

# 基体偏压对 Cr/DLC 薄膜结构及力学性能的影响

贾昆鹏,徐锋,赵延超,王俊峰,左敦稳  
(南京航空航天大学 机电学院,江苏 南京 210016)

**摘要:**采用高功率脉冲磁控溅射方法在不同基体偏压下的钢基体上沉积含 Cr 过渡层的 DLC 薄膜。利用原子力显微镜、场发射扫描电镜、Raman 光谱、动态超显微硬度计和划痕仪对薄膜的表面形貌、截面形貌、结构成分、力学性能进行表征。结果表明:随着基体偏压的增大,薄膜表面更加平整,表面粗糙度减小;不同基体偏压下制备的 DLC 薄膜与基体结合良好,厚度均匀,结构致密;Raman 结果显示, $I_D/I_G$  值随基体偏压的增大不断下降,薄膜中  $sp^3$  含量逐渐增加;当基体偏压增大时,薄膜硬度和弹性模量均呈上升趋势,膜基结合强度增加。

**关键词:** DLC;磁控溅射;基体偏压;表面粗糙度;硬度;结合力

**中图分类号:** TH161+.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5276(2022)01-0007-04

## Effect of Substrate Bias on Structure and Mechanical Properties of Cr/DLC Films

JIA Kunpeng, XU Feng, ZHAO Yanchao, WANG Junfeng, ZUO Dunwen

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** The DLC films with Cr transition layer on steel substrate were deposited by high-power pulsed magnetron sputtering method under different substrate biases. The surface morphology, structural composition and mechanical properties of the films were characterized by atomic force microscope, Raman spectroscopy, dynamic ultra-micro hardness tester and scratch tester. The results show that as the substrate bias voltage increases, the surface of the film becomes smoother and the surface roughness decreases, and DLC films prepared under different substrate biases have good combination with the biases, having smooth thickness and compact structure. Raman results show that the  $I_D/I_G$  value keeps decreasing with the increase of the substrate bias, and the  $sp^3$  content in the film gradually increases. When the substrate bias increases, the film hardness and elastic modulus both show an upward trend, the adhesion of film and substrate increases.

**Keywords:** DLC; magnetron sputtering; bias voltage; surface roughness; hardness; adhesion

## 0 引言

35Cr2Ni4MoA 钢作为一种高强结构钢,广泛应用于飞机起落架以及各种连接件。由于应用环境恶劣,极易发生磨损、腐蚀失效<sup>[1]</sup>。类金刚石薄膜(diamond-like carbon, DLC)是一种由金刚石结构的  $sp^3$  杂化碳原子和石墨结构的  $sp^2$  杂化碳原子混合组成的非晶碳膜<sup>[2]</sup>,具有高硬度、低摩擦系数、低介电常数、耐腐蚀、耐磨损等优异性能,可用于材料的表面改性,在机械、微电子、光学、生物医学等领域有广阔的应用前景<sup>[3-4]</sup>。

DLC 薄膜结构和性能受制备方法和工艺参数影响显著,磁控溅射技术沉积的薄膜结合性能好,膜层均匀,是目前 DLC 薄膜常用的工业生产方法。DLC 薄膜中  $sp^3$  键含量与沉积粒子能量相关。沉积过程中需改变的基体偏压、沉积气压等都是通过直接或间接的方式改变沉积粒子能量,进而改变薄膜中  $sp^3$  含量。其中,基体偏压是给运动到基体表面的粒子提供一个加速电场,可直接影响沉积粒子到达基体表面的能量,从而改变薄膜结构。刘长鑫等<sup>[5]</sup>采用离

子束增强磁控溅射方法在不锈钢上沉积 DLC,研究了基体偏压对 DLC 薄膜结构和性能的影响,制备出硬度为 17.1 GPa 的 DLC 薄膜,但其结合性能较差,仅为 3.98 N。CAI J B 等<sup>[6]</sup>采用非平衡磁控溅射技术,通过调节基体偏压,获得薄膜  $sp^3$  含量随厚度梯度变化的 DLC 薄膜,降低了薄膜内应力,提高了薄膜韧性和膜基结合强度。DLC 薄膜和钢基体热膨胀系数相差较大,直接在钢上沉积 DLC 薄膜容易因热失配而使薄膜脱落,故需在基体和薄膜之间引入过渡层。本文在引入过渡层的基础上,进一步探究基体偏压对 DLC 薄膜结构成分和力学性能的影响,获得薄膜结构和沉积速率可控的薄膜沉积工艺,为后续试验的开展打下基础。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

