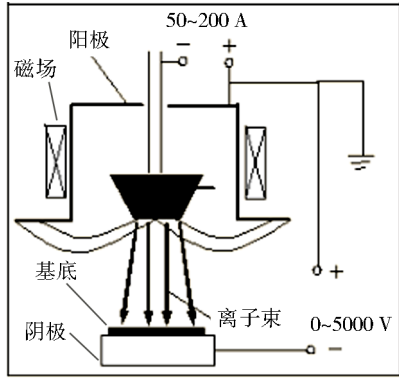


图 1 离子源镀膜示意

Fig.1 Schematic of ion plating

表 1 不同金属复合 DLC 薄膜的沉积参数

Tab.1 Deposition parameter different metallic composite DLC films

样品	靶面电流/A	离子源工作参数	气体流量 (sccm)
纯DLC	0.25 ~ 1.37	~ 2700 V×1.50 A	48 ~ 52
Cu-DLC	~ 1.34	3800 ~ 4250 V×1.50 A	
Al-DLC	~ 1.30	5000 V×1.50 A	
Ti-DLC	~ 1.36	5000 V×1.50 A	

## 1.2 结构及性能测试

本实验中，薄膜结构分析采用英国雷尼绍 (Renishaw) 公司生产的 inVia 型激光 Raman 光谱仪，氦离子激发源波长为 514.6 nm，激光功率为 20 mW；使用莱卡显微镜，配备一个 20 倍目镜以及 5 倍、20 倍、50 倍短焦物镜头外加 50 倍的长焦物镜头各一个，扫描范围为 50~2000  $\text{cm}^{-1}$ ，狭缝宽度固定在 15  $\mu\text{m}$ ，单晶硅晶态扫描强度达 30 000 以上。采用俄罗斯 NT-MDT 公司生产的 Solver-Pro 型原子力显微镜分析 DLC 复合薄膜的形貌和结构，垂直方向分辨率为 0.5~1 nm，水平方向为 5~10 nm，扫描范围为 50  $\mu\text{m}$ ×50  $\mu\text{m}$ ，扫描速率为 1.0  $\mu\text{m}/\text{s}$ ，扫描点数目 512×512，样品尺寸 25 mm×225 mm×8 mm，工作环境的温度为 (22±4)  $^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度≤70%，使用功率≤300 W。采用 AFFRI DM-8 努氏硬度计测量薄膜的硬度，菱形金刚石压头与菱形的长边夹角为 172°30'，压痕载荷和持续时间分别为 0.245 N 和 10 s。由于制备的样品薄膜厚度均未超过 1  $\mu\text{m}$ ，所以努氏硬度计测定的结果为薄膜和基体的复合硬度。为了减少测试误差，对每个试样进行 10 次测试并取平均值。采用 (Dektak XT, Bruker) 表面轮廓仪测量基片镀膜前后的曲率半径，并根据 Stoney 公式<sup>[11-12]</sup>计算薄膜的残余应力：

$$\sigma = \frac{1}{6R} \frac{E_s}{1-\gamma_s} \frac{t_s^2}{t_f} \quad (1)$$

式中： $t_s$  和  $t_f$  分别为基底和薄膜的厚度； $E_s$  和  $\gamma_s$

分别为基底的弹性模量和泊松比； $R$  为镀膜前后曲率半径的变化量。其中， $E_s=146 \text{ GPa}$ ， $\gamma_s=0.266$ ， $t_s=0.5 \text{ mm}$ 。使用自制球-盘滑动摩擦-磨损试验机测试薄膜的摩擦磨损性能，试验薄膜沉积在盘试样表面，对偶件为直径 6 mm 的 GCr15 钢球，载荷 2 N。试验条件为干摩擦，最大接触压力为 600 MPa，滑动速度为 0.01~0.1 m/s，试验循环数取决于样品摩擦失效前的使用次数。

