

不同掺杂对类金刚石薄膜的影响

张书姣, 吴艳霞, 朱丽楠, 唐宾, 刘颖

(太原理工大学, 太原 030024)

摘要: **目的** 研究单掺 Si 和共掺 Ag、Si 对类金刚石薄膜的结构、摩擦学性能和耐腐蚀性能的影响。**方法** 以高纯石墨靶、石墨与金属复合靶、Si 靶作为靶材, 采用射频增强磁控溅射技术制备不同掺杂种类的薄膜。通过 XPS、拉曼光谱仪对薄膜的化学组成和结构进行分析, 通过纳米压痕仪、摩擦磨损试验机、电化学工作站等, 对薄膜的力学性能、摩擦学性能及耐腐蚀性能进行了系统研究。**结果** Si 元素单掺 DLC 会引起薄膜中 sp^3 C 含量增加。Ag、Si 共掺 DLC 后, 由于 Ag 以金属相分布在薄膜中, 并促进 sp^2 相的形成, 导致 sp^3 C 含量降低。掺杂元素后的 DLC 薄膜, 硬度下降, 但韧性提高, 其中 Ag、Si 共掺的 DLC 薄膜的弹性恢复系数达到 79%。此外, Ag、Si 共掺 DLC 薄膜在多种气氛 (Ar、O₂、N₂) 中都具有优异的摩擦学性能, 磨损寿命均超过 30 min, 其中在 N₂ 气中的摩擦系数最低 (<0.1), 并在 NaCl 溶液中的腐蚀电流密度比 304 不锈钢基体降低了近 2 个数量级, 具有良好的耐腐蚀性。**结论** Si 与 Ag 共掺 DLC 薄膜较 Si 单掺薄膜具有更好的摩擦环境适应性和耐腐蚀性能。

关键词: 类金刚石薄膜; 掺杂; 硬度; 摩擦学性能; 耐腐蚀性能; 磁控溅射

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)09-0193-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.025

Effects of Different Doping on Diamond-like Carbon Films

ZHANG Shu-jiao, WU Yan-xia, ZHU Li-nan, TANG Bin, LIU Ying

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of Si-doping and (Si,Ag)-codoping on structure, tribological properties and corrosion resistance of diamond like carbon (DLC) films. With high purity graphite target, graphite & metallic composite target and Si target as targets, the films containing different doped elements were prepared by radio frequency (RF) enhanced magnetron sputtering technology. Chemical composition and structure of the films were analyzed by XPS and Raman spectrometer. Mechanical property, tribological properties and corrosion resistance of the films were systematically characterized by nano-indentation tester, ball-on-disc tribometer and electrochemical workstation, respectively. Doping of Si into DLC films could cause sp^3 C content to increase. Codoping of Si and Ag into DLC films could cause sp^3 C content to decrease as Ag was distributed in the film in the form of metallic phase and formation of the sp^2 phase was promoted. The film hardness decreased with the doping of elements while its toughness was improved, and elastic recovery rate of the films co-doped with Ag and Si was 79%. In addition, the DLC films co-doped with Si and Ag exhibited excellent tribological properties, wear life of the films

收稿日期: 2018-03-20; 修订日期: 2018-05-18

Received: 2018-03-20; Revised: 2018-05-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51505318, 51671140); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2015-034)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51505318, 51671140), Shanxi Scholarship Council of China (2015-034)

作者简介: 张书姣 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为类金刚石薄膜。

Biography: ZHANG Shu-jiao (1991—), Male, Master, Research focus: diamond-like films.

通讯作者: 吴艳霞 (1986—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能薄膜。

Corresponding author: WU Yan-xia (1986—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: functional thin films.

exceeded 30 min in different atmosphere ($\text{Ar}, \text{O}_2, \text{N}_2$), friction coefficient of the films was the lowest (<0.1) in N_2 , corrosion current density of the films decreased by nearly 2 orders of magnitude, and the films had good corrosion resistance in NaCl solution. Compared with Si-doped DLC films, the films co-doped with Si and Ag exhibit better friction environment self-adaption and corrosion resistance.

