

文章编号: 1000-324X(2007)03-0565-05

非晶金刚石薄膜对温度的敏感性研究

朱嘉琦, 孟松鹤, 陈旺寿, 韩杰才

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080)

摘 要: 采用过滤阴极真空电弧技术制备非晶金刚石薄膜, 在 $-190\sim 600^{\circ}\text{C}$ 范围研究非晶金刚石薄膜的温度敏感性. 利用液氮泵在 Linkam 试验台上冷却样品并实时采样, 通过炉中退火实现样品加热. 分别测试可见光拉曼光谱和纳米压痕, 研究薄膜的微结构和机械性能的变化. 实验表明: 过滤阴极真空电弧制备的非晶金刚石薄膜具有较好的热稳定性. 在空气中退火到 400°C , 其硬度和弹性模量基本保持不变, 其结构可以一直稳定到 500°C , 但是到 600°C , 薄膜因为氧化作用而快速消耗. 非晶金刚石薄膜的可见光拉曼光谱显示随着温度的升高, 谱峰峰位向高频偏移. 在低温冷却过程中, 薄膜对温度变化不敏感, 其结构保持不变.

关 键 词: 非晶金刚石; 过滤阴极真空电弧; 温度敏感性; 拉曼光谱

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Temperature-dependence of Microstructural Properties of Amorphous Diamond Films

ZHU Jia-Qi, MENG Song-He, CHEN Wang-Shou, HAN Jie-Cai

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: The temperature sensibility of amorphous diamond (a-D) films deposited with the filtered cathodic vacuum arc technology was investigated in the range of $-190\sim 600^{\circ}\text{C}$. The samples cooled by liquid nitrogen pump were *in situ* measured on a Linkam stage and the samples for thermal stability were heated in a furnace. The microstructure and mechanical properties were respectively examined by visible Raman spectroscopy and a nanoindenter. The results show that a-D films have better thermal stability in air, they can hold their hardness up to 400°C and hold their structure up to 500°C . However, the complete material loss takes place at about 600°C . Raman measurements show an apparent shift of the G-peak frequency to higher values with increasing annealing temperatures. The films are not sensitive to lower temperatures. The microstructure of the films remains stable as temperatures are decreased to -190°C .

Key words amorphous diamond; filtered cathodic vacuum arc; temperature sensibility; Raman spectroscopy

1 引言

非晶金刚石是指 sp^3 杂化含量超过 50% 以上的无氢类金刚石碳, 作为一种金刚石晶体的低成本替代物, 因其具有高硬度、宽带隙、高耐磨性、良好的生物相容性以及优异的化学惰性等诸多独特且卓越的性能, 在近些年已经吸引了广泛的研究兴

趣, 并展现了广阔的应用前景^[1~3]. 非晶金刚石薄膜已经应用于一些工具表面的耐磨保护层, 由于在使用过程中可能产生较高的温升, 因此其功效将直接取决于热稳定性. 非晶金刚石还可以用作一些空间以及低温环境条件工作的零部件的表面涂层. 这样, 非晶金刚石薄膜在低温条件下的结构和性能的

收稿日期: 2006-06-25, 收到修改稿日期: 2006-07-19

基金项目: 国家“十五”预研计划项目 (41312040401); 国家 863 计划项目 (2002AA305507); 国家自然科学基金 (50602012); 哈尔滨工业大学优秀青年教师培养计划 (HITQNJ.S.2006.026)

作者简介: 朱嘉琦 (1974-), 男, 副教授. E-mail: zhujq@hit.edu.cn

稳定性同样十分重要. 拉曼光谱是一种较好的获得非晶碳膜结构信息的非破坏表征手段, 分析拉曼谱图可以方便地解析薄膜微结构的演化规律, 确定薄膜的团簇化倾向和有序化尺度, 是研究非晶金刚石薄膜温度敏感性的理想方法^[4]. 本工作将采用微拉曼谱研究非晶金刚石薄膜在空气中的热稳定性, 并实时观测薄膜用液氮从室温冷却过程中的结构稳定性.