## 2 结果及分析

### 2.1 金属-DLC 复合膜的拉曼光谱分析

图 2 是硅基体上金属-DLC 复合膜的拉曼光谱及其 Gaussian 分峰拟合图。利用拉曼光谱，可以定性分析薄膜中  $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}^3$  杂化碳原子的含量变化趋势。从图 2 可以看出，所有 DLC 膜的 Raman 光谱峰呈不对称分布，高波数段 1550  $\text{cm}^{-1}$  附近出现一个宽峰和低波数段 1360  $\text{cm}^{-1}$  附近出现一个肩峰，表明光谱曲线由 D 峰和 G 峰组合而成<sup>[13]</sup>。D 峰和 G 峰与晶体石墨的 Raman 光谱表现出来的锐峰不同，为馒头状的宽峰。通过改变掺杂元素种类，D 峰和 G 峰的宽度发生变化，峰的中心位置也产生偏移，说明处于  $\text{sp}^2$  键及  $\text{sp}^3$  键周围的 C 键不同，以及它们在所有 C 键中所占比例的变化。

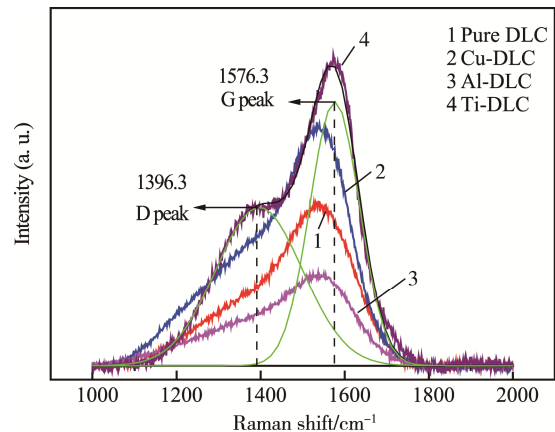


图 2 硅基体表面金属-DLC 复合膜的拉曼光谱及 Gaussian 分峰拟合图

Fig.2 Fitting results of Raman spectra of metallic composite DLC films on (a) glass substrate and (b) Si substrate

各样品拉曼光谱高斯拟合结果如图 3 所示，图 3a 为 G 峰中心位置和 G 峰宽，图 3b 为 D 峰与 G 峰面积比 ( $I_D/I_G$ )。由图 3b 可以看出，硅基体上无掺杂的 DLC 膜峰积分面积比  $I_D/I_G$  最小，表明无掺杂 DLC 膜中  $\text{sp}^3$  键的含量最高，掺杂金属元素后都不同程度地促进了  $\text{sp}^2$  相的形成。因为  $\text{sp}^3$  杂化键含量和  $I_D/I_G$  之间存在定性关系， $I_D/I_G$  越小， $\text{sp}^3$  杂化键的含量越高，得到的类金刚石薄膜的硬度较高<sup>[14]</sup>。纯 DLC 薄膜与基体之间的热膨胀系数和弹性模量不同，导致