KEY WORDS: DLC films; doping; hardness; tribological properties; corrosion resistance; magnetron sputtering

类金刚石 (Diamond-like carbon, 简称 DLC) 薄膜是一种亚稳态的非晶碳膜, 具有低摩擦系数、高硬度、高弹性模量、抗磨损、耐腐蚀等优异性能, 因此常被用作表面保护涂层或固体润滑材料, 广泛应用于机械、微电子、生物医学等领域^[1-4]。尽管 DLC 薄膜具有诸多优异的性能, 但其自身还存在一些缺点, 如: 具有高内应力 (GPa 量级), 导致膜基之间的结合强度较低^[5]; 韧性低, 易发生脆性断裂; 摩擦学性能对环境具有强敏感性, 在不同环境中的摩擦性能差别较大^[6]。为了克服这些缺陷, 异质元素 (Ti、Mo、Ag、Si 等) 掺杂提供了一条切实可行的途径。研究表明, 将适量的单一异质元素掺入薄膜中, 可有效调控薄膜中 sp^3/sp^2 比率及 H 含量, 进而改变薄膜结构, 从而使薄膜具有高膜基结合强度、高韧性和环境自适应性。其中, Si 元素掺入 DLC 薄膜中, 可以提高薄膜中 sp^3 C 含量和抑制薄膜在高温下的石墨化, 同时提高薄膜在溶液中的摩擦学性能^[7], 但薄膜的内应力相对较高。而适当的软金属掺杂可以有效降低薄膜内应力^[8], 如面心结构的 Ag 纳米晶颗粒具有比 DLC 薄膜更低的弹性模量, 可以吸收薄膜中的压应力。此外, 软金属 Ag 具有较低的剪切强度, 在相对滑动过程中, 会由于塑性流动而降低薄膜的摩擦系数。但到目前为止, 对于单元素掺杂和多元素掺杂对 DLC 薄膜结构和性能影响的研究比较少, 已有结果表明, 多元掺杂更易获得兼具有优异力学性能和多环境摩擦学性能的薄膜^[9-11]。值得注意的是, 结合亲碳非金属 Si 与弱碳金属 Al 掺杂的 DLC 具有特殊的双纳米结构, 而且此类薄膜具有良好的力学性能和真空摩擦学性能。因此, 进一步研究结合亲碳非金属和弱碳金属共掺的 DLC 的结构和性能, 并系统比较不同种类掺杂对 DLC 薄膜结构和性能的影响, 对获得兼具优异力学性能和多环境摩擦学性能的薄膜具有重要指导意义。本文选取亲碳非金属 Si 以及弱碳金属 Ag 作为掺杂元素, 通过控制薄膜中不同的掺杂种类, 深入研究单元素掺杂和双元素共掺杂对薄膜的微观结构、力学性能、摩擦学性能和耐腐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 薄膜制备

采用射频增强磁控溅射技术在硅片及抛光 304 不锈钢片上, 分别沉积 DLC 薄膜、Si-DLC 薄膜以及

Si(Ag)-DLC 薄膜, 其中硅片用于薄膜成分、结构及力学性能表征, 不锈钢片用于摩擦学性能和耐腐蚀性能的研究。放入真空室前, 先将硅片和不锈钢片依次在丙酮、乙醇和去离子水中各超声清洗 15 min, 并在空气中晾干。在沉积薄膜之前, 用考夫曼离子源刻蚀清洗基片 20 min, 以除去基片表面氧化物。为增强薄膜和基片之间的结合强度, 先沉积大约 200 nm 厚的 Si 过渡层 (Si 靶脉冲功率为 80 W, Ar 气流量为 80 mL/min)。镀完 Si 过渡层后, 关闭 Si 靶电源和 Ar 流量, 接着制备 DLC 薄膜 (碳靶射频功率为 150 W, Ar 与 CH_4 气体流量比为 40:20, 直流偏压为 110 V)、Si-DLC 薄膜 (Si 靶脉冲功率为 80 W, 其他条件与制备 DLC 薄膜相同)、Si(Ag)-DLC 薄膜 (碳靶换为碳银复合靶, 复合靶射频功率为 150 W, 其他条件与制备 Si-DLC 薄膜相同)。通过控制沉积时间, 使薄膜的厚度为 $(1.5 \pm 0.1) \mu\text{m}$ 。