2 实验

2.1 样品制备

非晶金刚石薄膜样品采用过滤阴极真空电弧系统制备, 系统细节详见文献[2]. 薄膜衬底采用 p 型 (100) 抛光单晶硅片. 装卡之前, 先用丙酮在超声波清洗器中预处理 10min, 用电风吹干, 再用铝箔胶带固定. 真空抽至 2.67×10^{-4} Pa, 以 8sccm 的流速充入高纯氩气, 启动 Kaufman 离子枪, 使氩气电离并获得 1100eV 的入射能量, 刻蚀 5min. 然后沉积, 采用机械接触式引燃高纯石墨阴极, 设定电弧电流为 60A, 给阳极线圈和离面双弯过滤器供电, 获得稳定磁场控制电弧斑点并引导和过滤离子束. 在进入样品室之前, 通过两块电磁铁控制离子束落点, 进行扫描, 制备两组厚度均为 100nm 的薄膜样品. 对空气中退火的样品, 施加 2000V 的衬底负偏压 (sp^3 杂化含量约为 65%); 对低温稳定性样品, 施加 80V 的衬底负偏压 (sp^3 杂化含量约为 80%). 退火试验在普通的电阻炉中进行, 将样品放入坩埚, 在设定温度条件下保温 1h, 然后炉冷, 分别执行从 100~600°C 六次循环. 低温试验利用 Linkam THMS600 操作台借助液氮冷却实现降温.

2.2 薄膜表征

采用 Renishaw RM1000 共聚焦拉曼谱仪测试薄膜结构, 测试光源为 Ar^+ 单色激光 (波长 514nm). 实验前, 用单晶硅校准. 实验时, 在 1000~2000 cm^{-1} 范围采样 100s. 低温实验时, 在 Linkam 操作台上, 每降低 20°C 实时进行测试. 硬度和杨氏模量用 MTS 的 XP 型纳米压痕仪表征, Berkovich 金刚石压头在实验前用标准铜块校验. 实验时, 压头从表面持续压入 150nm, 每个样品分别测试 8 点, 取平均值.

3 结果和讨论

3.1 退火实验

为了清楚地展现随着退火温度升高薄膜微结

构的演进过程, 将分别经受了从 100~600°C 不同温度退火样品的拉曼谱图以层叠方式列于图 1. 选用在 2000V 衬底负偏压条件下沉积的薄膜作为实验样品. 这是因为在高偏压条件下沉积的薄膜因为相对较多的 sp^2 杂化含量而导致热稳定性比低偏压条件沉积薄膜弱^[4,5], 但是由于高偏压条件能够明显降低薄膜应力^[6], 经常用于增强薄膜与衬底间的结合并制备厚膜^[7], 而在实际中广泛应用.

非晶金刚石薄膜的拉曼光谱, 是以在 1200~1800 cm^{-1} 之间的一个非对称宽峰为主要特征, 可以用 BWF 函数描述的单斜劳伦兹线型拟合^[8]. 由图 1 可见, 从室温到 500°C, 谱线轮廓基本保持稳定, 这说明薄膜具有较高的热稳定性. 研究表明, 在 1300~1400 cm^{-1} 之间谱线轮廓的变化与连续 sp^3 网络中 sp^2 场的有序化尺度 (L_a) 密切相关, sp^2 场团簇化作用显著产生的特征是 D 峰“峰肩”的出现, sp^2 场的有序化尺度越大, D 峰强度就越高^[4,5,9,10]. 与相同退火工艺真空环境样品表现不同的是, 真空中的薄膜样品在 500°C 退火后已经出现明显 D 峰的“峰肩”, 而空气中的薄膜样品并未出现. Tay 等人^[9] 认为有氧气氛能够增加非晶金刚石薄膜的温度敏感性, 这与本文的实验结果有所不同. 这可能

