

文章编号: 1000-2618(2007)02-0159-07

· 述 评 ·

金属-类金刚石薄膜研究进展

谷坤明, 汤皎宁, 李均钦, 杨钦鹏

(深圳大学材料学院, 深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳 518060)

摘 要: 类金刚石膜中的金属粒子可缓解类金刚石薄膜中由于制备态产生大内应力而导致的膜厚受限这一矛盾, 能显著改变薄膜各种性能. 述评了金属-类金刚石薄膜的制备工艺、不同金属粒子对 DLC 薄膜形态、键结构、力学及摩擦磨损性能、物理化学性能等的影响, 指出在金属粒子对 DLC 膜的力学及摩擦学性能的影响方面还有很多待确定的因素.

关键词: DLC 膜; 含金属碳膜; Me-DLC; 薄膜改性; 薄膜应力缓解

中图分类号: O 751; TB 332

文献标识码: A

DLC 膜是一种新型的硬质润滑功能薄膜材料, 其应用的主要缺点在于制备过程中产生的较大内应力使膜基结合较差, 膜厚受到限制, 严重影响了薄膜的实用化. DLC 多层膜 (multiplayer)^[1]、纳米复合膜 (制备膜基缓冲层 (buffer layer))^[2,4]、梯度膜 (composite graded)^[5] 以及掺入金属粒子 (Me-DLC) 是常用的减少内应力、改善膜基结合的方法. 其中, Me-DLC 膜不仅在缓解薄膜应力方面具有良好的效果, 不同的金属粒子及制备工艺手段还显著改变着薄膜的力学、摩擦磨损以及各种物理化学性能, 在不同领域展现了广泛的应用前景. 20 世纪 80 年代, 人们发现将金属粒子掺入到 DLC 晶格中能显著降低薄膜的内应力^[6-7], 对 Me-DLC 进行了广泛研究. 很多金属粒子已经被用来掺入到 DLC 膜中, 主要包含 IV-VII 族元素中能碳形成碳化物的一些金属, 特别是 Ti, Cr 和 W. 对其他一些金属, 如 Mo^[8], Nb^[9], Pt^[10], Au^[11], Ag^[12], Cu 和 Si^[13] 等, 也进行了广泛而深入的研究. 本文评述近年来金属-类金刚石膜的研究进展.

1 制备工艺

制备 DLC 薄膜的方法可分为物理法 (PVD) 和化学法 (CVD). PVD 法有真空蒸发、磁控溅射和离子注入等, 化学法主要有热 CVD 法和等离子

体 CVD 法, 其中, 微波增强等离子体气相沉积法 (MPCVD) 被认为是一种相对理想的 DLC 膜的制备方法^[14]. 对于 Me-DLC 而言, 除采用金属有机物气相热解 (MOCVD) 外, 其金属粒子很难通过纯气相沉积的方法得到, 因此, 通常采用溅射金属靶材配合碳膜化学气相沉积的方法, 或采用金属靶和石墨靶的共溅射^[15] 结合衬底偏压在一定衬底温度下制备. 溅射方式可以采用直流、射频和脉冲磁控溅射等, 衬底偏压采用直流偏压、脉冲偏压或脉冲叠加直流偏压, 其中以脉冲偏压较多. 如果纯粹采用金属靶与石墨靶共溅射, 可制备出不含氢的 Me-DLC; 如果配合碳氢气源进行化学气相沉积制备, 则可制备出含氢的 Me-DLC. 在采用 CVD 配合磁控溅射制备 Me-DLC 膜时, 控制溅射参数、调整输入混合气体中氩气与碳氢气体, 如甲烷、乙炔等的比例或调整偏压大小都可以影响到金属粒子在薄膜中的比例. 若调整在薄膜制备期间进行, 则可制备出不同掺入比的 Me-DLC 梯度膜, 一些含金属碳化物的缓冲层或梯度层也可以归为 Me-DLC 其中的一种. 不同研究小组对薄膜的制备工艺各自不同.

Bewilogua K 等^[16] 采用气相沉积结合溅射的方法比较研究了不同金属的沉积过程以及对 Me-DLC 薄膜性能的影响, 发现在同样的溅射参数条件下不同金属的沉积率不同, 猜测可能是由于气体分子在不同金属表面的吸收能量不同导致. 并系统分析了

收稿日期: 2006-07-13; 修回日期: 2007-01-18

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (021286)

作者简介: 谷坤明 (1973-), 男 (汉族), 湖南省怀化市人, 深圳大学讲师、博士. E-mail: kmgu@szu.edu.cn

通讯作者: 汤皎宁 (1961-), 男 (汉族), 深圳大学教授. E-mail: tjn@szu.edu.cn

薄膜沉积过程中不同金属靶材导致的热流变化,研究了不同金属沉积时靶材表面的电压变化等. 薄膜制备过程中发现,对特定仪器,基片两次经过靶前的同一位置需要一定时间(75 s),而这段时间已经可以沉积 20~40 nm 的薄膜,由此导致薄膜微结构(成分)与基片转速形成了一种奇妙的周期性振荡结果,如图 1 所示,这固然是由于特殊的仪器结构所致,但也可以为仔细研究和制备不同的 Me-DLC 微结构提供一种参考思路.