1.2 薄膜表征

采用 Veeco Dektak 150 表面轮廓仪测量薄膜厚度。采用 X 射线光电子能谱 (XPS, PHI-5702) 表征薄膜的化学组成。用英国雷尼绍 (Renishaw) 公司生产的 inVia 型激光 Raman 光谱仪分析薄膜结构。采用纳米压痕仪 (TI-900, TriboIndenter, Hysitron, USA) 测试薄膜硬度和弹性模量。为避免基片对薄膜硬度测试的影响, 压入深度小于薄膜厚度的 10%。用自制球-盘滑动摩擦磨损试验机分别测试薄膜在空气、氩气、氮气、氧气中的摩擦学性能, 对偶件为直径 5 mm 的 GCr15 钢球, 载荷为 5 N, 滑动时间为 30 min, 频率为 2 Hz, 环境温度为 25 °C。薄膜的耐腐蚀性能通过 PMC-2000 电化学工作站进行测试, 测量样品在 3.5%NaCl 电解液中的极化曲线。测量之前先测量开路电位 900 s, 以保证体系处于稳定状态。极化曲线测试过程中的电位扫描速率为 0.5 mV/s, 电位扫描范围为 -1.5~0.5 V。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的化学组成和结构

表 1 是薄膜元素组成和薄膜厚度。图 1a、b、c 分别为 DLC 薄膜、Si-DLC 薄膜和 Si(Ag)-DLC 薄膜的 C1s XPS 图谱。从图 1 可知, C1s 拟合峰的峰位在 (284.5 ± 0.2) 、 (285.2 ± 0.1) 、 (286.6 ± 0.1) eV 处分别对应

sp^2 C=C 键、 sp^3 C—C 键和 C—O 键^[12]。Si 的掺入引起 sp^3 C 拟合峰面积的增加,说明薄膜中 sp^3 C 含量增加。此外,图 1b 中 sp^3 C 拟合峰面积最大,表明 sp^3 C 含量最高。图 1b、c 中,C1s 拟合峰的峰位在(283.4±0.2) eV 处对应 Si—C 键^[13]。Si—C 拟合峰的存在,说明掺杂在薄膜中的 Si 原子与 C 原子发生键合形成 SiC。图 1d 为含 Si 薄膜的 Si2p XPS 图谱。Si2p 可拟合成两个峰,包括 Si—C 键(100 eV)和 Si—O 键(101.2 eV)^[13-14]。由 Si2p 的拟合峰可知,Si 在薄膜中主要以 Si—C 键的形式存在。Ag3d 图谱(图 1e)包括两

个峰,分别为 Ag3d_{5/2}(368.3 eV)和 Ag3d_{3/2}(373.8 eV),说明 Ag 是以金属相分布在薄膜中。

表 1 薄膜的元素组成和膜厚
Tab.1 Composition and thickness of as-deposited films

Sample	Film composition/at.%			Thickness/ μ m
	C	Si	Ag	
DLC	100	0	0	1.5
Si-DLC	94.76	5.24	0	1.5
Si(Ag)-DLC	90.84	5.32	3.84	1.6