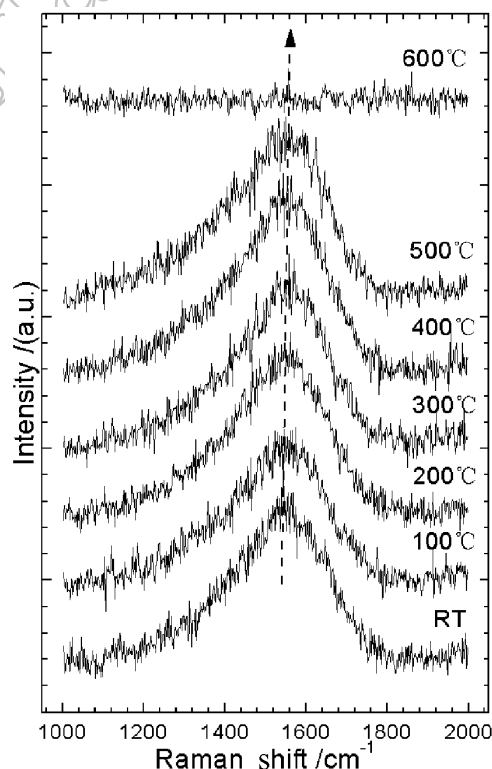


图 1 不同温度低温退火非晶金刚石薄膜的可见光拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of the films annealed at different temperatures

因为实验中薄膜表面的氧化挥发带走了部分热量, 从而延缓了 sp^2 场团簇化作用. 但是温度继续升高, 膜材的氧化损失将显著增强, 以至经 600°C 退火后, 非对称宽峰完全消失. 有人已经证明导致有氧条件下非晶金刚石薄膜完全氧化挥发的温度发生在 550°C 左右^[11].

由于非晶金刚石薄膜中 sp^2 杂化的含量太少且其有序化尺度太小, 导致可见光拉曼散射截面 D 峰强度太弱, 完全可以采用 BWF 单峰拟合进行分析, 拟合参数如图 2 所示. 随着退火温度的升高, G 峰峰位明显向高频偏移, 同时耦合系数也呈现增加的趋势, 但是半高宽和最大峰强的变化相对复杂. G 峰的产生可以归因于单晶石墨中的 E_{2g} 对称模式^[12], 即 π 键的伸长振动模式^[8]. 由于非晶金

刚石薄膜长程有序性的丧失, 导致 G 峰显著变宽. 另外, 可见光拉曼的有效探测深度远大于薄膜中 sp^2 场的尺寸, 由于 sp^2 场不同数量、不同分布、不同形态以及不同环境的影响, 拉曼散射截面实际是不同振动模式的叠加, 这也导致了 G 峰的宽化^[13]. 温度升高 500°C , 峰位向高频偏移了将近 20cm^{-1} . 这可能与更多较短键长 $\text{C}=\text{C}$ 双键的形成有关.

耦合系数是非对称宽峰倾斜程度的度量, 薄膜中 sp^2 杂化含量越多, 倾斜程度就越大, 耦合系数的绝对值就越小. 由图 2(b) 可见, 随着退火温度的升高, 耦合系数增大, 薄膜中的 sp^2 杂化含量也在增多. 但是由于光子能量与 $\pi-\pi^*$ 激发能量相当, 且 π 键具有长程极化作用, 可见光拉曼反映的是 $\pi-\pi^*$ 共振散射^[14], 要定量表征不同杂化的比例, 还得借助电子能量损耗谱、核磁共振以及紫外拉曼等手段. 从图 1 能够看出峰位随着温度的升高明显偏移, 但是谱线轮廓却没有显著改变, 可见非晶金刚石薄膜在空气中退火时, 峰位对温度变化更敏感.

