

厚度对超薄类金刚石薄膜结构的影响

车晓舟^①, 陈莲华^①, 马洪涛^②, 方宏新^②

① 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640;

② 东莞新科磁电制品厂, 东莞 523087

E-mail: mexzhche@scut.edu.cn

2009-05-05 收稿, 2009-09-02 接受

摘要 采用真空阴极磁过滤电弧法(FCVA)沉积了不同厚度的类金刚石(DLC)薄膜, 用波长为 514.5 nm 的可见光拉曼光谱(Vis-Raman)和宽光谱变角度椭圆偏振仪分析了薄膜的结构. 实验结果表明, 厚度影响 DLC 薄膜的结构. 当 DLC 薄膜厚度从 2 nm 增大到 30 nm 时, Raman 图谱中的 G 峰位置(G-pos)向高波数方向漂移, 通过高斯拟合得出的 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 减小, 消光系数(K_s)逐渐减小, 薄膜中的 sp^3 键含量随厚度的增大而增大. 当薄膜厚度从 30 nm 增大到 50 nm 时, I_D/I_G 增大, K_s 逐渐增大, 薄膜中的 sp^3 键含量减小.

关键词

超薄类金刚石薄膜
厚度
结构

类金刚石膜(diamond-like carbon film, DLC)具有一系列接近于金刚石的优异性能^[1], 已经被应用于硬盘驱动器的磁头保护膜. 硬盘通过磁头与磁碟之间的电磁感应作用读写信息, DLC 保护膜覆盖在读写磁头与磁碟相对的表面, 其主要作用是防止润滑剂腐蚀磁头和减少硬盘工作时磁头与磁碟之间的摩擦. 近年来, 计算机硬盘的存储量迅速增大, 为提高磁存储密度, 要求降低每字节所占据的空间, 即读写磁头与磁碟记录层之间的垂直距离. 减小磁头与磁碟间距的主要途径之一是减小磁头表面的保护膜厚度, 因为薄的保护膜允许读写磁头的传感器与磁碟的磁记录层靠得更近. 当 DLC 保护膜厚度为 2 nm 左右时, 读写磁头与硬盘之间的间距可降低到 6.5 nm 左右, 计算机硬盘可达到 1×10^{12} 字节/英寸² (1 英寸=2.54 cm)的存储密度^[2]. 因此, 硬盘存储量的提高要求制造出具有足够耐腐蚀性和耐磨性的超薄类金刚石薄膜. 由于具有一系列优异的性能, 如高密度, 高的抗磨损性能, 低摩擦系数, 化学惰性, 无针孔和光学透过性等, 采用真空阴极过滤电弧法(filtered cathode vacuum arc, FCVA)制备的四面体无定形超薄碳膜, 成为磁头保护膜的

首选^[3].

目前厚度为 2 nm 的超薄 DLC 薄膜已应用在计算机硬盘读写磁头的大规模生产中, 镀膜技术已经成熟, 且工艺稳定, 能基本满足客户的需求. 薄膜厚度是影响 DLC 薄膜的结构和性能如光学性能、电学性能、耐磨性以及薄膜的稳定性等的重要因素, 但目前国内外对于厚度小于 10 nm 的超薄 DLC 薄膜的结构和性能等尚缺乏系统的研究, 在相关的期刊和文献中也少有报道. 究其原因, 主要是由于超薄 DLC 薄膜主要用于磁存储介质和读写磁头以及光电子技术方面, 应用范围较窄, 研究工作的深度和广度受到一定限制. 本文采用 FCVA 法沉积了厚度从 2~50 nm 的类金刚石薄膜, 研究了薄膜厚度对其结构的影响.

1 实验方法

在岛津多功能沉积系统中利用真空磁过滤电弧沉积(FCVA)法制备厚度从 2~50 nm 的 DLC 薄膜, 通过调整沉积时间控制薄膜厚度. 采用纯石墨作阴极, 弧流 40 A, 过滤磁场密度 30 mT. 试样以 Al_2O_3 -TiC (Al_2O_3 64at.%, TiC 36at.%)为基底. 在实验之前用有

机溶液对基底进行超声清洗,以减小基底表面的油污等污染物对薄膜性能的影响.为完全去除基底表面的残留污染物和氧化层,在沉积开始之前,以 Ar 为离子源,采用射频等离子溅射刻蚀基底 40 s.为了增加薄膜和基底的粘附力,在基底和 DLC 薄膜之间溅射沉积厚度为 1 nm 的非晶态 Si 膜.沉积 DLC 薄膜时, C^+ 的注入角度(基底托盘法线方向与入射 C^+ 束的夹角)为 45° .