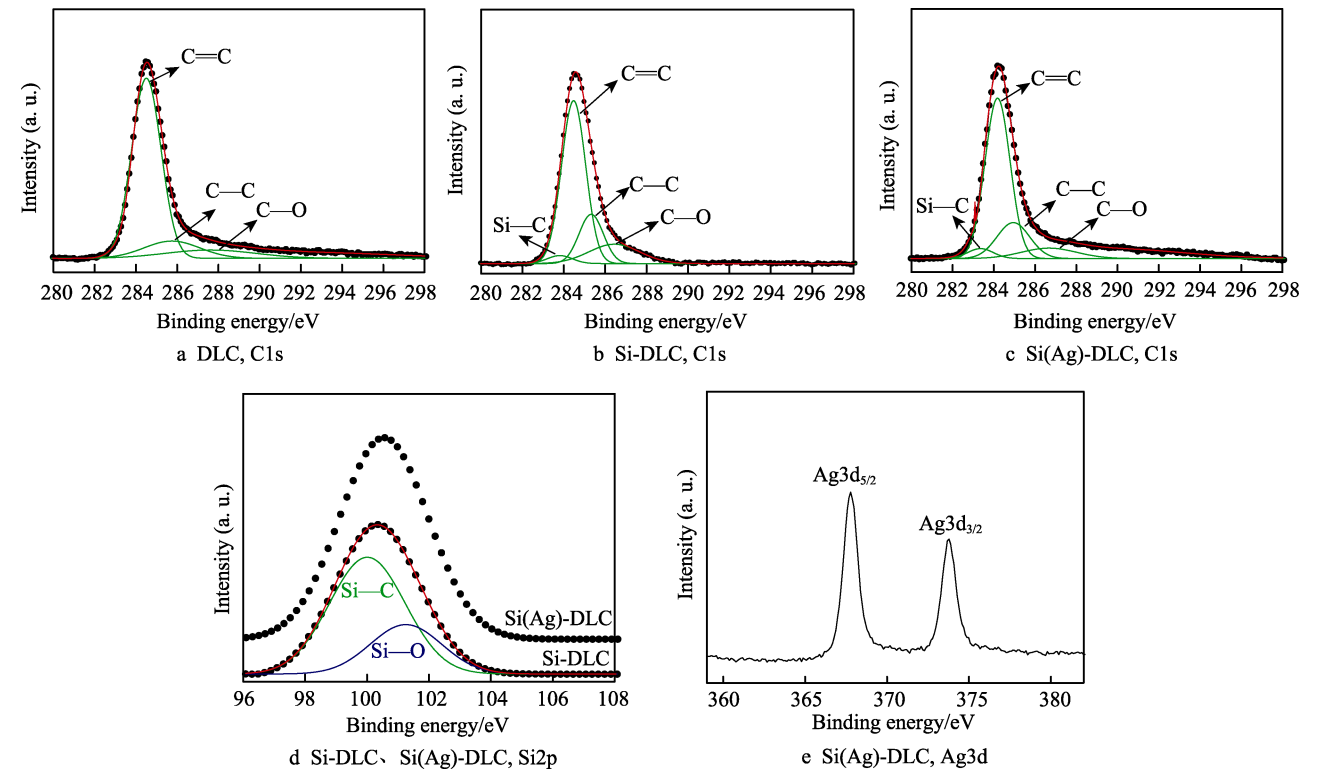
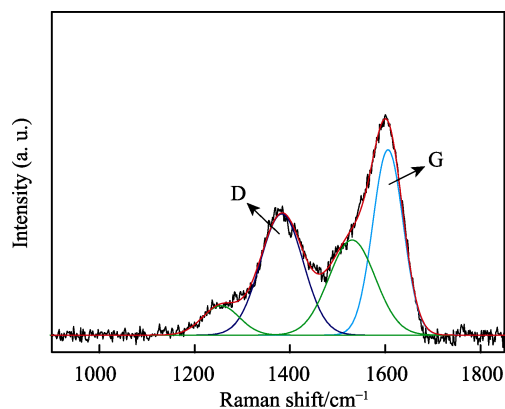


图 1 C1s、Si2p 和 Ag3d 的 XPS 图谱及分峰拟合图谱
Fig.1 XPS spectra and peaks deconvolution of C1s, Si2p and Ag3d

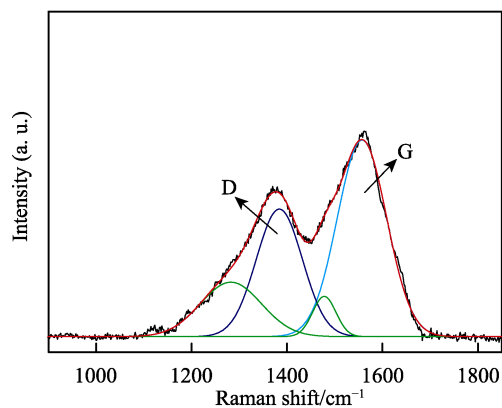
图 2 为薄膜的拉曼光谱及其分峰拟合图。由图 2 可知,拉曼光谱包含四个拟合峰,其中 G 峰(约 1350 cm^{-1})由晶体石墨光学允许的 E_{2g} 区中心振动模式产生,D 峰(约 1588 cm^{-1})由 T_{2g} 对称振动模式产生。此外,根据已往文献^[15],主要通过 G 峰和 D 峰分析薄膜的详细键合结构,从而忽略其他两个拉曼拟合峰(峰位约 1300 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1})。 I_D/I_G 值和 G 峰位置常用来研究掺杂元素对薄膜中碳原子结构的影响。图 3 为薄膜拉曼光谱的拟合结果,图中 I_D/I_G 值和 G 峰位置先下降后上升,表明薄膜中 sp^3 C 含量先增加后减少,Si-DLC 薄膜中 sp^3 键的含量最高。这主要是由于 Si 原子与 C 原子仅以单键键合,Si 掺入薄膜后减小了薄膜中 sp^2 杂化碳团簇的尺寸,从而促进了 sp^3 相的形成。Ag、Si 共掺 DLC 后, I_D/I_G 值和 G 峰位置都有增加,说明以金属相分布在薄膜中的 Ag 元素又促进了 sp^2 相的形成。

