

文章编号: 1006-3471(2007)01-0058-05

不锈钢上液相电沉积类金刚石薄膜

杜景永* 张贵锋 李国卿 侯晓多

(大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以甲醇有机溶液作碳源, 应用直流脉冲电化学沉积方法, 在不锈钢表面制备了类金刚石碳薄膜. 用原子力显微镜、扫描电镜、拉曼光谱仪和傅立叶红外吸收光谱表征该薄膜的表面形貌和结构. 结果表明: 经电化学沉积的含氢类金刚石碳薄膜均匀、致密, 表面粗糙度小; Raman 光谱在 $1\ 332.51\text{cm}^{-1}$ 处有一强的谱峰, 与金刚石的特征谱峰相重合. 加入活性添加剂, 增加了电流密度, 使沉积速率提高到 $0.5\ \mu\text{m}/\text{h}$.

关键词: 电化学沉积; 类金刚石碳膜; Raman 光谱; FTIR 光谱

中图分类号: TG 174.44 D484

文献标识码: A

类金刚石碳(diamond-like carbon, DLC)膜具有许多优异的物理化学性能, 如极高的硬度、化学惰性、低摩擦系数、高阻抗、良好的热传导性和优良的光学透过性等, 在光学器件、磁记忆器件、高温半导体材料、机械工具和医用矫形体的耐磨保护层等方面有广泛的应用前景. DLC 薄膜的各种特性在很大程度上取决于其制备方法与工艺条件, 目前制备类金刚石碳膜一般采用物理气相沉积法和化学气相沉积法, 包括离子镀、离子注入、离子束沉积、磁控溅射沉积、脉冲激光沉积和等离子体辅助沉积等. 这些方法都是在真空条件下进行薄膜沉积的. 而且气相合成实验装置的复杂性又造成了这些方法的局限性. DLC 薄膜和金刚石薄膜虽然已在一部分领域中达到实用化, 但薄膜与衬底的附着性、三维形状衬底或大面积衬底的均匀成膜、成膜速率、摩擦学特性对环境的强烈依赖性等一些技术性课题仍然有待加以解决.

Namba^[1]、Suzuki^[2]、汪浩^[3]等用不同的有机溶剂作碳源在液相中沉积得到了 DLC 膜, 为从事 DLC 薄膜研究的科研人员提供了一条新思路. 与传统气相沉积方法相比, 液相电化学沉积 DLC 膜具有许多优点: 1) 基底的温度低, 拓宽了基底材料的选择; 2) 能够最大限度地降低热应力, 提高膜的

质量; 3) 能量和原料来源丰富; 4) 膜的形成和膜的变更容易. 可见这一技术有着广阔的发展和前景. 但液相法合成 DLC 膜的工艺尚不成熟, 主要问题是沉积速率低, 形成连续致密的碳膜一般需要沉积 8 h 以上^[4], 有的甚至要沉积 24 h 以上^[5,7], 沉积效率低. 另一方面, 膜基附着性有待于进一步提高. 虽然有关电化学法沉积 DLC 薄膜的结构形貌已有了深入的研究, 但其力学性能, 尤其是钢基底上直接合成 DLC 薄膜的力学性能研究尚鲜有报道. 液相电化学法合成 DLC 膜的结构研究表明, 在无定形基底上某些局部区域可能存在金刚石结构相. 如何进一步提高薄膜中金刚石相的相对含量也是目前面临的主要课题之一. 本文应用原子力显微镜(AFM)和扫描电镜(SEM)对电化学沉积 DLC 薄膜表面形貌进行观察, Raman 光谱分析表明, 所沉积的薄膜均具有金刚石结构特征, FTIR 红外吸收光谱分析表明 DLC 薄膜为含氢类金刚石薄膜.