采用磁控溅射系统制备 Cr/DLC 薄膜,溅射电源选用高功率脉冲电源,靶材选用 99.999% 纯度的进口石墨靶和 99.99% 纯度的铬靶,工作气体采用 99.99% 纯度的 Ar 气。

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51575269)

**第一作者简介:**贾昆鹏(1997—),男,安徽阜阳人,硕士研究生,研究方向为超硬涂层工具技术。

选用抛光硅片和 35Cr2Ni4MoA 钢作为基体材料,硅片用于表征薄膜截面形貌和厚度,钢片表征薄膜表面形貌和力学性能。薄膜沉积前,将衬底放入丙酮和酒精中各超声清洗 10 min,并用  $N_2$  气吹干,装夹到样品台,靶材和基体之间的距离为 10 cm。腔体内气压抽至  $4 \times 10^{-4}$  Pa,调节气压为 0.8 Pa,开启阳极源,阳极源功率设定为 100 W,在 -300 V 基体偏压下利用 Ar 气对基体进行溅射清洗 20 min,去除基体表面杂质。之后调节基体偏压为 -100 V,在 Cr 靶电流为 0.25 A 下沉积 5 min 过渡层,沉积过渡层时高功率脉冲电源占空比 10%,频率 500 Hz。随后进行不同基体偏压工艺下 DLC 薄膜制备,高功率脉冲电源参数不变,沉积 DLC 薄膜时靶平均电流为 0.4 A,沉积气压 0.75 Pa,Ar 气流量 60 sccm,基体偏压分别为 0 V、-50 V、-100 V、-150 V、-200 V。

## 1.2 测试与表征

采用 CSPM 系列原子力显微镜 (AFM) 对薄膜表面进行观察,获得薄膜表面形貌和平均表面粗糙度  $S_a$ 。采用 SU8000 型场发射扫描电子显微镜对薄膜截面形貌进行表征。采用激光波长为 532 nm 的 LabRAM ARAMIS 拉曼光谱仪来分析薄膜结构成分,扫描区间  $800 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 。采

用 DUH-211S 型动态超显微硬度计测试薄膜硬度和弹性模量,压入深度设为薄膜厚度的 1/10。采用 WS-2005 划痕仪测试膜基结合力,施加载荷为 0~30 N,加载速度 30 N/min,划痕长度 3 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基体偏压对 DLC 薄膜表面形貌的影响

图 1 为不同基体偏压下 DLC 薄膜表面 AFM 形貌图。可以看出,在不同基体偏压下,薄膜表面均呈岛状结构。图 1(a) 为无基体偏压情况下沉积 DLC 薄膜,表面起伏较大,有大颗粒缺陷存在。这是因为偏压较低时,沉积粒子到达基体表面能量较低,会有离子抱团吸附,表面粗糙。由 AFM 测得偏压分别为 0 V、-50 V、-100 V、-150 V、-200 V 条件下制备的 DLC 薄膜平均表面粗糙度  $S_a$  值分别为 4.94 nm、3.84 nm、3.81 nm、3.25 nm、3.15 nm,平均表面粗糙度  $S_a$  值随偏压的增大不断降低。分析认为,随着偏压的增大,到达基体表面粒子能量不断加强,部分粒子与基体表面发生弹性碰撞,去除结合不牢的结构,薄膜在这个沉积和反射的过程中不断生长,结构更加致密<sup>[6]</sup>,平均表面粗糙度不断下降。