2.2 薄膜力学性能

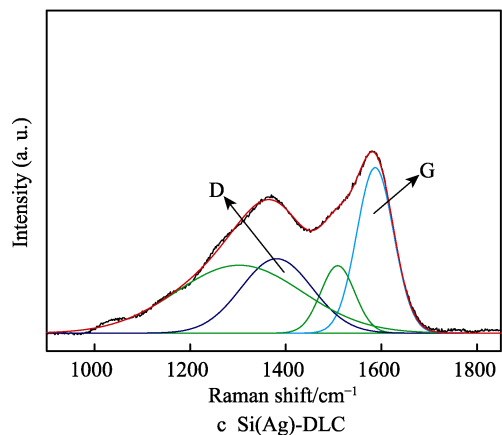
薄膜的硬度及弹性模量和加载-卸载曲线如图 4 所示。由图 4a 可知,DLC 薄膜的硬度和弹性模量最高,当掺杂 Si 或 Ag 元素后,薄膜的硬度和弹性模量都不同程度地降低。一般来说,薄膜的力学性能(硬度和弹性模量)与薄膜中 sp^3 键的含量有关,即:薄膜中 sp^3 键的含量越高,其硬度越高^[16]。根据对 XPS 和拉曼光谱的分析可知,与 DLC 薄膜相比,掺杂薄膜的 sp^3 C 含量较高,但其力学性能反而降低。这主要是由于 Si—C 键的键能(~3.2 eV)低于 C—C 键的键能(~3.7 eV),Si—C 键的形成能够削弱碳网络的刚性,进而影响薄膜的力学性能。此外,Ag、Si 共掺的 DLC 薄膜,由于 Ag 主要以金属纳米团簇形式存在,导致薄膜中 sp^2 相增多,破坏了碳三维网状结构的连续性,降低了薄膜的硬度和弹性模量。图 4b



a DLC



b Si-DLC



c Si(Ag)-DLC

图2 薄膜的拉曼光谱及分峰拟合图
Fig.2 Raman spectra and peaks deconvolution of films

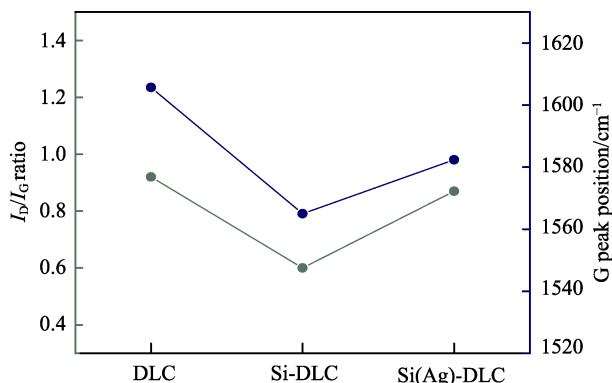
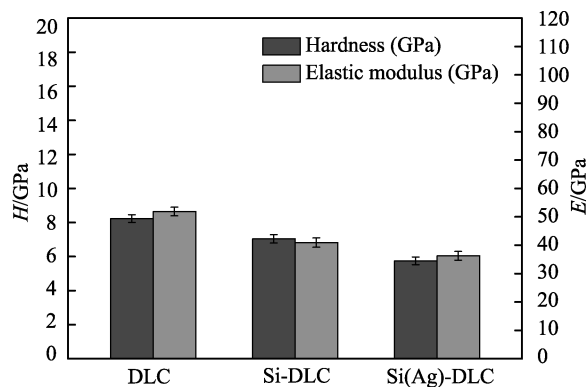
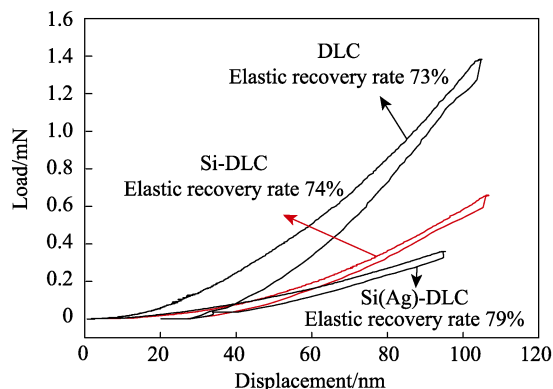