1 实验方法

电解质为甲醇的水溶液, 阳极为铂电极, 316L 不锈钢(20 mm × 15 mm × 2 mm)既充当阴极又为衬底. 沉积前先将衬底机械抛光, 然后分别用乙醇、丙酮超声波清洗 10 min. 电极间距 10 mm. 脉冲直流电源 0 ~ 5000 V 连续可调, 其占空比是 30%, 频

率 4.5 kHz, 沉积温度 40 ~ 60 °C, 沉积时间 2 h. 使用 NS III aSPM 型原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)观察薄膜表面形貌; JEOL-JSM-5600LV 扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观察薄膜表面形貌并分析薄膜的生长状况; 雷尼绍 2000 共聚焦 Raman 光谱仪测试薄膜的结构, 激光光源是波长为 632.8 nm 的 Ne-He 激光器, 激光功率 50 mW, 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描范围 $1100 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$; FTS1403 型红外光谱仪分析薄膜的红外透过特性, 测量波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 测量精度小于 0.1 cm^{-1} .

2 实验结果与讨论

2.1 沉积速率

Namba 指出, 电流密度对薄膜形成起着关键作用, 电沉积时, 施加的电流密度越大, 成膜的速率就越快^[7]. 由于绝大多数有机溶剂都是弱电解质, 导致以液相法沉积 DLC 薄膜时, 欲使其形成连续致密的碳膜一般需要沉积 8 h 以上, 甚至达到 24 h 或 40 h. 为了解决沉积效率低的问题, 本文通过加入去离子水和适量的添加剂, 在工作电压不变的情况下, 增大了电流密度, 使形成连续致密的 DLC 膜仅需约 2 h. 图 1 示出, DLC 膜沉积速率随电流密度的增加而线性增大. 图中 3 个低电流密度的数据来自文献^[3, 4, 8], 施加的电压均为 1600 V. 可见相同实验条件下, 本文的电流密度高达 150 mA/cm^2 , 沉积速率能提高到 500 nm/h . 添加去离子水

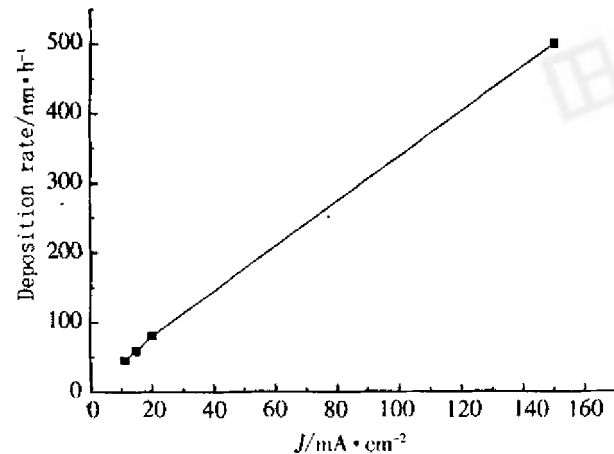


图 1 液相电沉积 DLC 薄膜的沉积速率随电流密度变化关系

Fig. 1 Variation of the deposition rate with current density for DLC thin film deposited by liquid phase electrodeposition at a pulsed voltage of 1600 V

等含氢的添加剂, 不仅提高了沉积速率, 而且能改善沉积薄膜的质量, 验证结果见下述 Raman 光谱结构分析.

2.2 类金刚石(DLC)薄膜的结构和性能

在不锈钢基片上沉积的薄膜颜色均呈黑灰色, 不溶于丙酮、乙醇、甲苯等有机溶液, 表现出良好的化学惰性.

1) AFM 分析

图 2 示出在 1600 V 下电沉积 2 h 得到的 DLC 膜的 AFM 表面形貌. 可以看出, 该 DLC 膜是由均匀分布的球形纳米颗粒组成, 粒度大约为 $300 \sim 400 \text{ nm}$, 而且致密光滑.

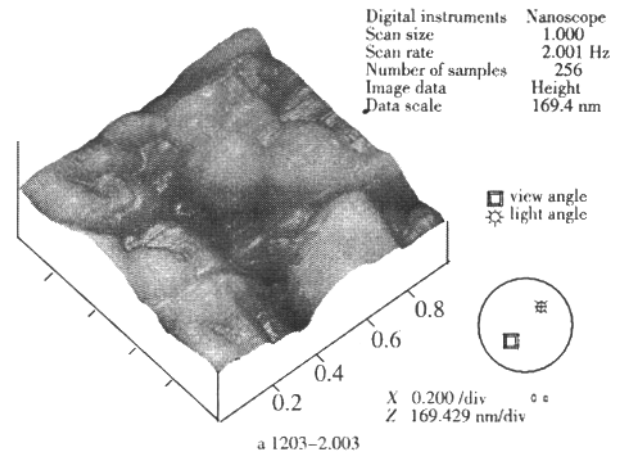


图 2 DLC 薄膜的 AFM 照片(1600 V 沉积 2 h)