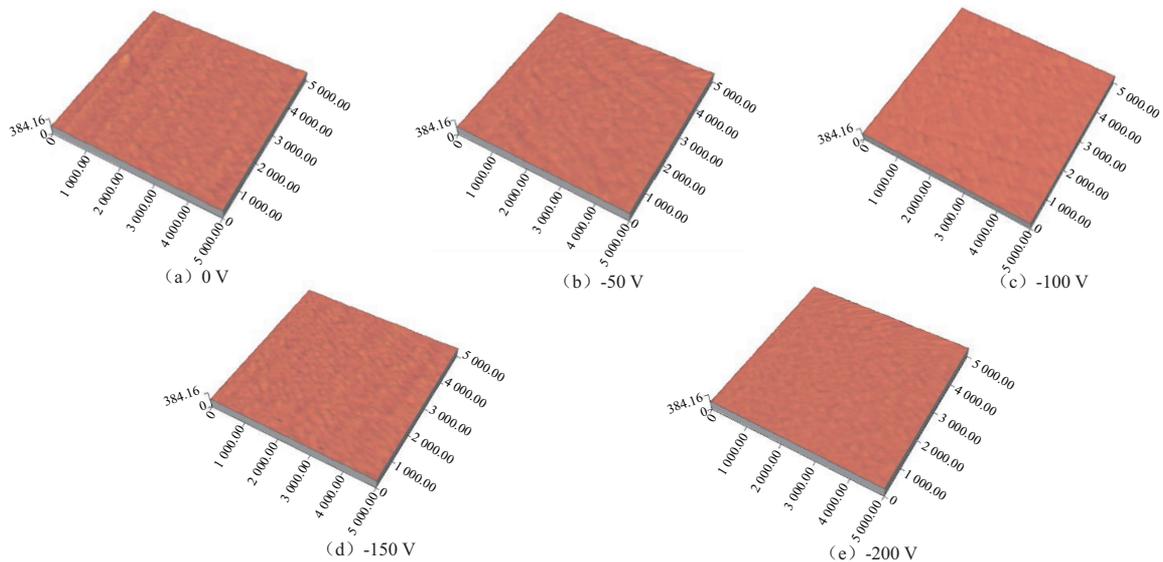


图 1 不同基体偏压下 DLC 薄膜 AFM 形貌

### 2.2 基体偏压对 DLC 薄膜截面形貌和沉积速率的影响

图 2 为不同基体偏压下 DLC 薄膜截面形貌图,薄膜在 Si 基体上沉积,图中 Cr 过渡层和 DLC 薄膜分层明显,界线清晰,与基体结合良好,无明显缺陷。本组实验 Cr 过渡层采用相同参数,厚度基本一致,均为  $(250 \pm 20)$  nm。图中可以看出,Cr 过渡层和 DLC 薄膜均呈现典型的柱状晶结构。当基体偏压为 0 V 时,DLC 薄膜和 Cr 过渡层分界面清晰,没有产生明显的交汇,DLC 薄膜柱状晶尺寸较大,但结构致密,厚度均匀。当偏压为 -150 V 时,DLC 薄膜和 Cr 过渡层之间的分界面变得模糊,结合更加紧密。

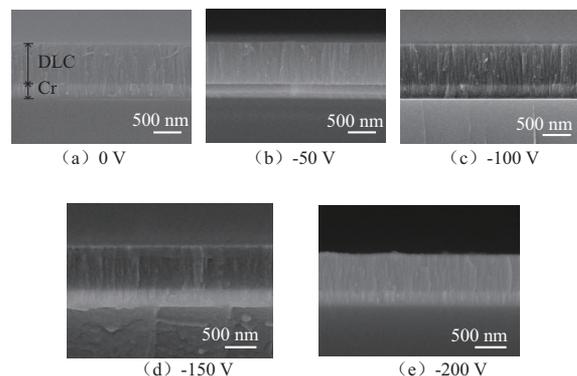


图 2 不同基体偏压下 DLC 薄膜截面形貌

图3为不同基体偏压下 DLC 薄膜沉积速率变化曲线,对应基体偏压从 0 V ~ 200 V,沉积速率分别为 237 nm/h、244 nm/h、242 nm/h、224 nm/h 和 201 nm/h。可以看出,薄膜沉积速率随基体偏压的增大呈先上升后下降的趋势。这是因为,当施加较低的基体偏压时,基体表面会吸引更多的沉积粒子到达样品表面,但此时粒子能量有限,反溅射刻蚀效果不明显,表现为沉积速率上升。当偏压增大到一定程度时,在高速粒子轰击下,去除大量表面结合不牢的原子团,刻蚀效果显著,表现为宏观沉积速率的下降。