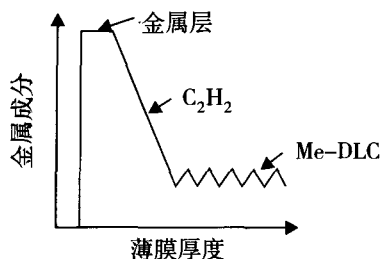


图 1 由于基片旋转导致的薄膜成分的周期性变化

Fig. 1 Periodic change of film contents because of substrate rotation

在 Me-DLC 薄膜制备中,有关衬底偏压对薄膜性质影响的研究也比较多. 偏压的大小、偏压的方式以及偏压参数的改变都能直接影响到薄膜的化学成分与微结构,继而影响到薄膜的各种物理、化学和各种摩擦磨损性能. Ishihara M 等^[17]采用甚高压(~10kV)对基片进行 C 离子注入,得到较好的附着效果. 田中章浩^[18]综述了类金刚石薄膜和金刚石薄膜的最新制备技术,薄膜制备中对衬底施加脉冲偏压,改变脉冲偏压的占空比能显著改变薄膜的硬度与内应力性能,脉冲占空比越低,薄膜虽然硬度下降,但内应力、摩擦系数以及磨损速率都显著下降,合适地施加脉冲偏压还可提高膜基附着力.

2 金属粒子对 DLC 薄膜的影响

2.1 金属粒子在 DLC 中的微观形态

图 2 给出了典型的金属粒子掺入于 DLC 薄膜的 TEM 照片^[19],一般地,金属粒子或金属碳化物不是完全均匀地分布于 DLC 薄膜中,而是会聚集形成纳米尺度的细小粒子团,粒子团在 DLC 薄膜中比较弥散地分布;如果采用 Si 或 Si: O^[11]或 C (石墨靶)注入到 DLC 膜中,则观察不到类似的粒子团聚现象,这也许是由于 Si 和 C 具有相似的键结构,可

以容易地相互进入晶格结构.

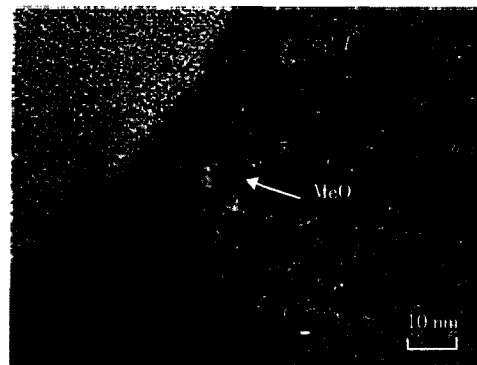


图 2 金属碳化物颗粒(黑色)约 10~20 nm

含 10% 金属 Me-C:H 薄膜的 TEM 图

Fig. 2 TEM morphology of 10% Me-C:H film, the size of metal carbide clusters (black) is about 10~20 nm

不同的金属粒子在薄膜中的生长机制和形成的微观结构不同,有文献介绍改变沉积能量或沉积温度也可调整薄膜的生长取向(面内生长或垂直面内生长). Corbella C 等^[9]采用磁控溅射系统比较研究了 W, Nb, Mo 和 Ti 掺入 DLC 膜的生长形态对各种电性质、摩擦学性质等的影响,发现对 W 和 Nb 而言,薄膜呈现一种柱状生长,Mo 掺入 DLC 膜表现一种颗粒结构,而 Ti-DLC 则呈现一种交替的相对层状结构,如图 3. 虽然前人已经有过类似的发现,而且形成上述不同微观结构的机理尚未完全清楚,