无掺杂 DLC 膜在形成过程中产生较大的残余应力, 在摩擦过程中较易脱落、断裂, 这也与后面的力学和摩擦学实验结果相吻合。与之相比, Cu-DLC 和 Al-DLC 复合膜中的 G 峰位置几乎不发生变化, 但  $I_D/I_G$  值都明显变大。说明 DLC 薄膜内引入弱碳金属 Cu 和 Al 后, 薄膜内  $sp^3$  含量降低, 相对应的石墨相含量升高。这是因为 Cu 和 Al 金属元素与碳元素之间的化学键合作用较弱, 将金属引入 DLC 薄膜后有助于薄膜表面碳原子的迁移, 进一步促进了薄膜的石墨化, 形成了富石墨相转移膜, 从而进一步降低薄膜的摩擦系数<sup>[15]</sup>。而在硅基体上沉积的 DLC 复合膜中, Ti-DLC 薄膜的  $I_D/I_G$  比值明显小于 Cu-DLC 和 Al-DLC, 且 G 峰明显向高波数移动。利用 G 峰的移动量也可定性测定  $sp^3$  键的含量, 因为 G 峰向金刚石谱中心移动时, 移动量与  $sp^3$  键含量成比例, G 峰的移动量越大,  $sp^3$  键的含量越高<sup>[16-17]</sup>。这与  $sp^3$  杂化键含量和峰面积积分强度比  $I_D/I_G$  之间的定性关系结果相一致, 表明 Ti-DLC 薄膜内  $sp^3$  杂化键的含量较高。这可能与 Ti 的掺杂促使  $sp^2$  杂化碳向高度交联的  $sp^3$  金刚石网络结构转变有关。同时观察到 G 峰宽度变窄, 由于 G 峰宽化量和  $sp^2$  杂化键团簇的混乱程度有关, 石墨相无序排列可以引起 G 峰宽化, Ti-DLC 复合膜中较为有序排列的  $sp^2$  杂化键团簇, 使其 G 峰宽度比 Al-DLC 和 Cu-DLC 复合膜的 G 峰宽度相对窄一些<sup>[18]</sup>。

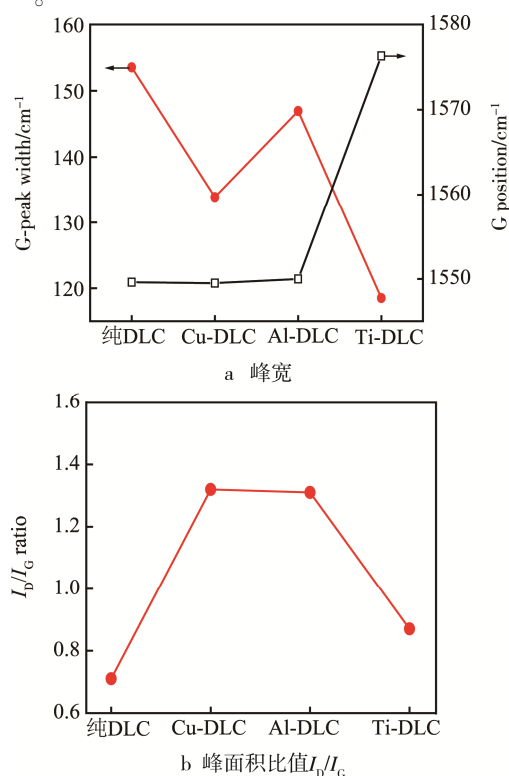


图 3 G 峰中心位置和 G 峰宽以及峰面积比值  $I_D/I_G$   
Fig.3 The position and width of G peak (a) and the ratio of  $I_D/I_G$  (b)

## 2.2 金属-DLC 复合膜的 AFM 形貌分析

图 4 是硅基体上掺杂不同金属元素的 DLC 膜的 AFM 形貌及三维形貌图。纯 DLC 和 Me(Cu、Al、Ti)-DLC 复合膜均方根表面粗糙度依次为 0.2、1.7、1.1、0.8 nm。图 4a 为无掺杂 DLC 膜的 AFM 形貌及三维图, 可以看出无掺杂 DLC 膜表面结构致密、光滑, 组成薄膜的颗粒尺寸较小, 具有良好的均匀性。图中表现出明显的划痕主要是因为是在沉积过程中, 弧光放电产生的离子不稳定, 对刚形成的薄膜表面具有明显的蚀刻作用, 沉积在基底表面的离子能量不足以进行长距离迁移, 粒子与粒子之间团聚后, 在薄膜内存在较大的残余应力, 可能导致薄膜与基底之间的附着力较弱。由 AFM 给出的三维形貌图和表面粗糙度得到: 薄膜表面平整, 具有较低的表面粗糙度。图 4b—d 分别是 Cu-DLC、Al-DLC 和 Ti-DLC 复合膜的 AFM 形貌及三维形貌图。对比图 4a 无掺杂 DLC 膜的粗糙度和三维形貌图, Me-DLC 复合膜的表面粗糙度明显升高, 表面光洁度降低, 主要是由于金属颗粒在薄膜生长过程中的形核作用造成的, 而且金属粒子尺寸不同, 在薄膜中形成的岛状结构大小、分布也有较大区别, 因而导致形貌差异。