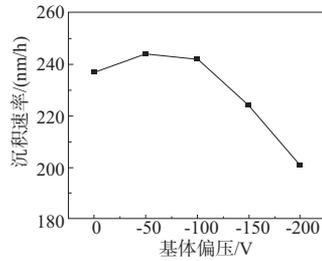


图3 不同基体偏压下 DLC 薄膜沉积速率曲线

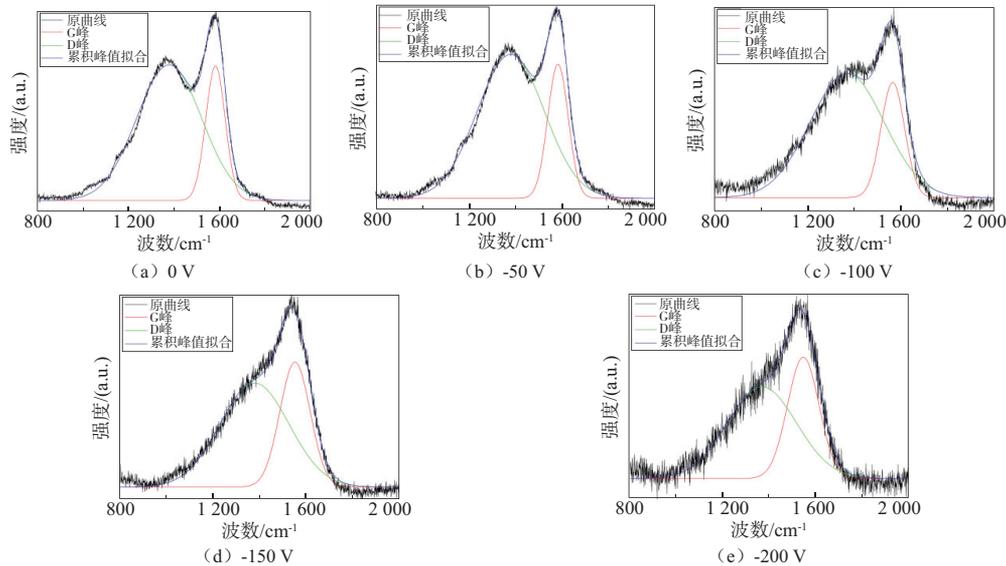


图4 不同基体偏压下 Raman 光谱和高斯拟合曲线

表1 不同基体偏压下 DLC 薄膜 Raman 光谱高斯拟合结果

基体偏压/ V	D 峰位置/ cm <sup>-1</sup>	D 峰半高 宽/cm <sup>-1</sup>	G 峰位置/ cm <sup>-1</sup>	G 峰半高 宽/cm <sup>-1</sup>	$I_D/I_G$
0	1 380.36	354	1 583.54	106	2.32
-50	1 381.84	360	1 584.87	110	2.26
-100	1 368.63	408	1 564.18	130	2.10
-150	1 377.98	379	1 552.32	164	1.52
-200	1 368.63	412	1 546.16	180	1.30

## 2.4 基体偏压对 DLC 薄膜力学性能的影响

图5为不同基体偏压 DLC 薄膜硬度和弹性模量的变化曲线。基体偏压为 0 V、-50 V、-100 V、-150 V 和 -200 V 时 DLC 薄膜硬度分别为 12.36 GPa、13.37 GPa、14.45 GPa、

## 2.3 基体偏压对 DLC 薄膜结果成分的影响

图4为不同偏压下 DLC 薄膜 Raman 图谱和高斯拟合结果(本刊为黑白印刷,如有疑问请咨询作者)。图中拉曼检测结果均显示在 1 500 cm<sup>-1</sup>附近出现非对称峰,是典型的类金刚石峰。各峰拟合数据及  $I_D/I_G$  值在表1中列出。当偏压为 0 V 时,  $I_D/I_G$  为 2.32,当偏压为 -100 V 时,沉积粒子能量升高,  $I_D/I_G$  值减小到 2.10, G 峰向左偏移到 1 564.18 cm<sup>-1</sup>,半高宽增大到 130 cm<sup>-1</sup>。随着偏压的增大,  $I_D/I_G$  值不断减小, G 峰向低波数移动,并且逐渐宽化,这说明薄膜中 sp<sup>2</sup> 杂化键键角紊乱程度逐渐增大, sp<sup>3</sup> 含量上升。类金刚石中的 sp<sup>3</sup> 杂化键含量直接与运动到基体表面的 C<sup>+</sup> 能量相关,随着基体偏压的上升,沉积粒子能量不断增加,根据类金刚石薄膜生长的离子浅注模型<sup>[1]</sup>,当沉积粒子能量低于 100 eV 时,粒子能量的增加会增大沉积离子发生亚表层注入的可能性。离子发生亚表层注入会导致薄膜内局部密度增加,最终导致膜内原子团稳定形成 sp<sup>3</sup> 杂化键<sup>[7]</sup>。