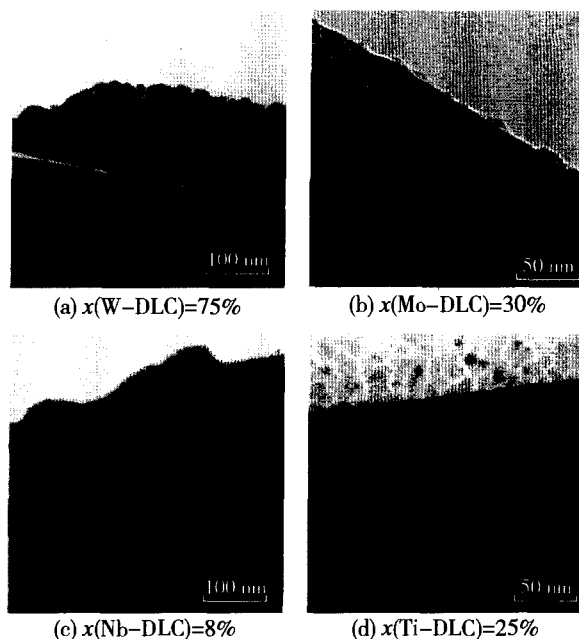


图 3 TEM 断面形貌

Fig. 3 TEM cross section morphology

但在随后的各种物理和力学性能分析基于这些不同的微观结构进行了讨论. 例如, 由于 W-DLC 和 Nb-DLC 具有柱状生长倾向, 相对其他两种薄膜而言具有更高的表面粗糙度; 将 W 膜比体材料的电导率低 2 个数量级的原因归于 W 的柱状生长, 认为由于测量电导时引入的电流平行于膜面而垂直于 W 的柱状结构, 其柱状晶的晶界阻碍电子在平行膜面方向的迁移, 导致薄膜电阻升高; 将 W-DLC 具有很低薄膜内应力 (< 1 GPa) 归于 W 的柱状生长^[20]. 在 Corbella C 等的研究中, 由于 W 的注入, 在缓解应力的同时, 极大影响到薄膜的硬度, 在 W 掺入量约 30% 时硬度只有 8 GPa, 当 W 含量进一步提高, 应力进一步缓解到纯 W 膜水平时, 硬度回升到 18 GPa, 他们认为最小硬度的出现对应于 W-DLC 薄膜结构由柱状向颗粒结构的结构转变.

2.2 对薄膜键结构的影响

DLC 薄膜的键结构是一种具有 sp^2 和 sp^3 杂化的碳原子空间网络结构, Robertson^[21] 认为 DLC 薄膜具有较多 sp^3 键时薄膜的硬度增大, 因此确定薄膜中 sp^3/sp^2 键的含量对于理解薄膜的特性具有重要作用. 确定 sp^3/sp^2 比值的常用方法有 Near-edge X-ray absorption spectroscopy (NEXAS)、密度计算法、XPS 谱拟合法和 Raman 谱拟合法等. 其中拉曼光谱被认为是确定 DLC 薄膜键结构的最好方法, 早已广泛应用于金刚石^[22-23]、石墨、DLCs 和碳纳米管的结构表征. 对于拉曼谱拟合, 当金属粒子掺入到 DLC 膜中 (以 Ti-DLC 为例^[24]), 如图 4 所示, 在 $1400 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 范围出现的不对称峰是典型的无定形结构 DLC 的峰, Ti 的掺入使得在 1350 cm^{-1} 处出现“肩峰”, 表明 sp^2 键的含量增加. 从峰形的分峰拟合还可以定量得出薄膜中 sp^2 键和 sp^3 键具体的含量比值, 假定实验的拉曼光谱由石墨峰 (肩峰) (G) 和无定形 DLC 峰 (D) 组合而成, G 峰位于 $1580 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$, 而 D 峰位于 1350 cm^{-1} 附近, 采用高斯曲线拟合, 通过比较两个峰的面积 (I_D/I_G) 可以得到 sp^3 键的含量, 除此之外, G 峰的位置会随着 I_D/I_G 比值的增加而偏移, 向高波数方向的偏移表明 sp^2 键含量的增加^[25].