对比四种不同的 DLC 膜的三维形貌图可以看出, 硅基体上 Ti-DLC 复合膜的组成颗粒尺寸明显小于 Al-DLC 和 Cu-DLC 复合膜的颗粒, 并且可以观察到其颗粒排布紧密, 而 Cu-DLC 复合膜表面出现少许较大尺寸的金属单质颗粒团簇。造成颗粒尺寸大小差异可能归因于: Ti 原子可以与碳反应形成金属碳化物, 这些金属碳化物弥散分布在非晶薄膜结构中起到细化晶粒的作用; 而 Cu 不能与 C 发生键合作用, 从而以金属单质颗粒团簇的形态嵌埋在薄膜基质内和表面上<sup>[19]</sup>。Al-DLC 复合膜均方根表面粗糙度明显小于 Cu-DLC。分析认为 Al 可以和 C 形成弱键, 而 Cu 完全不与 C 形成化学反应, 两种金属在碳基质中的作用是不同的。Al 和 Cu 金属纳米晶颗粒对碳原子表面迁移的影响存在差异, Al 金属掺杂对碳原子的迁移起到了抑制作用, 这就使得 Al-DLC 膜表层石墨化明显低于 Cu-DLC 复合膜而获得相对较低的粗糙度, 造成了薄膜表面质量的不同。

## 2.3 金属-DLC 复合膜的力学性能分析

不同金属-DLC 复合膜的硬度和薄膜残余应力如图 5 所示。由图 5 可以看出, 纯 DLC 薄膜的硬度和残余应力最高。引入不同的金属元素后, 金属-DLC 复合膜的硬度不同程度地降低, 但残余应力也得到不同程度的释放。对比 Cu-DLC、Al-DLC 和 Ti-DLC 复合膜的显微硬度和残余应力, 发现 Ti 元素的引入对 DLC 薄膜的硬度削弱作用最小, 而 Cu-DLC 复合膜