如图 2(c) 所示, 半高宽随着退火温度的升高呈现出先减小再增大的变化趋势, 在 300°C 左右最小. 其他工艺条件沉积的薄膜样品在退火过程中也表现出相似的变化趋势. 由于非晶金刚石薄膜在室温下由离子束沉积而成, 沉积过程可以遵循“浅注入”生长机制进行解释^[15], 并可区分为撞击、热化和松弛三个阶段, 松弛过程持续时间大约在 10^{-10}s 的量级^[16], 这样就使生长过程中产生的大量缺陷得以保留. 实验也证实了薄膜的缺陷密度极高^[17]. 在退火过程中, 伴随着原子扩散和局部重排, 薄膜有了更充分的时间进行松弛, 从而降低薄膜的缺陷密度. 半高宽的变化应该与这种退火导致的长期松弛过程有关, 具体原因还有待于进一步研究. 图 2(d) 显示最大峰强随着温度的升高具有先升高后降低

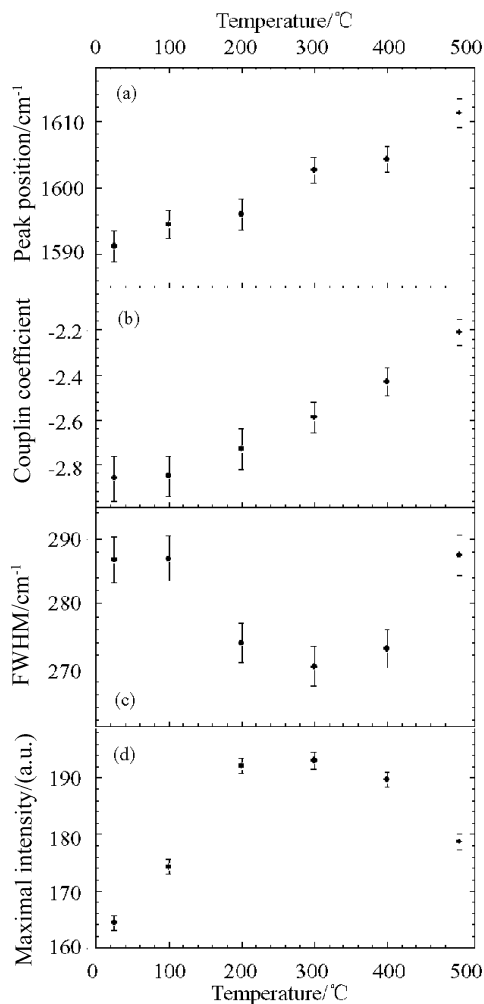


图 2 非晶金刚石薄膜可见光拉曼光谱参数与退火温度之间的变化关系

Fig. 2 Parameters of visible Raman spectra of a-D films vs annealing temperatures

(a) The peak position; (b) The coupling coefficient; (c) The half width; (d) The maximal intensity

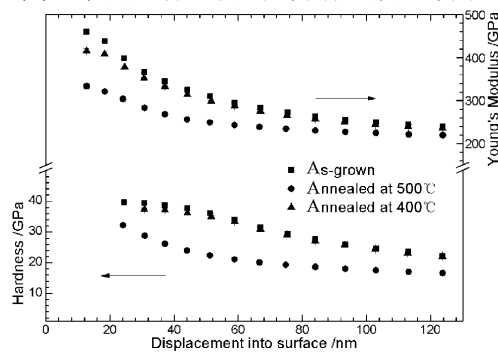


图 3 分别在 400 和 500°C 退火前后非晶金刚石薄膜的硬度和杨氏模量

Fig. 3 Hardness and Young's elastic modulus of the films as-grown, annealed at 400°C , annealed at 500°C in air

的变化规律. 既然非晶金刚石薄膜可见光拉曼光谱的散射截面主要反映的是 sp^2 场的振动信息, 薄膜中 sp^2 杂化的含量随着退火温度的升高不断增多, 那么就表现为最大峰强的升高. 但是如果温度持续升高到 500°C , 膜材成分的氧化挥发越发明显, 膜厚损失增大, 又会导致最大峰强的回落. 硬度和杨氏弹性模量由纳米压入仪测试, 图 3 中的每点数据均代表 8 次不同测量的平均值. 由图可见, 经 400°C 退火后薄膜的硬度和弹性模量与初始状态相比基本保持不变, 500°C 退火后因膜厚的损失和 sp^2 比例的升高而有所下降, 但是仍然保持了较高的水平. 在较高温度条件下, 过滤电弧制备非晶金刚石薄膜仍能保持一定的硬度和弹性模量, 这种较好的热稳定性对于在具有一定温升的场合应用非常有益.