2.3 对薄膜内应力、附着力及硬度的影响

目前对于 Me-DLC 乃至 DLC 薄膜, 其力学性能仍然是人们最关心的中心问题, 包括与基材的附着、硬度和润滑性等. 然而, 由于薄膜的各种性质

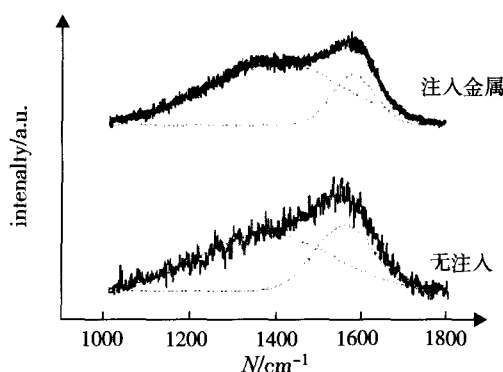


图4 拉曼光谱分析 Ti-DLC 的键合性质

Fig. 4 Raman spectrum analysis of the bond of Ti-DLC film

极大地受到制备条件和测试条件的影响, 比较不同的制备设备和方法、不同的制备小组得到的样品、含氢 Me-DLC 及不含氢 Me-DLC, 结论的总体表现尚未有非常明晰的规律性, 如何得到各种性能更加优异和稳定的 DLC 或 Me-DLC 薄膜的研究工作仍在努力进行. 尽管如此, 掺入金属粒子对降低 DLC 薄膜内应力及提高 DLC 膜基附着的效果经具有很多证据而为人们广泛认同, 在近期的工作中, Corbell C 等^[26]以甲烷为气源制备 Me-DLC 时, 在比较小的流量情况下得到最小的内应力几乎可忽略 (金属粒子含量较多), 当气体流量增加, 得到的薄膜的内应力 (< 1 GPa) 也比纯 DLC (约为 3 GPa) 低. 而在较早的工作中^[16], 采用了掺入金属粒子同时结合缓冲层的制备方法以提高膜基附着力, 其效果比单纯的掺入金属粒子的效果要好, 其中 W-DLC 配合 Cr 缓冲层得到了相当好的效果, 值得提的是 Nb-DLC 即使不采用缓冲层也能得到良好的附着效果.

然而金属粒子对 Me-DLC 薄膜的其他力学性能方面的影响则有比较大的差异. 例如硬度考察, 由于对大多数金属而言, DLC 的晶格硬度更高, 刚性更强, 软性粒子 (金属粒子) 的添加通常导致薄膜硬度的下降, Shojiro Miyake 等^[27]发现某些金属粒子的加入使得相同条件下制备的 Me-DLC 硬度超过纯的 DLC 薄膜 (如图 5). 究其原因, 笔者认为由于 DLC 本身的基底结构的各种性能极大地受到制备条件的影响. 不同文献报道的 DLC 膜的硬度可以在很大范围内变化 ($10 \sim 60$ GPa), 而掺入的金属或形成的金属碳化物如果本身硬度较大, 即可在相对较软的 DLC 基底 (由制备条件决定) 基础上增加

整体的硬度,在该文得到的结果中,薄膜的微观磨损也随着金属粒子的添加而有所降低。上述结果也表明,在这部分的工作还需要积累更多的实验数据,需要寻找出掩盖在庞杂的实验数据之下的更加本质的对性质的影响因素,使各个科研小组的类似工作可以进行横向比较。

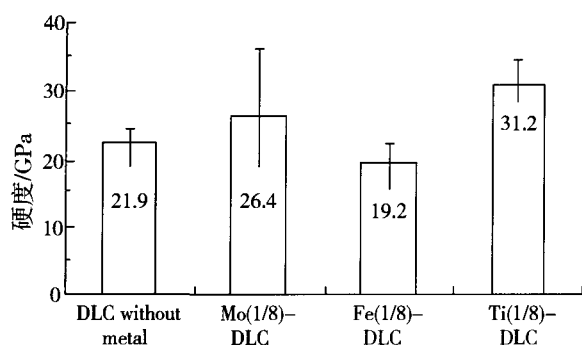


图 5 不同 Me-DLC 硬度比较

Fig. 5 Hardness comparison of different Me-DLC

金属粒子还能有效地改变 DLC 薄膜的界面润滑性,选择合适的金属粒子可以得到薄膜摩擦学性能整体优化的效果。文献 [27] 中, Ti-DLC 除了硬度最高,其摩擦系数也最小 (0.03), 显示了非常优异的摩擦学性能。

Pauleau 和 Thierry F^[28] 研究了 Me-DLC (Me = Cu, Ag) 作为潮湿和氧化环境应用固态润滑膜的性质,一般的固态润滑膜如 DLC 或 MoS₂ 应用于如上环境会有不稳定的缺点。他们采用微波等离子体辅助化学气相沉积结合磁控溅射方法,通过低能离子轰击得到一种自组装层状结构薄膜,该结构薄膜在 C 的粒子数分数约 20% 时,表现出潮湿环境下非常小的摩擦系数 (约为 0.1)。

2.4 金属粒子对 DLC 薄膜其他性质的影响

2.4.1 对热稳定性的影响

DLC 薄膜主要指含氢的 DLC 薄膜,除了附着力需要改善之外,其另一个影响应用的不足在于热稳定性问题,含氢的 a: C-H 薄膜中的氢在 400℃ 左右会逐渐逸出,在大约 500℃ 以上就会转变为石墨, Ricky K Y Fu 等^[29] 采用拉曼光谱分析了采用金属阴极电弧法配合乙炔气体制备的 Mo-DLC 膜的热稳定性问题,发现虽然由于热处理温度升高薄膜仍然有向石墨结构转化的趋势,但掺入金属粒子 DLC 膜的转化速率明显降低,表明金属粒子的掺入提高了 DLC 膜的热结构稳定性。