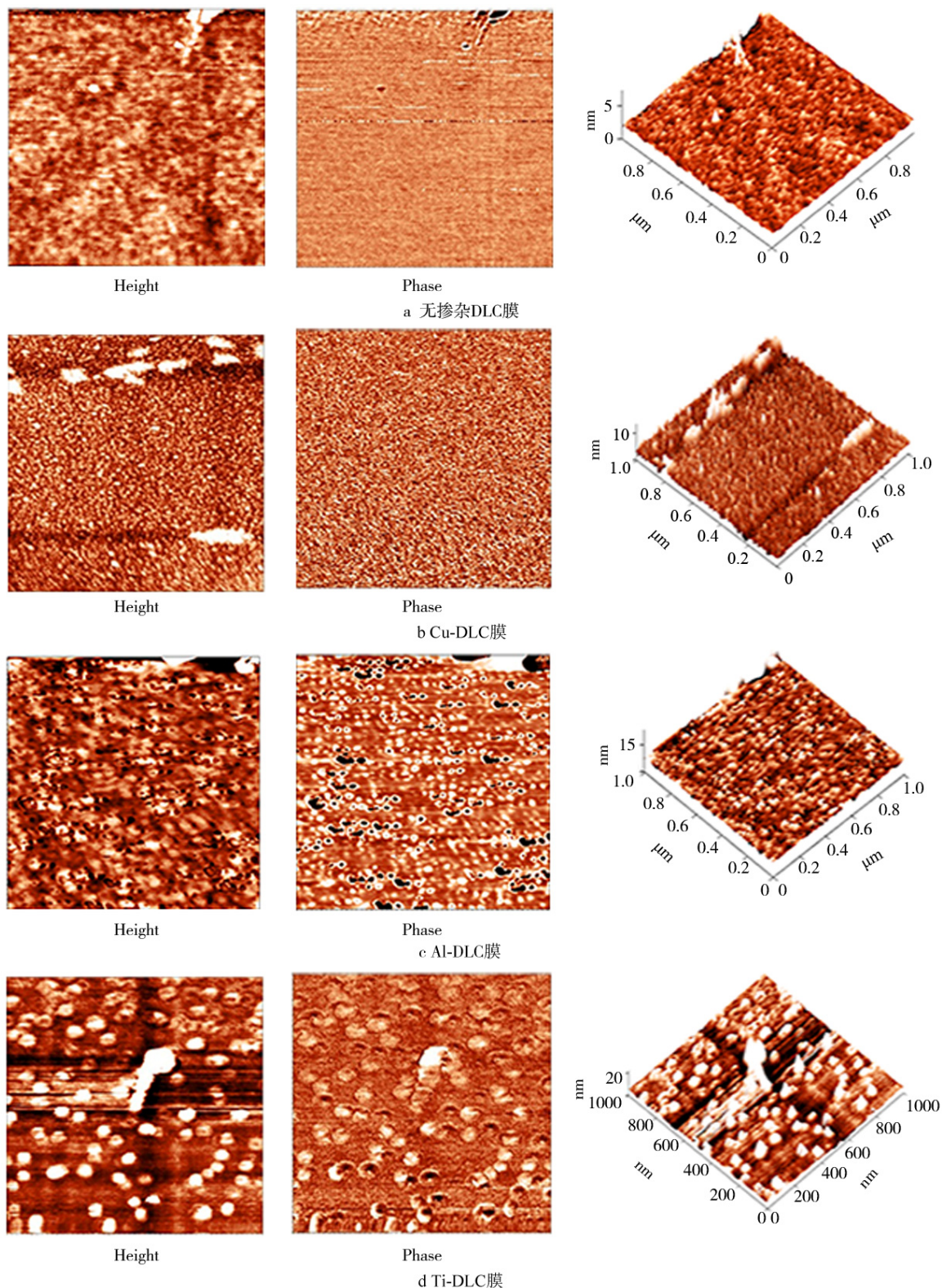


图4 不同金属掺杂元素的DLC薄膜AFM形貌

Fig.4 AFM images of the DLC films doped by different metallic element

的残余应力降低幅度最大,但其硬度最低。分析认为: Cu、Al 和 Ti 元素在薄膜中的键合作用方式及存在形式不同,对金属-DLC 复合膜的硬度和残余应力产生了不同的影响。一方面,掺入 Ti 元素后可以形成纳米晶  $Ti_xC$  颗粒,该纳米晶颗粒可以增加薄膜的交互

界面强度<sup>[20]</sup>。另一方面,由 AFM 表面形貌图可以看出, Ti-DLC 复合膜的表面颗粒细小均匀致密。这两方面都弥补了  $sp^2$  石墨相造成的硬度损失。而在沉积 Cu-DLC 和 Al-DLC 复合膜的过程中,石墨化程度相对严重,同时也不可避免地会产生宏观金属单质颗

粒，这些表面缺陷致使薄膜表面致密性相对差一些，影响了薄膜硬度。

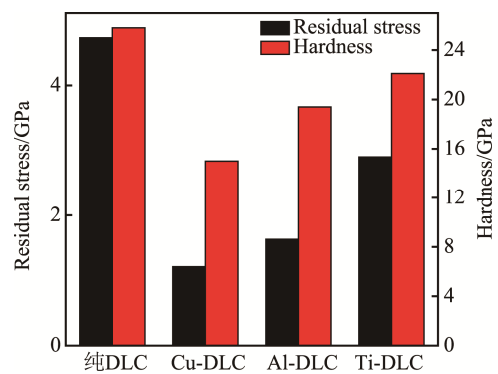


图 5 不同掺杂金属元素的 DLC 薄膜的硬度和残余应力  
Fig.5 The hardness and residual stress of DLC films doped by different metallic element