3.2 低温实验

选用在 80V 衬底负偏压条件下沉积的薄膜作为低温实验样品. 这是因为 80V 衬底负偏压是沉积富 sp^3 杂化非晶金刚石薄膜的最优条件, 这时薄膜的力学和光学等性能都达到了最高水平^[2], 并经常用于制备膜系工作层. 观察非晶金刚石薄膜液氮冷

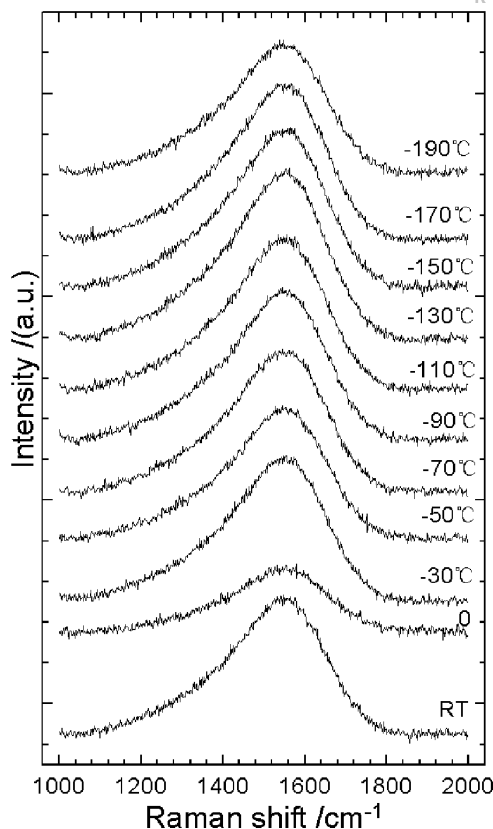


图 4 由液氮冷却非晶金刚石薄膜的实时可见光拉曼光谱

Fig. 4 *In-situ* visible Raman spectra of the films cooled by liquid nitrogen

却过程中实时拉曼光谱 (如图 4 所示), 可见从室温到 -190°C 谱线轮廓几乎没有变化, 峰位和耦合系数也基本保持恒定 (如图 5 所示), 这意味着在低温条件下薄膜结构保持稳定. 在零度时谱峰强度较低, 是由于冰水混合物对测试激光产生了较强的散射, 使光子入射能量严重损失, 从而导致接受信号或最大峰强显著下降. 但是从光谱参数随温度的变化关系也不难发现, 在 -130°C 左右时, 最大峰强增大, 半高宽缩小, 到 -190°C 时, 最大峰强明显减弱. 在低温状态下原子热振动明显减弱, 光子导致非晶金刚石薄膜晶格振动状态也必然产生相应的变化, 从而导致光谱参数的这些变化. 另外, 纳米压痕实验表明, 冷却前后薄膜的硬度和弹性模量保持不变.