Fig. 2 AFM photograph of the DLC thin film deposited at a pulsed voltage of 1600 V for 2 h

2) SEM 分析

图 3 为在不同沉积时间下制备的 DLC 薄膜的 SEM 照片. 不难发现, 当沉积时间仅为 15 min 时, 衬底上已经出现了大量的形核核心, 晶粒尺寸约 50 nm . 与气相法合成的金刚石薄膜形核规律不同, 此处可观察到形核核心并非在划痕处择优形成, 其原因可能是不锈钢基片上的不平凸起部位形成尖端放电, 导致电流密度迅速增加, 生长速率加快, 从而形成形核中心并优先生长, 所以 DLC 的成长过程是先基片凸起的部位生长, 然后将沟壑填平. 又从图 3c 和图 2 可以看到, 经过 1 ~ 2 h 的电沉积后连续致密的薄膜已经形成. 该 DLC 薄膜的生长是在基体表面划刻的边缘形核中心开始生长, 并且生长过程是由基体的边缘向中心发展而逐渐覆盖整个表面.

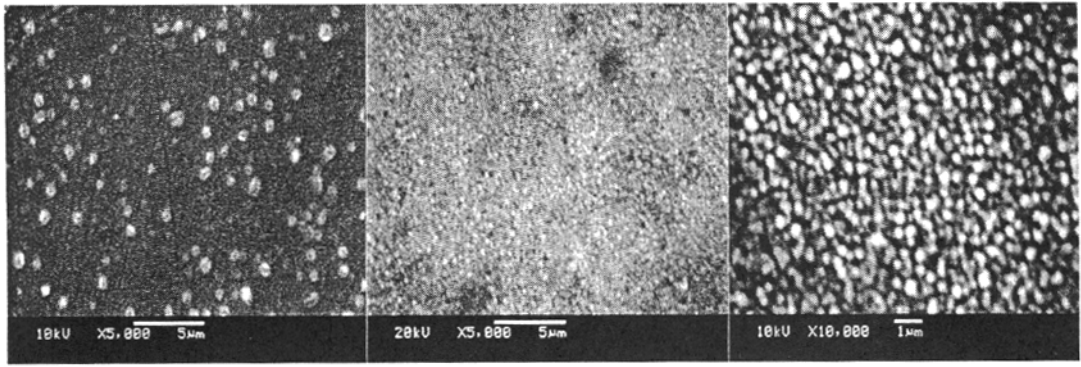


图 3 不同沉积时间的 DLC 薄膜 SEM 照片 沉积时间 : a) 15 min , b) 0.5 h , c) 1 h
 Fig. 3 SEM photographs of the DLC thin films deposited at various times (a) 15 min ,(b) 0.5 h ,(c) 1 h

3) Raman 光谱分析

Raman 实验表明 ,完全由 sp^3 键组成的金刚石在 1332 cm^{-1} 有一个特征单峰 ,而完全由 sp^2 键组成的大尺寸单晶石墨在 1580 cm^{-1} 有一个特征单峰 ,被称为“ G ”峰 ,对应于“ 石墨型碳 ” ;而无定形碳则在 1360 cm^{-1} 左右处出现一个“ D ”峰^[9]。从液相电解甲醇溶液得到的 DLC 膜 ,其 Raman 谱都表现出含氢硬质无定形碳的特点 ,只是谱峰的强度与宽度略有不同。根据本文从甲醇溶液添加适量添加剂得到的 DLC 薄膜 ,其 D 峰峰值均为 1332.51 cm^{-1} 。图 4 给出该样品的 Raman 散射光谱 ,图中处在 $1595\sim 1599\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征峰是石墨形态峰 (G 峰)^[10-12] ,而在 1332.51 cm^{-1} 附近显示的特征峰即为 D 峰 ,它同金刚石的 Raman 特征峰接近 ,表明本实验条件下制备的 DLC 薄膜主要由金刚石微晶组成 ,但该 D 峰的半高宽大 ,可见其结晶性较差 ,这种薄膜也被称为无定形金刚石。M. Yoshikawa^[13] ,Tosin^[14] ,Z. Sun^[15] 等报道的 Raman 光谱分