纯 DLC 薄膜和 Cu-DLC、Al-DLC 以及 Ti-DLC 复合膜的残余应力分别为 4.73、1.21、1.63、2.90 GPa，显然金属异质元素的引入缓解了薄膜的残余应力。薄膜中  $sp^2$  含量的高低对薄膜内应力的变化发挥着决定作用， $sp^2$  杂化键的含量增多有利于薄膜残余应力释放，但同时薄膜的硬度将会被削弱。Cu-DLC 和 Al-DLC 薄膜残余应力相对较低，除了与  $sp^2$  石墨化促进薄膜结构重组有关外，还可能由于 Cu、Al 金属元素不与 C 元素反应，它们以金属纳米颗粒的形式嵌埋在 DLC 薄膜中，其金属颗粒良好的延展性对薄膜内应力的释放起到了协同作用。而 Ti-DLC 薄膜中，虽有  $Ti_xC$  相纳米晶粒的形成，但其缓解薄膜内部应力的作用较单质金属纳米颗粒的差。

2.4 金属-DLC 复合膜的摩擦学性能分析

图 6 是在不锈钢基体上制备的金属-DLC 复合膜的摩擦系数曲线，表 2 是对应的金属(Cu、Al、Ti)-DLC 膜的摩擦系数和磨损率数据，载荷 2 N，平均滑动速率 0.03 m/s。

无掺杂 DLC 膜失效前的使用次数只有 200 次，

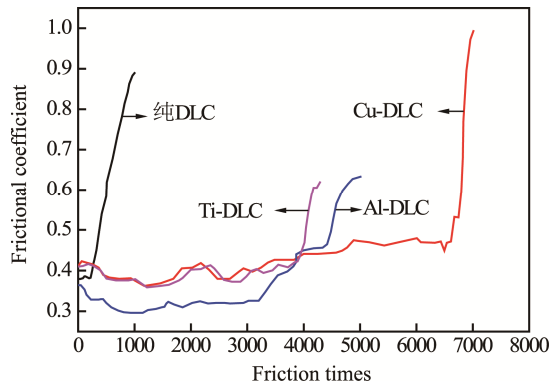


图 6 钢基体上不同掺杂金属元素 DLC 膜的摩擦系数  
Fig.6 The frictional coefficient of DLC films doped by different metallic element on the steel matrix

主要是因为薄膜内存在较高的残余应力，摩擦过程中易导致薄膜脱落。掺杂其他金属元素后，使用次数明显提高，说明在 DLC 膜中掺杂金属离子能够减小薄膜和基体之间的内应力，提高薄膜的抗磨损性能。结合图 6 和表 2 分析可知，Ti-DLC 复合薄膜失效前的使用次数明显少于 Cu-DLC 和 Al-DLC 复合薄膜，这也是由薄膜内残余应力差异造成的。随着摩擦次数的增加，摩擦系数产生较大的变化，薄膜与基体的粘附性较差，导致薄膜剥离失效。同时也注意到，制备的几种金属-DLC 复合膜的摩擦系数差异不明显，但 Ti-DLC 膜的磨损率最低。这是由于 Ti-DLC 复合膜残余应力降低的同时仍然保持着较高的硬度，可能是因为 Ti-DLC 复合膜中生成了  $Ti_xC$  纳米晶颗粒， $Ti_xC$  纳米晶分散在 DLC 薄膜网络结构中，能够发挥其弥散强化机制，从而获得高硬度的 Ti-DLC 复合膜，提高了 DLC 薄膜的耐磨性能<sup>[21-22]</sup>。与 Ti-DLC 复合膜相比，Cu-DLC 和 Al-DLC 薄膜虽然残余应力相对较低，但硬度与 Ti-DLC 复合膜相差甚远。这主要与 Cu 和 Al 金属元素掺入 DLC 薄膜后的微观结构和存在形态有关。由于碳的选择性键合作用，Cu、Al 金属掺入 DLC 薄膜后很难与 C 原子发生反应，只能以金属纳米颗粒的形式镶嵌在 DLC 薄膜网络结构中。而过量的 Al 和 Cu 会抑制  $sp^3$  杂化碳的形成，致使薄膜中  $sp^2$  杂化碳含量增加，削弱了薄膜的硬度<sup>[23-24]</sup>，这将使 Al-DLC 和 Cu-DLC 的摩擦学性能变差，造成 Cu-DLC 与 Al-DLC 复合薄膜失效前摩擦系数大致相同但磨损率却相差甚远。这说明薄膜良好的摩擦学性能是薄膜内的残余应力和薄膜硬度共同作用的结果，特别是薄膜的硬度对其磨损率起着决定性作用。