图3 I_D/I_G 值和 G 峰位置
Fig.3 I_D/I_G ratio and G peak position



a 硬度及弹性模量



b 加载-卸载曲线

图4 薄膜的硬度、弹性模量和加载-卸载曲线
Fig.4 (a) Hardness and elastic modulus of films and
(b) loading-unloading images of films

为不同薄膜的加载-卸载曲线, 可知薄膜中掺杂元素后, 弹性恢复系数提高, 韧性增加。此外, Si 与 Ag 共掺的薄膜具有最高的弹性恢复系数 (79%), 即 Si(Ag)-DLC 薄膜的韧性最好。

2.3 摩擦学性能

三种薄膜在空气中的摩擦系数曲线如图 5 所示。由图 5 可知, 薄膜的摩擦学性能受到掺杂元素的影响, Si-DLC 薄膜的磨损寿命高于 DLC 薄膜, 但均未超过 30 min, 且摩擦系数均较高; Si(Ag)-DLC 薄膜的摩擦系数曲线在跑和期波动较大, 随着滑动时间的延长, 曲线逐渐趋于平稳, 摩擦系数最终在 0.1 左右。此外, 在整个滑动过程中, 摩擦系数曲线未出现突变, 表明薄膜无破裂脱落发生。由图 4 可知, Si(Ag)-DLC 薄膜的硬度和弹性模量要低于 DLC 薄膜和 Si-DLC 薄膜, 但其摩擦学性能却更优异, 这主要是 Si 与 Ag 共掺薄膜在保持较高硬度的同时, 具有更高的韧性。图 6 为 Si(Ag)-DLC 薄膜摩擦后的磨痕形貌, 可以看出, 磨痕深度较浅, 并且磨痕两侧的磨屑较少, 可归因于薄膜的高韧性。

Si(Ag)-DLC 薄膜在不同气氛 (Ar 、 O_2 、 N_2) 中的摩擦系数曲线如图 7 所示。由图 7 可知, 薄膜在三种不同气氛中具有不同的摩擦系数曲线, 但摩擦系数均较低, 其中在 N_2 中的摩擦系数最低 (<0.1)。此外,