2.4.2 对表面能的影响

在 DLC 薄膜的诸多应用中,有些应用需要进行表面能的设计,通过在 DLC 的碳氢晶格中添加合适的杂质原子可以显著地改善薄膜的表面能,这方面比较有效的添加元素是 F、Si 和 B,甚至可以达到类似 PTFE 的效果^[19]。金属粒子的掺入对表面能也有相当的影响,如 Corbella C^[26] 的工作中,通过接触角测量发现纯 DLC 薄膜对水的接触角是 83.4°,在相同的气体流量下, Ti-DLC 与 Nb-DLC 的接触角分别为 107.4° 和 79.0°,而 W-DLC 表现出比较好的润湿性,接触角为 64.6°。笔者以为上述测量的结果意义不是很大,因为润湿性会受到不同金属粒子掺入以及如金属粒子含量的影响,以上的测量结果不能确定润湿性随某种单一因素的变化规律,而要进行进一步的正交实验研究。

2.4.3 对薄膜光电性质的影响

掺入金属粒子对改善 DLC 薄膜的导电性影响是显而易见的,通常认为金属粒子在薄膜中所起作用提供额外的导电通路,随着金属粒子的掺入其电导率可有高达 12 个数量级的变化。若能兼顾 DLC 良好的力学性能以及高的光透过性,有望生产出新型的透明导电薄膜,在各种光电器件、太阳能电池等方面都将得到广泛的应用,不过这方面的应用暂时还没成为 Me-DLC 应用的主流,有人从另外的角度对 DLC 薄膜进行微结构设计^[30],得到一种透明导电超硬薄膜,其微结构类似石墨的层状结构,但层与层之间认为存在一些类似金刚石的连接区域,因此既保留了石墨的良好导电性与光学透过性,又具有类似金刚石的硬度,这样的纯态材料也许在兼顾光电性质的应用上更有优势。不同金属粒子注入以及金属粒子的含量对 DLC 薄膜的光学性质也具有相当的影响, Corbella C 等人对此进行了研究^[8],金属粒子的掺入可使薄膜的光学性质在金属和纯 DLC 膜之间的很宽的范围变化。

3 纳米摩擦技术在 Me-DLC 的应用

当微电子技术向纳米尺度发展时,与之相配合的各项技术也必须满足纳米尺度的要求。例如,计算机磁存储技术中由于记录密度的逐步提高使得单位 bit 所包含的磁性粒子信号越来越弱,作为计算机硬盘保护膜的 DLC 膜或 Me-DLC 膜的厚度必须进

一步降低而达到纳米量级。如此尺度下薄膜的各种力学或摩擦学性能及其测量方式已经与厚膜存在本质的区别,需要用到纳米摩擦技术。纳米摩擦技术,或者微观摩擦学测试 (microtribological test) 是指采用严格定义的点接触 ($<1\ \mu\text{m}$), 施加极小的载荷 (微牛或纳牛量级) 来进行摩擦学测试, 并且对结果的分析采用在位 (in-situ), 或非在位 (ex-situ) 高分辨形貌图像进行分析, 由于高的垂直或侧向分辨率以及低载荷, 使超薄膜、微区或单个颗粒的摩擦学分析都成为可能, 对有关摩擦磨损机理以及材料的微观结构对各种摩擦学性能的影响等方面的理解都具有很大帮助, 目前对材料进行微纳米摩擦学测试研究的主要有原子力显微镜及一些专门设计的微观摩擦学设备。对于 Me-DLC 膜而言, 金属粒子的量、团簇尺寸大小、在薄膜中的分布等都非常显著地影响薄膜的各种性能, 某些原子力显微镜带有横向力测试单元, 可以对薄膜进行摩擦力方面研究, 并能成摩擦力像。对于一些从简单的表面形貌 (普通的 AFM、SEM 等) 不能很好区分的 Me-DLC 膜, 可以根据金属粒子与 DLC 基底摩擦力表现形式不同而进行区分, 从而得到上述感兴趣的参数。

除此之外, 纳米摩擦技术还可从一些前所未有的角度帮助人们深入研究材料的各种特性, Kirsten 等^[20]在采用基于 AFM 的微磨损设备研究 W-DLC 的磨损时, 发现磨迹深度的近乎周期性变化 (如图 6), 认为在周期性的往复加载过程中, 弹性形变的积累或者材料的局部致密化导致表面以下薄膜的应力增加, 当应力超过临界剪切应力, 微裂纹就产生了, 最后导致突然的磨损。这可认为是材料疲劳特性的直接观测, 由此可见, 纳米摩擦技术将对材料发展带来全新的研究视野, 产生深远的影响。