DLC 薄膜的结构用 Renishaw 公司生产的可见光拉曼光谱仪(Vis-Raman) Invia Raman microscope 测定,测试波长为 514.5 nm.采用美国 J.A.Woollam 公司 M-2000UI 型宽光谱变角度椭圆偏仪测量薄膜的折射率(N_s)和消光系数(K_s),测定时采用波长为 460.57 nm 的可见光.薄膜的厚度采用原子力显微镜(AFM)用台阶法进行校准^[4].

2 结果与讨论

图 1 为 DLC 薄膜的 Raman 图谱,图中薄膜的厚度从下往上逐渐增大.由图 1 可见,不同厚度的薄膜的 Raman 图谱呈现出共同的特征,即以波数 1560 cm^{-1} 为中心出现非对称的峰(G 峰),表明本实验中用 FCVA 方法沉积的 DLC 薄膜的结构为长程无序的非晶态结构^[5].随着薄膜厚度的增大,G 峰位置向高波数方向漂移.

图 2 为 DLC 薄膜的 Raman 图谱高斯分解图.为了详细分析 DLC 膜的结构,通常将 DLC 膜的 Raman 光谱曲线拟合为两个高斯峰,即波数在 1560 cm^{-1} 的 G 峰和 1360 cm^{-1} 附近的 D 峰.G 峰与源于石墨结构中的

C-C 键的伸缩振动模式的层片状 sp^2 团簇结构相对应;D 峰则对应于无序的细小的石墨结构,源于晶体拉曼散射 $K=0$ 时的弛豫模式,即 A_{1G} 模式^[6].

图 3 为 G 峰的位置(G-pos)和 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 随 DLC 薄膜厚度的变化.G-pos 和 I_D/I_G 值通过对 Raman 图谱进行高斯拟合并经计算得出.由图 3 可见,随薄膜厚度的增大,G-pos 由 1553 cm^{-1} 到 1581 cm^{-1} 单调增大; I_D/I_G 则随着薄膜厚度的增大而先减后增.当薄膜厚度由 2 nm 增加到 30 nm 时, I_D/I_G 逐渐减小;表明随着 DLC 薄膜厚度增大,薄膜结构中 sp^3 键的含量逐渐增大.FCVA 沉积方法是 C^+ 注入, C^+ 注入过程中产生压应力,在压应力的作用下形成 sp^3 键^[1].当薄膜厚度较小时, C^+ 的注入量较少,薄膜中的压应力较小,不利于 sp^3 键的形成;随着薄膜厚度的增加, C^+ 注入量增加,薄膜中的压应力增大,从而促进 sp^3 键的形成.此外,沉积初始阶段在薄膜表面形成了一