18.91 GPa 和 22.67 GPa,对应的弹性模量分别为 81.19 GPa、89.7 GPa、109.5 GPa、132.57 GPa 和 200 GPa,即硬度和弹性模量都是随着偏压的增大而增大。一般而言, DLC 薄膜硬度直接与薄膜内 sp<sup>3</sup> 含量相关, sp<sup>3</sup> 含量越高,硬度越大<sup>[8]</sup>。前文中 Raman 结果表明,  $I_D/I_G$  随着基体偏压的增大而降低,相应薄膜内 sp<sup>3</sup> 含量上升,硬度增大,与本节实验结果一致。

图6为临界载荷随基体偏压的变化曲线,可以看出,在合适的偏压内,基体偏压越高,临界载荷越大。这是因为,基体偏压较低时,到达基体的粒子能量有限,与基体结合不牢的沉积粒子无法被高能离子刻蚀而去除。偏压升高,到达基体的粒子能量上升,对薄膜的刻蚀能力加强,薄膜中结合不牢的粒子被溅射掉,从而增强了膜基结合性能。但从图6可以看出,当偏压从 -150 V 增加到 -200 V 时,结合力增大很小,分析认为,当偏压过高时,沉积粒子能量过高,薄

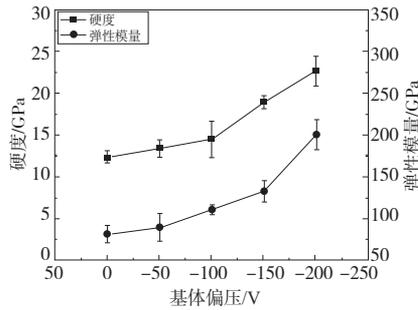


图5 基体偏压对 DLC 薄膜硬度和弹性模量影响曲线

膜内应力增大,不利于薄膜与基体结合性能的提升<sup>[9]</sup>。

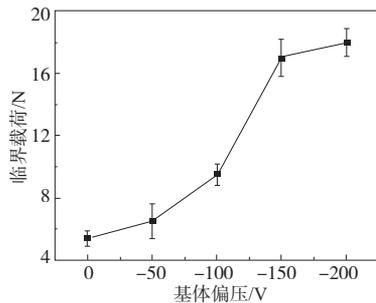


图6 基体偏压对 DLC 薄膜临界载荷影响曲线

### 3 结语

1)随着基体偏压的增大,DLC 薄膜表面缺陷减少,结构更加致密,表面愈发平整,表面粗糙度逐渐降低。

2)不同基体偏压下,DLC 薄膜截面形貌完好,界面结合紧密,无缺陷,沉积速率随基体偏压的升高先上升后降低。

3) Raman 光谱拟合结果表明,随着基体偏压的增大,DLC 薄膜  $I_D/I_G$  值持续下降,G 峰向低波数方向移动,并逐渐宽化, $sp^2$  杂化键键角紊乱程度增加,薄膜中  $sp^3$  键含量上升。

4) DLC 薄膜硬度和弹性模量均随基体偏压的上升而增大,相应薄膜临界载荷也呈上升趋势,但当基体偏压为  $-200\text{ V}$  时,上升趋势明显下降,说明基体偏压过高时不利于膜基结合性能的提升。