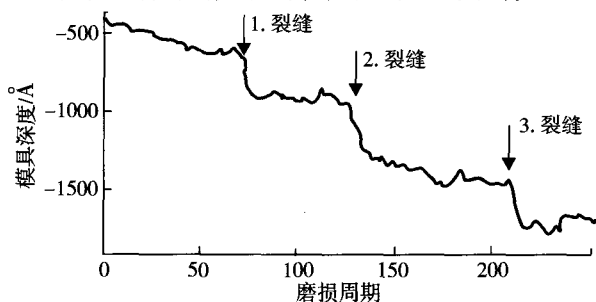


图6 用纳米摩擦设备直接观察微材料疲劳

Fig. 6 Direct investigation of material fatigue using nano-wear instruments

结 语

Me-DLC 是一类很有发展和应用前景的新型材料, 其优良的力学性能和可剪裁的光电特性受到了广泛关注。本文述评了金属粒子注入到类金刚石薄膜 (DLC) 所引起的各种性能的变化, 认为金属粒子注入对薄膜的力学性能方面的影响还有很多待确定的因素。随着研究工作的深入, 这种性能优异的材料必将不断地带给人们越来越多的惊喜。

参考文献:

- [1] Qi J, Lai K H, Lee C S, 等. a-C:H 多层膜的机械性能 [J]. 金刚石及相关材料, 2001, 10: 1833-1838 (英文版).
- [2] 江晓红, 陆小华, 金元生, 等. TiN-Ti-DLC 等多层复合膜的摩擦学性能研究 [J]. 南京工业大学学报, 2003, 25(2): 1-5.
- [3] Li K Y, Zhou Z F, Bello I, 等. 不锈钢基底上 ECR-CVD 类金刚石涂层的摩擦学性能研究 [J]. 磨损, 2005, 258: 1577-1588 (英文版).
- [4] Chen Chun-Chin, Hong Franklin Chau-Nan. 界面研究以改善类金刚石薄膜在钢基上的附着 [J]. 应用表面科学, 2005, 243: 296-303 (英文版).
- [5] Bertran E, Corbella C, Pinyol A, 等. 磁控溅射制备金属/无定形碳多层膜结构比较研究 [J]. 金刚石及相关材料, 2003, 12: 1008-1012 (英文版).
- [6] Dimigen H, HuÈbsch H. 物理气相沉积制备的低摩擦抗磨损固态薄膜的应用 [J]. 飞利浦技术评论, 1983, 41(6): 186-197 (英文版).
- [7] Dimigen H, HuÈbsch H, Memming R. 氢化的含金属碳膜的摩擦学和电学性质 [J]. 应用物理快报, 1987, 50(16): 1056-1058 (英文版).
- [8] Corbella C, Pascual E, Canillas A, 等. 可见和红外椭圆偏光度法应用于含金属类金刚石碳膜研究 [J]. 固态薄膜, 2004, 455-456: 370-375 (英文版).
- [9] Corbella C, Oncins G, Gómez M A, 等. 反应磁控溅射法制备的含过渡金属类金刚石碳膜的结构 [J]. 金刚石及相关材料, 2005, 14: 1103-1107 (英文版).
- [10] Schiffmann K I, Fryda M, Goerigk G, 等. 采用小角 X 射线散射、广角 X 射线衍射、透射电镜以及扫描隧道显微镜比较研究含 Au-, Pt-, W- 和 Fe 的类金刚石硬质涂层中金属团簇尺寸与间距 [J]. 固态薄膜, 1999, 347: 60-71 (英文版).
- [11] Schiffmann Kirsten Ingolf. 不含金属以及含有金属的类金刚石涂层的微磨损试验现象研究: 摩擦、磨损、疲劳和弹性形变. [J]. 表面和涂层技术, 2004, 177-178: 453-458 (英文版).
- [12] Lungu C P, Iwasaki K. 表面形貌对银-石墨涂层的摩擦