表 2 不同掺杂金属元素 DLC 膜的摩擦系数和磨损率  
Tab.2 The frictional coefficient and the rate of wear of DLC films doped by different metallic element

薄膜样品	磨损率/ ( $\times 10^{-15} m^3 \cdot nm^{-1}$ )	摩擦系数	涂层失效前 使用次数
DLC	1.38	0.35	~200
Cu-DLC	1.43	0.35	~7000
Al-DLC	0.76	0.35	~4000
Ti-DLC	0.13	0.37	~3200

3 结论

- 1) DLC 薄膜的微观结构、表面形貌、力学性能及摩擦学性能与金属元素选择性键合作用的强弱有紧密联系。
- 2) 无掺杂 DLC 膜中的  $sp^3$  键含量最高，硬度大，但由于含有较高的残余应力，使薄膜很容易脱落。
- 3) 强碳金属 Ti 掺入 DLC 薄膜后，Ti-DLC 复合膜残余应力降低的同时可以保持较高的硬度，且



Ti-DLC 薄膜表面结构均匀致密,使其磨损率最低。

4) Cu、Al 与 C 的选择性键合作用较弱,只能以金属纳米晶颗粒的形式存在于 DLC 网状结构中。它们的存在虽然也降低了薄膜残余应力,但是薄膜硬度大幅度下降,摩擦学性能与 Ti-DLC 相比存在差距。

5) 通过合理控制选择性键合金属元素与 DLC 薄膜中的成键方式、 $sp^3$  和  $sp^2$  杂化键的相对含量及薄膜表面形貌,改善薄膜力学性质(硬度、残余应力),可以进一步提高薄膜的摩擦学性能。