#### 参考文献:

- [1] 严彬. 镍铬铁合金 UNS N06600 材料换热器腐蚀原因分析[J]. 机械制造与自动化,2019,48(6):78-81.
- [2] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002, 37(4/5/6):129-281.
- [3] NIE C Y, ZHENG D Z, GU L, et al. Comparison of interface mechanics characteristics of DLC coating deposited on bearing steel and ceramics[J]. Applied Surface Science, 2014, 317:188-197.
- [4] 苟成学,王顺花,尚伦霖,等. 类金刚石薄膜在腐蚀介质中的摩擦磨损行为研究[J]. 表面技术,2019,48(10):172-179.
- [5] 刘长鑫,李璐璐,王少峰,等. 偏压对 DLC 薄膜结构及摩擦学性能的影响[J]. 表面技术,2020,49(3):141-147,161.
- [6] CAI J B, WANG X L, BAI W Q, et al. Bias-graded deposition and tribological properties of Ti - contained a - C gradient composite film on Ti6Al4V alloy[J]. Applied Surface Science, 2013, 279:450-457.
- [7] 郑晓华,刘涛,杨烁妍,等. 磁控溅射 WS<sub>2</sub>/W/DLC/W 多层膜的微观结构及摩擦学性能[J]. 稀有金属材料与工程,2020,49(4):1295-1300.
- [8] 左潇,孙丽丽,汪爱英,等. 高功率脉冲磁控溅射制备非晶碳薄膜研究进展[J]. 表面技术,2019,48(9):53-63.
- [9] 陈青云,施凯敏,苏敏华,等. 类金刚石膜研究进展[J]. 材料工程,2017,45(3):119-128.

收稿日期:2020-12-10

(上接第6页)

- [18] 兰凤崇,陈元,周云郊,等. 轻质多材料动力电池箱体选材与优化[J]. 吉林大学学报(工学版),2020,50(4):1227-1234.
- [19] 李垚坤,余万铨,贺东方,等. 纯电动汽车动力电池箱体结构与轻量化设计[J]. 塑料工业,2020,48(8):91-95.
- [20] 曹妍妍,赵登峰. 有限元模态分析理论及其应用[J]. 机械工程与自动化,2007(1):73-74.
- [21] 上海汽车集团. 电池包力学仿真分析要求[Z]. 上海:上海汽车集团,2017.
- [22] 孙海明. 纯电动汽车铝合金电池箱结构优化设计[J]. 电源技术,2020,44(6):891-895.
- [23] 姜高松. 某纯电动汽车电池箱结构设计分析及优化[D]. 长沙:湖南大学,2016.
- [24] 季鑫盛,刘宁宁,杨超,等. 电动汽车动力电池箱模态分析及结构优化[J]. 轻工机械,2020,38(3):83-86,91.
- [25] HARTMANN M, ROSCHITZ M, KHALIL Z. Enhanced battery pack for electric vehicle: noise reduction and increased stiffness[J]. Materials Science Forum, 2013, 765:818-822.
- [26] 陈雨,陈南,张宁,等. 考虑精确电池单元体动力学建模的电动汽车动力电池包振动分析[J]. 噪声与振动控制,2018,38(增刊1):19-23.

- [27] 黄培鑫,兰凤崇,陈吉清. 随机振动与冲击条件下电动车电池包结构响应分析[J]. 汽车工程,2017,39(9):1087-1093,1099.
- [28] 刘家员. 某新能源车电池包有限元分析与优化[D]. 锦州:辽宁工业大学,2018.
- [29] KUKREJA J, NGUYEN T, SIEGMUND T, et al. Crash analysis of a conceptual electric vehicle with a damage tolerant battery pack[J]. Extreme Mechanics Letters, 2016, 9:371-378.
- [30] 孙健. 基于 CFD 热分析的动力电池包结构优化设计[D]. 长沙:湖南大学,2020.
- [31] 万长东,任慧中,鲁春艳,等. 锂离子动力电池包液冷散热分析与优化[J]. 机床与液压,2021,49(4):160-163.
- [32] 闵小滕,唐志国,高钦,等. 基于微小通道波形扁管的圆柱电池液冷模组散热特性[J]. 浙江大学学报(工学版),2019,53(3):463-469.
- [33] 李秋芬. 车用动力电池包的散热仿真分析[D]. 广州:华南理工大学,2016.
- [34] MAHAMUD R, PARK C. Reciprocating air flow for Li-ion battery thermal management to improve temperature uniformity[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(13):5685-5696.

收稿日期:2021-11-29