- 学性能影响 [J]. 真空, 2002, 66: 385-390 (英文版).
- [13] Wei Q, Narayan R J, Sharma A K, 等. 复合类金刚石薄膜的制备及机械性能研究 [J]. 真空科学技术 A, 1999, 17(6): 3406-3414 (英文版).
- [14] 满卫东, 汪建华, 马志斌, 等. 微波等离子体化学气相沉积——一种制备金刚石膜的理想方法 [J]. 真空与低温, 2003, 9(1): 50-56.
- [15] Zeng X T. 非平衡磁控溅射法制备碳复合涂层 [J]. 真空科学技术 A, 1999, 17(4): 1991-1995 (英文版).
- [16] Bewilogua K, Cooper C V, Specht C, 等. 靶材金属对含金属类金刚石涂层的制备及性能影响 [J]. 表面和涂层技术, 2000, 127: 224-232 (英文版).
- [17] Ishihara M, Suzuki M, Watanabe T, 等. 基于等离子体离子注入法制备的非晶碳膜的氢化后性能研究 [J]. 金刚石及相关材料, 2004, 13: 1449-1453 (英文版).
- [18] (日) 田中章浩. 类金刚石薄膜和金刚石薄膜的最新制备技术与各种特性 [J]. 珠宝科技, 2004, 16(6): 23-28.
- [19] Brand J, Gadow R, Killinger A. 类金刚石涂层在制造精密玻璃制品用工具钢上的应用 [J]. 表面和涂层技术, 2004, 180-181: 213-217 (英文版).
- [20] Shen Y G, Mai Y W, Zhang Q C, 等. 磁控溅射制备的钨膜的残余应力、微结构和结构 [J]. 应用物理, 2000, 87(1): 177-187 (英文版).
- [21] Robertson John. 类金刚石 a-C 和 a-C: H 膜的沉积机制 [J]. 金刚石及相关材料, 1994, 3: 361-368 (英文版).
- [22] Nemanich R J, Solin S A. 石墨微晶的一级和二级拉曼散射 [J]. 物理评论 B, 1979, 20(2): 392-401 (英文版).
- [23] Knight D S, White W B. 拉曼谱表征金刚石薄膜 [J]. 材料研究, 1989, 4(2): 385 (英文版).
- [24] Liu Cui, Li Guoqing, Chen Wenwu, 等. Ti 离子注入 DLC 膜研究 [J]. 固态薄膜, 2005, 475: 282-283 (英文版).
- [25] Wu Weng-Jin, Hon Min-Hsiung. 硅注入类金刚石薄膜的热稳定性研究 [J]. 表面与涂层技术, 1999, 111: 134-140 (英文版).
- [26] Corbell C, Vives M, Pinyol A, 等. 反应磁控溅射制备含金属 (W, Mo, Nb, Ti) a-C: H 膜 [J]. 表面与涂层技术, 2004, 177-178: 409-414 (英文版).
- [27] Shojiro Miyake, Tadashi Saito, Yoshiteru Yasuda, 等. 金属粒子注入改善类金刚石薄膜界面润滑性能 [J]. 摩擦学国际, 2004, 37: 751-761 (英文版).
- [28] Pauleau Y, Thierry F. 纳米结构含金属碳复合薄膜的沉积与表征 [J]. 表面与涂层技术, 2004, 180-181: 313-322 (英文版).
- [29] Ricky K Y Fu, Mei Y F, Shen L R, 等. 金属阴极电弧及乙炔双等离子体沉积钼-碳薄膜 [J]. 表面和涂层技术, 2004, 186: 112-117 (英文版).
- [30] Hirono S, Umemura S, Tomita M, 等. 超硬导电碳纳米晶薄膜 [J]. 应用物理快报, 2002, 80(3): 425-427 (英文版).

Abstract: 1000-2618(2007)02-0164-EA

Research progress on metal-DLC films

GU Kun-ming, TANG Jiao-ning, LI Jun-qin, and YANG Qin-peng

College of Materials Science and Engineering

Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials

Shenzhen University

Shenzhen 518060

P. R. China

Abstract: Diamond like carbon (DLC) films suffer their large intrinsic stress resulted from the fabrication process, which limits the thickness of the films and their application. Metal-DLC film is an effective way to reduce the stress and improve the mechanical properties of DLC films. In this paper, the fabrication of Metal-doped DLC films with different metal and the influence of the metals on the properties of DLC films, such as micromorphology, bond structure, mechanical, tribological, physical, chemical properties, were reviewed in details. It is pointed out that the influence of metal on the mechanical properties is not quite certain yet.

Key words: DLC films; metal containing carbon; Me-DLC; modified film; relaxing of intrinsic stress of film

References:

- [1] Qi J, Lai K H, Lee C S, et al. a-C: H mechanical properties of a-C: H multilayer films [J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10: 1833-1838.
- [2] JIANG Xiao-hong, LU Xiao-hua, JIN Yuan-sheng, et al. Study of tribological properties of TiN-Ti-DLC multilayer films [J]. J Nanjing University of Technology, 2003, 25