#### 参考文献:

- [1] ZHAO Fei, LI Hong-xuan, LI Ji, et al. Ti-DLC Films with Superior Friction Performance[J]. *Diamond and Related Materials*, 2010, 19(4): 342—349.
- [2] TSAI P C, CHEN K H. Evaluation of Microstructures and Mechanical Properties of Diamond-like Carbon Films Deposited by Filtered Cathodic Arc Plasma[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(16): 5440—5444.
- [3] DWIVEDI N, KUMAR S. Nanoindentation Testing on Copper/Diamond-like Carbon Bi-layer Films[J]. *Current Applied Physics*, 2012, 12(1): 247—253.
- [4] ROBERTSON J. Diamond-like Amorphous Carbon[J]. *Materials Science and Engineering: Reports*, 2002, 37(4): 129—281.
- [5] VETTER J. 60 Years of DLC Coatings: Historical Highlights and Technical Review of Cathodic Arc Processes to Synthesize Various DLC Types, and Their Evolution for Industrial Applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 257: 213—240.
- [6] CHOWDHURY S, LAUGIER M T, RAHMAN I Z. Effects of Substrate Temperature on Bonding Structure and Mechanical Properties of Amorphous Carbon Films[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 447: 174—180.
- [7] 郭延龙, 孙有文, 王淑云, 等. 金属掺杂类金刚石碳基薄膜的研究进展[J]. *纳米科技*, 2008, 5(6): 13—16.  
GUO Yan-long, SUN You-wen, WANG Shu-yun, et al. Research Progress of Metal Doped Diamond-like Carbon Films[J]. *Nanoscience and Technology*, 2008, 5(6): 13—16.
- [8] ZHOU B, JIANG X, ROGACHEV A V, et al. Bonding Structure and Mechanical Properties of Carbon Nitride Bilayer Films with Ti and TiN Interlayer[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2014, 46(9): 591—601.
- [9] ZHANG S, BUI X L, ZENG X T, et al. Towards High Adherent and Tough Coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 482(1): 138—144.
- [10] 赵栋才, 任妮, 马占吉, 等. 掺铜对 DLC 膜力学性能影响研究[J]. *中国表面工程*, 2008(5): 38—42.  
ZHAO Dong-cai, REN Ni, MA Zhan-Ji, et al. Effect on the Mechanical Properties of the DLC Films Doped by Copper[J]. *China Surface Engineering*, 2008(5): 38—42.
- [11] ZHOU Bing, ROGACHEV A V, LIU Zhu-bo, et al. Structure and Mechanical Properties of Diamond-like Carbon Films with Copper Functional Layer by Cathode Arc Evaporation[J]. *Surf Coat Technol*, 2012, 208: 101—108.
- [12] GUPTA B K, BHUSHAN B. Micromechanical Properties of Amorphous Carbon Coatings Deposited by Different Deposition Techniques[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 270: 391—398.
- [13] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14095.
- [14] CHO N H, KRISHNAN K M, VEIRS D K, et al. Chemical Structure and Physical Properties of Diamond-like Amorphous Carbon Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Materials Research*, 1990, 5(11): 2543—2554.
- [15] DWIVEDI N, KUMAR S, MALIK H K, et al. Investigation of Properties of Cu Containing DLC Films Produced by PECVD Process[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, 73(2): 308—316.
- [16] KOSKINEN J, ANTTILA A, HIRVONEN J P. Diamond-like Carbon Coatings by Arc-discharge Methods[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1991, 47(1—3): 180—187.
- [17] RICHTER A, SCHEIBE H J, POMPE W, et al. About the Structure and Bonding of Laser Generated Carbon Films by Raman and Electron Energy Loss Spectroscopy[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1986, 88(1): 131—144.
- [18] PRAWER S, NUGENT K W, LIFSHITZ Y, et al. Systematic Variation of the Raman Spectra of DLC Films as a Function of  $sp^2:sp^3$  Composition[J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5(3—5): 433—438.
- [19] PAULEAU Y, THIERY F, BARNA P B, et al. Nanostructured Copper/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Microwave Plasma-assisted Deposition Process from Acetylene-argon Gas Mixtures[J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2004, 6(2): 140—149.
- [20] VOEVODIN A A, ZABINSKI J S. Supertough Wear-resistant Coatings with ‘Chameleon’ Surface Adaptation [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 370(1): 223—231.
- [21] 江晓红, ROGACHEV A V, 陆小华, 等. Ti 合金化 DLC 膜的结构和力学性能[J]. *无机材料学报*, 2002, 17(4): 771—776.  
JIANG Xiao-hong, ROGACHEV A V, LU Xiao-hua, et al. Structure and Mechanical Properties of the Ti Alloyed Diamond-like Carbon Films[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, 17(4): 771—776.
- [22] FENG X, XIA Y. Tribological Properties of Ti-doped DLC Coatings under Ionic Liquids Lubricated Conditions [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2433—2438.
- [23] ZHOU B, ROGACHEV A V, LIU Z, et al. Structure and Mechanical Properties of Diamond-like Carbon Films with Copper Functional Layer by Cathode Arc Evaporation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 208: 101—108.
- [24] 周升国, 王立平, 薛群基. 磁控溅射 Al 靶功率对类金刚石薄膜结构和摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2011(3): 304—310.  
ZHOU Sheng-guo, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Effect of Al Target Power of Magnetron Sputtering on the Structure and Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films[J]. *Tribology*, 2011(3): 304—310.