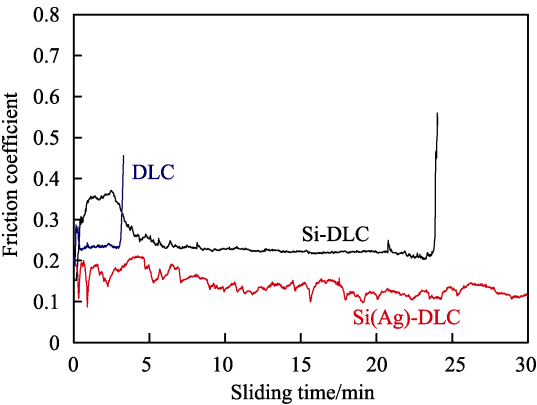


图 5 薄膜在空气中的摩擦系数曲线
Fig.5 Friction coefficient curves of films in air

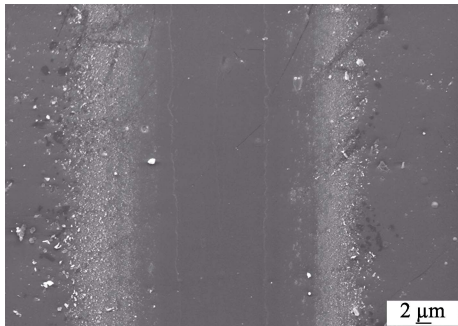


图 6 Si(Ag)-DLC 薄膜的磨痕形貌
Fig.6 Typical wear scar morphology of Si(Ag)-DLC films

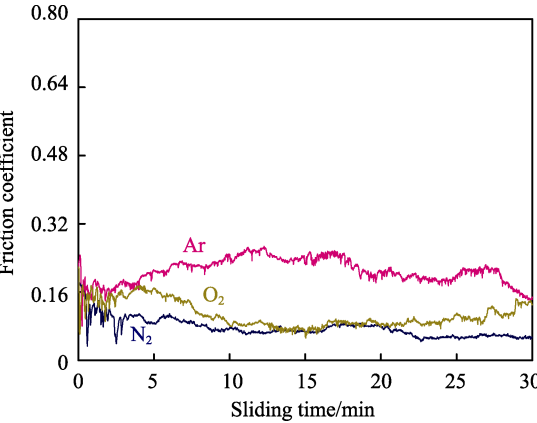


图 7 Si(Ag)-DLC 薄膜在不同气氛中的摩擦系数曲线
Fig.7 Friction coefficient curves of Si(Ag)-DLC films in different atmosphere

薄膜的磨损寿命均超过 30 min。因此，该薄膜在不同气氛中均具有优异的摩擦学性能，说明薄膜具有良好的摩擦环境适应性。

2.4 腐蚀性能

图 8 为薄膜在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线。表 2 为极化曲线 Cview 拟合后的参数，可以看出，相比 304 不锈钢基体，沉积薄膜的基体腐蚀电位提高，腐蚀电流密度降低了近 2 个数量级，而且腐蚀速率也降低了近 1 个数量级，表明薄膜提高了基体的耐

蚀性能。此外，Si-DLC 薄膜与 DLC 薄膜的腐蚀电位相近，但其腐蚀电流及腐蚀速率低于 DLC 薄膜，这是由于 Si 掺入引起薄膜中 sp^3 C 含量的增加，薄膜的致密度增加，耐腐蚀性能提高^[17]。与其他薄膜相比，Ag 与 Si 共掺的薄膜具有最优的耐腐蚀性能。Khun 等^[18]发现在 DLC 薄膜中掺入 Pt 和 Ru 可以提高薄膜的耐腐蚀性能，这归因于 Pt 和 Ru 的掺入引起薄膜中 sp^2 键含量的增加。因此，Si(Ag)-DLC 薄膜耐腐蚀性能提高可能与 Ag 掺入后在一定程度上促进了 sp^2 相的形成有关，这与拉曼结果分析相吻合。此外，该薄膜还具有最高的韧性，说明薄膜结构更加均匀、致密，并且膜基结合强度更高，这都有利于提高薄膜的耐腐蚀性能。

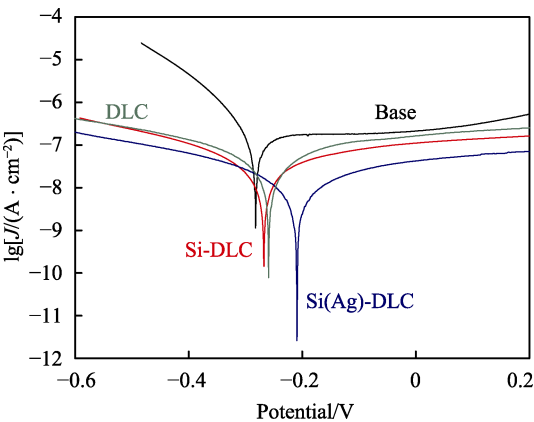


图 8 不同样品在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线
Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of different samples in 3.5%NaCl solution

表 2 极化曲线 Cview 拟合后的参数
Tab.2 Data obtained from spectra fitting of polarization curve by Cview software

Sample	E_{corr}/V	$J_{corr}/(\times 10^{-7} A \cdot cm^{-2})$	Corrosion rate $/(\times 10^{-3} mm \cdot a^{-1})$
Base	-0.28	2.29	5.31
DLC	-0.25	0.276	0.621
Si-DLC	-0.26	0.201	0.464
Si(Ag)-DLC	-0.20	0.0736	0.171