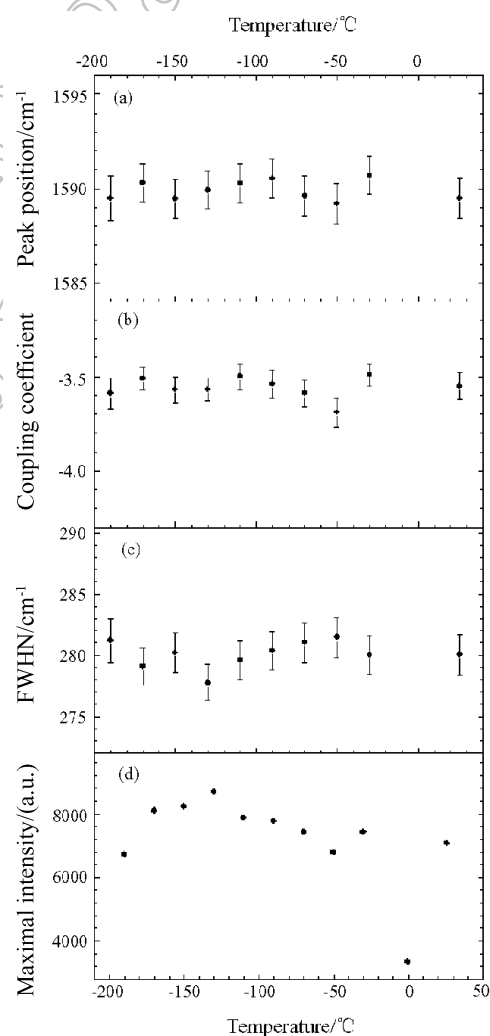


图 5 液氮致冷非晶金刚石薄膜实时拉曼光谱的参数与温度之间的关系

Fig. 5 Correlations of the fitting parameters of Raman spectra of the films cooled by liquid nitrogen with temperatures

4 结论

过滤阴极真空电弧制备的非晶金刚石薄膜具有较好的热稳定性. 在空气中退火到 400°C, 其硬度和弹性模量基本保持不变, 其结构可以一直稳定到 500°C, 但是到 600°C, 薄膜因为氧化作用而快速消耗. 非晶金刚石薄膜的可见光拉曼光谱显示随着温度的升高, 谱峰峰位向高频偏移. 在低温冷却过程中, 薄膜对温度变化不敏感, 其结构保持不变.

参考文献

- [1] McKenzie D R. *Rep. Prog. Phys.*, 1996, **59**: 1611–1664.
- [2] Zhu J Q, Han J C, Han X, *et al. Opt. Mater.*, 2006, **28** (5): 473–479.
- [3] Yao Z Q, Yang P, Sun H, *et al. J. Inorg. Mater.*, 2005, **20** (3): 727–734.
- [4] Kalish R, Lifshitz Y, Nugent K, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74** (20): 2936–2938.
- [5] Anders S, Ager III J W, Pharr G M, *et al. Thin Solid Films*, 1997, **308-309**: 186–190.
- [6] Veerasamy V S, Amaratunga G A J, Milne W I, *et al. J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **2** (12): 1111–1114.
- [7] Tarrant R N, Montross C S, McKenzie D R. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, **136**: 188–191.
- [8] Ferrari A C, Robertson J. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**: 14095.
- [9] Tay B K, Shi X, Liu E J, *et al. Diamond Relat. Mater.*, 1999, **8**: 1328–1332.
- [10] Friedmann T A, McCarty K F, Barbour J C, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 1643–1645.
- [11] Bhargava S, Bist H D, Narlikar A V, *et al. J. Appl. Phys.*, 1996, **79**: 1917–1925.
- [12] Wei Q, Narayan J. *Int. Mater. Rev.*, 2000, **45**: 133–164.
- [13] Schwan J, Ulrich S, Batori V, *et al. J. Appl. Phys.*, 1996, **80**: 440–447.
- [14] Yoshikawa M, Katagiri G, Ishida H, *et al. J. Appl. Phys.*, 1988, **64**: 6464–6468.
- [15] Lifshitz Y, Kasi S R, Rabalais, *et al. Phys. Rev. B*, 1990, **41**: 10468–10480.
- [16] Robertson J. *Diamond Relat. Mater.*, 1994, **3**: 361–368.
- [17] Britton D T, Härting H M, Hempel M, *et al. Appl. Surf. Sci.*, 1999, **149**: 130–134.