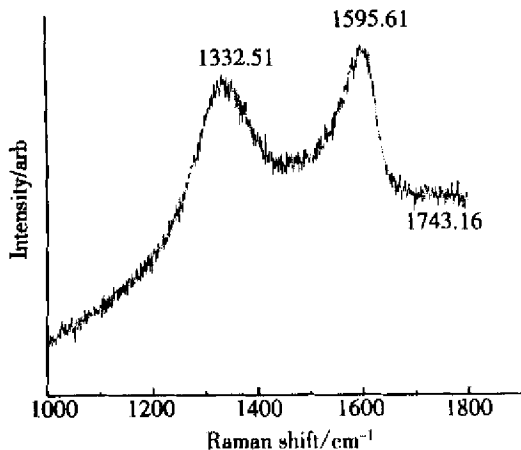


图 4 类金刚石薄膜的拉曼光谱
 Fig. 4 A typical Raman spectrum of the DLC film

析结果虽然也出现金刚石的特征峰 ,但只是出现在某些局部的微小区域 ,基体仍然是无定形结构。鉴于沉积金刚石薄膜时 ,原子氢对石墨的刻蚀速率远大于对金刚石的刻蚀速率 ,有利于形成 sp^3 键 ,因此上述 DLC 薄膜含有大量的金刚石微晶可能与加入的含氢添加剂有关。这些添加剂具有一定的活性 ,也能改善 DLC 薄膜与钢基体的附着性。

4) FTIR 光谱分析

图 5 为本实验制备的 DLC 薄膜的傅立叶红外反射光谱 ,如图所示 ,在 $2750\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内 ,出现 2850.7 cm^{-1} 、 2920.9 cm^{-1} 的红外吸收峰 ,它们分别对应于 $sp^3\text{-CH}_2$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动 ,据此可推知该 DLC 膜为含氢的 DLC 膜。

3 结 论

1) 在直流脉冲高压 (1600 V) ,温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下电解甲醇有机溶液 ,在阴极不锈钢上得到类金刚石薄膜 ,该薄膜由均匀致密的粒度为 $300\sim 400\text{ nm}$

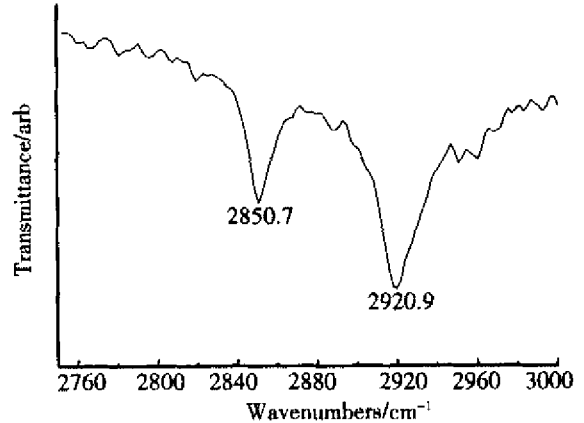


图 5 DLC 薄膜的 FTIR 谱图
 Fig. 5 FTIR spectrum of the DLC film

的球形颗粒组成。

2) 电沉积过程中, 薄膜由边缘向中心生长, 随沉积时间的延长逐渐覆盖基体表面, 经 1h 以后即可覆盖整个基体表面。如果有机溶液中添加适量的添加剂, 则可增大电流密度, 使沉积速率提高到 $0.5 \mu\text{m}/\text{h}$, 降低工艺成本。

3) 出现在 1332.51 cm^{-1} 处的 Raman 光谱宽峰说明薄膜中含有微晶或纳米金刚石晶粒, 傅立叶红外吸收光谱显示, 制备的薄膜为含氢类金刚石薄膜。