- (2): 1-5 (in Chinese).
- [3] Li K Y, Zhou Z F, Bello I, et al. Study of tribological performance of ECR - CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates [J]. *Wear*, 2005, 258: 1577-1588.
 - [4] Chen Chun-Chin, Hong Franklin Chau-Nan. Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 243: 296-303.
 - [5] Bertran E, Corbella C, Pinyol A, et al. Comparative study of metal/amorphous-carbon multiplayer structures produced by magnetron sputtering [J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12: 1008-1012.
 - [6] Dimigen H, HuÈbsch H. Applying low-friction wear-resistant thin solid films by physical vapour deposition [J]. *Philips Tech Rev*, 1983, 41 (6): 186-197.
 - [7] Dimigen H, HuÈbsch H, Memming R. Tribological and electrical properties of metal-containing hydrogenated carbon films [J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 50(16): 1056-1058.
 - [8] Corbella C, Pascual E, Canillas A, et al. Visible and infrared ellipsometry applied to the study of metal-containing diamond-like carbon coatings [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 455-456: 370-375.
 - [9] Corbella C, Oncins G, Gómez M A, et al. Structure of diamond-like carbon films containing transition metals deposited by reactive magnetron sputtering [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14: 1103-1107.
 - [10] Schiffmann K I, Fryda M, Goerigk G, et al. Sizes and distances of metal clusters in Au-, Pt-, W- and Fe-containing diamond-like carbon hard coatings: a comparative study by small angle X-ray scattering, wide angle X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning tunnelling microscopy [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 347: 60-71.
 - [11] Schiffmann Kirsten Ingolf. Phenomena in microwear experiments on metal-free and metal-containing diamond-like carbon coatings: friction, wear, fatigue and plastic deformation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177-178: 453-458.
 - [12] Lungu C P, Iwasaki K. Influence of surface morphology on the tribological properties of silver-graphite overlays [J]. *Vacuum*, 2002, 66: 385-390.
 - [13] Wei Q, Narayan R J, Sharma A K, et al. Preparation and mechanical properties of composite diamond-like carbon thin films [J]. *J Vac Sci Technol A*, 1999, 17(6): 3406-3414.
 - [14] MAN Wei-dong, WANG Jian-hua, MA Zhi-bin, et al. Microwave plasma chemical vapor deposition-a promising technique for diamond films growth [J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2003, 9(1): 50-56 (in Chinese).
 - [15] Zeng X T. Unbalanced magnetron sputtered carbon composite coatings [J]. *J Vac Sci Technol A*, 1999, 17 (4): 1991-1995.
 - [16] Bewilogua K, Cooper C V, Specht C, et al. Effect of target material on deposition and properties of metal-containing DLC (Me-DLC) coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 127: 224-232.
 - [17] Ishihara M, Suzuki M, Watanabe T, et al. Properties of hydrogenated amorphous carbon thin films deposited by plasma-based ion implantation method [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13: 1449-1453.
 - [18] Tanaka Akihiro. Properties and the newest fabrication techniques of diamond and DLC thin films [J]. *Jewelry science and technology*, 2004, 16(6): 23-28 (in Chinese).
 - [19] Brand J, Gadow R, Killinger A. Application of diamond-like carbon coatings on steel tools in the production of precision glass components [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 180-181: 213-217.
 - [20] Shen Y G, Mai Y W, Zhang Q C, et al. Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron sputtering [J]. *J Appl Phys* 2000, 87(1): 177-187.
 - [21] Robertson John. The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C: H [J]. *Diamond and Related Materials*, 1994, 3: 361-368.
 - [22] Nemanich R J, Solin S A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite [J]. *Phys Rev B*, 1979, 20(2): 392-401.
 - [23] Knight D S, White W B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy [J]. *J Mater Res*, 1989, 4 (2): 385.
 - [24] Liu Cui, Li Guoqing, Chen Wenwu, et al. The study of doped DLC films by Ti ion implantation [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 475: 282-283.
 - [25] Wu Weng-Jin, Hon Min-Hsiung. Thermal stability of diamond-like carbon films with added silicon [J]. *Surf Coat Technol*, 1999, 111: 134-140.
 - [26] Corbell C, Vives M, Pinyol A, et al. Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a-C: H films by reactive magnetron sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177-178: 409-414.
 - [27] Shojiro Miyake, Tadashi Saito, Yoshiteru Yasuda, et al. Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (DLC) films due to metal addition [J]. *Tribology International*, 2004, 37: 751-761.
 - [28] Pauleau Y, Thierry F. Deposition and characterization of nanostructured metalcarbon composite films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 180-181: 313-322.
 - [29] Ricky K Y Fu, Mei Y F, Shen L R, et al. Molybdenum-carbon film fabricated using metal cathodic arc and acetylene dual plasma deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 186: 112-117.
 - [30] Hirano S, Umemura S, Tomita M, et al. Superhard conductive carbon nanocrystallite films [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(3): 425-427.