3 结论

- 1) Si 元素在薄膜中主要以 Si—C 键和 Si—O 键的形式存在，薄膜掺入 Si 元素后， sp^3 C 含量增加；Ag 在薄膜中主要以金属相的形式存在，与 C 原子未发生键合，并且 Ag 掺入促进了 sp^2 相的形成。
- 2) 掺杂元素后的薄膜，硬度下降，但韧性提高。其中，Si 与 Ag 共掺的薄膜具有较好的韧性，在不同气氛环境中显示出良好的摩擦学性能。
- 3) Si(Ag)-DLC 薄膜具有优异的耐腐蚀性能，这与 Ag 掺入后促进 sp^2 相的形成及薄膜高韧性有关。

参考文献:

- [1] DWIVEDI N, KUMAR S. Nanoindentation testing on copper/diamond-like carbon Bi-layer films[J]. *Current applied physics*, 2012, 12(1): 247-253.
- [2] TSAI Pi-chuen, CHEN Kuei-hsien. 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] 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.
- [4] 郭延龙, 孙有文, 王淑云, 等. 金属掺杂类金刚石膜的研究进展[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]. *Nanomaterial and application*, 2008, 5(6): 13-16.
- [5] HA P C T, MCKENZIE D R, BILEK M M M, et al. Intrinsic stress of DLC film prepared by RF plasma CVD and filteredcathodic ARC PVD[J]. *Plasma science*, 2005, 58: 343.
- [6] ÖZMEN Y, TANAKA A, SUMIYA T. The effect of humidity on the tribological behavior of diamond-like carbon (DLC) film coated on WC-Co by physical vapor deposition method[J]. *Surface & coatings technology*, 2000, s133-134(1): 455-459.
- [7] WU Xing-yang, SUZUKI M, OHANA T, et al. Characteristics and tribological properties in water of Si-DLC coatings[J]. *Diamond & related materials*, 2008, 17(1): 7-12.
- [8] WU Yan-xia, CHEN Jian-min, LI Hong-xuan, et al. Preparation and properties of Ag/DLC nanocomposite films fabricated by unbalanced magnetron sputtering[J]. *Applied surface science*, 2013, 284(11): 165-170.
- [9] JIANG Xiao-hong, ZHOU Bing, PILIPTSOU D G, et al. Structure and mechanical properties of (Cu,Ti)-binary metal doped diamond-like carbon films[J]. *Advanced materials research*, 2011, 150-151: 217-222.
- [10] CHEN Teng, WU Xing-yang, ZHOU Ge, et al. Achieving low friction and wear under various humidity conditions by Co-doping nitrogen and silicon into diamond-like carbon films[J]. *Thin solid films*, 2017, 638: 375.
- [11] SWIATEK L, OLEJNIK A, GRABARCZYK J, et al. Multi-doped diamond like-carbon coatings (DLC-Si/Ag) for biomedical applications fabricated using the modified chemical vapour deposition method[J]. *Diamond & related materials*, 2016, 67: 54-62.
- [12] AHMWD Mukhtar H, BYRNE John A, MCLAUGHLIN J A D, et al. Comparison between FTIR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto diamond-like carbon (DLC) and silicon doped DLC[J]. *Applied surface science*, 2013, 273(2): 507-514.
- [13] WANG G J, YANG P, FURICKY K Y, et al. Characteristics and surface energy of silicon-doped diamond-like carbon films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition[J]. *Diamond & related materials*, 2006, 15(9): 1276-1281.
- [14] ZHAO Fei, LI Hong-xuan, JI Li, et al. Superlow friction behavior of Si-doped hydrogenated amorphous carbon film in water environment[J]. *Surface & coatings technology*, 2009, 203(8): 981-985.
- [15] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical review B: Condensed matter*, 2000, 61(20): 14095-14107.
- [16] CUI W G, LAI Q B, ZHANG L, et al. Quantitative measurements of sp^3 content in DLC films with raman spectroscopy[J]. *Surface & coatings technology*, 2010, 205(7): 1995-1999.
- [17] 隋解和, 吴冶, 王志学, 等. NiTi 合金表面类金刚石膜的表面特征和腐蚀行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(2): 255-258.
SUI Jie-he, WU Ye, WANG Zhi-xue, et al. Surface characteristics and corrosion behavior of DLC film on NiTi alloys[J]. *Rare materials and engineering*, 2007, 36(2): 255-258.
- [18] KHUN N W, LIU E, YANG G C, et al. Structure and corrosion behavior of platinum/ruthenium/nitrogen doped diamond like carbon thin films[J]. *Journal of applied physics*, 2009, 106(1): 013506.