致谢 感谢辽宁省原材料特种制备技术实验室的资助。

参考文献 (References) :

- [1] Namba Y. Attempt to grow diamond phase carbon film an organic solution[J]. *J Vac Sci Technol A* , 1992 , 10 : 3368.
- [2] Suzuki T , Manita Y , Yamazaki T , et al. Deposition of carbon-films by electrolysis of a water-ethylene glycol solution [J]. *J Mater Sci* , 1995 30 : 2067.
- [3] Wang Hao , Shen Ming-Rong , Ning Zhao-Yuan. Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solvents[J]. *Appl Phys Lett* , 1996 59(8) : 1074-1076.
- [4] Yan X B , Xu T , Yang S R , et al. Characterization of hydrogenated diamond-like carbon films electrochemically deposited on a silicon substrate[J]. *Appl Phys* 2004 , 37 : 2416-2424.
- [5] Shen Ming-Rong , Wen Di-Jiang , Wang Hong-Wei. Influence of deposition condition on diamond-like carbon films by liquid deposition on the surface of Ti alloy[J]. *Journal of Functional Materials* , 2005 , 36(8) : 1278-1281.
- [6] Kwiatek S E , Desai V , Moran P J , et al. Characterization of cathodically deposited carbonaceous films on a silicon substrate [J]. *Journal of Materials Science* , 1997 , 32 : 3123-3128.
- [7] Jiu Jin-Ting , Fu Qiang , Wang Hao , et al. Aroused problems in the deposition of diamond-like carbon films by using the liquid phase electrodeposition technique [J]. *Journal of Inorganic Materials* , 2002 , 17(3) : 571-578.
- [8] He-Sun Zhu , Jin-Ting Jiu , Hao Wang , et al. Aroused problems in the deposition of diamond-like carbon films by using the liquid phase electrodeposition technique [J]. *Journal of Materials Science* , 2003 38 : 141-145.
- [9] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. *Materials Science and Engineering* , 2002 37 : 129-281.
- [10] Nemanich R J , Glass T , Lucovsky G , et al. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond-like thin films [J]. *J Vac Sci Technol* , 1988 A6 : 1783.
- [11] Knight D S , White W B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy[J]. *J Mater Res* , 1989 , (4) : 385.
- [12] Wang Y , Alsmeyer D C , Creery R L M C. Raman spectroscopy of carbon materials : structural basis of observed spectra [J]. *Chem. Mater* , 1990 (2) : 5567.
- [13] Yoshikawa M , Mori Y , Obata H , et al. Raman scattering from diamond particles [J]. *Appl Phys Lett* , 1993 62 : 3114.
- [14] Tosin M C , Peterlevitz A C , Surdutovich G I , et al. Deposition of diamond and diamond-like carbon nuclei by electrolysis of alcohol solutions[J]. *Applied Surface Science* , 1999 , (144-145) : 260-264.
- [15] Sun Y Sun , Wang X. Investigation of phases in the carbon films deposited by electrolysis of phase using Raman scattering[J]. *Chemical Physics Letters* , 2000 , (318) : 471-475.

Diamond-Like-Carbon Film Prepared on Stainless Steel Substrates by Liquid Phase Electrochemical Deposition

DU Jing-yong* , ZHANG Gui-feng , LI Guo-qing , HOU Xiao-duo

(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams , School of Materials Science and Engineering , Dalian University of Technology , Dalian 116024 Liaoning , China)

Abstract Diamond-like carbon (DLC) films were deposited on stainless steel substrates at atmospheric pressure and low temperature (60 °C) by electrolysis in a methanol solution with a pulsed direct current power supply. The morphology and microstructure of the resulting DLC films were analyzed using atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and Fourier transformation infrared spectrometry (FTIR). The experimental results show that the hydrogenated diamond-like carbon films are smooth and compact. Raman spectroscopy analysis confirmed the presence of a strong peak at 1332.51 cm^{-1} , which is assigned to crystalline diamond. The deposition rate can be enhanced to $0.5\text{ }\mu\text{m/h}$ by adding hydrogenous organic solutions.

Key words : electrochemical deposition ; diamond-like carbon films ; Raman spectrometry ; FTIR