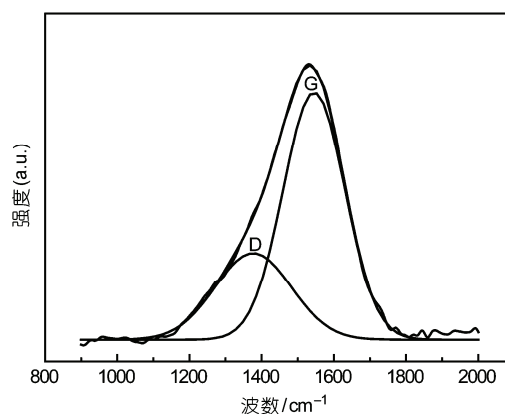


图 2 2 nm DLC 薄膜 Raman 图谱高斯分解图

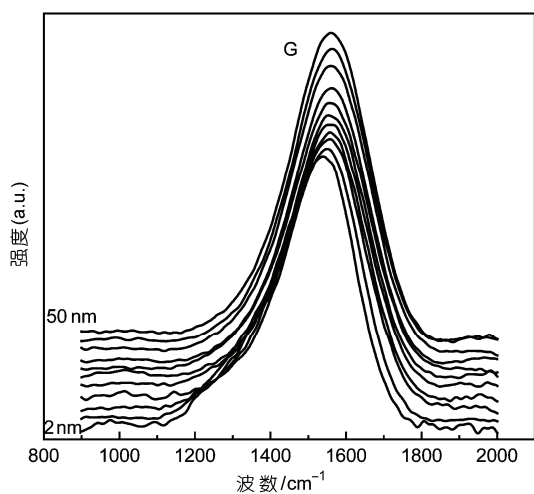


图 1 DLC 薄膜的 Raman 图谱

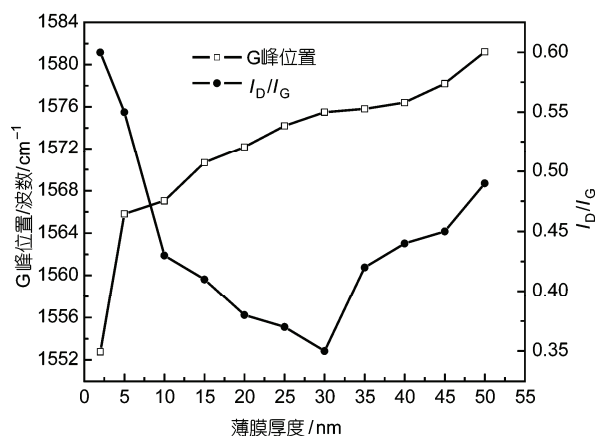


图 3 G-pos 和 I_D/I_G 随 DLC 薄膜沉积厚度的变化

层富 sp^2 的软层, 当沉积条件不变时, 表面软层的厚度不随沉积厚度的增大而改变^[1,7], 而富 sp^3 层的厚度不断增大, 薄膜中所含 sp^3 键的比例增大.

由图 3 还可以看出, 当薄膜厚度从 30 nm 继续增大到 50 nm 时, G-pos 继续向高波数方向漂移, 但 I_D/I_G 逐渐增大, 表明 DLC 薄膜结构中的 sp^3 键随薄膜厚度增大而减小. 随着 DLC 薄膜厚度的增大, 沉积过程中 C^+ 的注入把离子动能转化为热能, 导致薄膜和基底的温度迅速升高. 基底温度的升高, 一方面使薄膜内部的压应力得到部分释放, 不利于 sp^3 键形成; 另一方面使已形成的部分 sp^3 键又转变为 sp^2 键. 虽然 C^+ 注入量增加可以促进 sp^3 键的形成, 但当薄膜厚度大于 30 nm 时, 基底温度升高的作用效果超过了 C^+ 注入量对形成 sp^3 键的促进作用, 因此, 厚度大于 30 nm 的 DLC 薄膜中 sp^3 键含量随厚度增大而减小.

图 4 为折射率(N_s)和消光系数(K_s)随薄膜厚度的变化. 由图 4 可见, DLC 薄膜的折射率(N_s)随着薄膜厚度的增加而增大; 消光系数(K_s)则随着薄膜厚度的增加而先减后增, 在厚度为 30 nm 时出现最小值. Lifshitz 等认为, 当测试波长恒定时, K_s 随着薄膜中

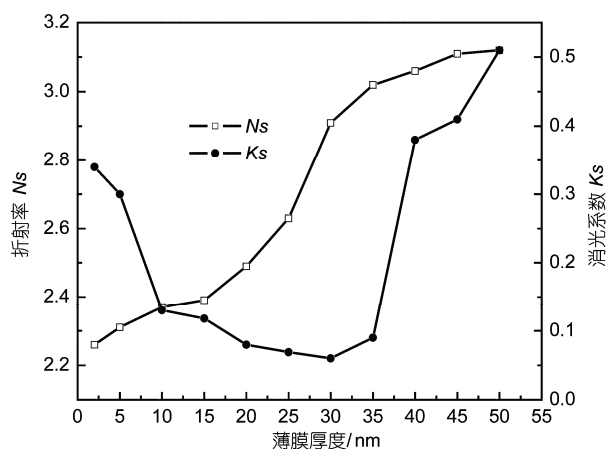


图 4 折射率(N_s)和消光系数(K_s)随 DLC 膜沉积厚度的变化

sp^2 含量的增加而增大^[8]. 因此, 图 4 结果表明, 当厚度小于 30 nm 时, 薄膜中的 sp^3 键含量随厚度的增大而增加, 当厚度大于 30 nm 时, 薄膜中 sp^3 键含量随薄膜厚度的增加而减小, 此结果与 Raman 光谱测试结果一致.

从提高硬盘磁存储密度的角度出发, 要求采用尽可能薄的 DLC 保护膜. 读写磁头的工作条件同时要求 DLC 保护膜应具有较小的内应力和适宜的硬度. FCVA 方法沉积的 DLC 薄膜的结构为长程无序的非晶态结构, 薄膜主要由无序混杂的 sp^3 和 sp^2 键构成, DLC 膜的重要性能如致密性、硬度、耐蚀性、耐磨性、弹性模量、电学性能等均主要取决于其所含的 sp^2/sp^3 的比例. 当 sp^3 含量增加时, 其性能偏向于金刚石, 而当 sp^2 含量增加时, 其性能则偏向于石墨. DLC 薄膜的硬度与 sp^3 键含量有关, sp^3 键含量越高, 薄膜硬度越大. 当 DLC 薄膜厚度小于 30 nm 时, 随着厚度的减小, DLC 薄膜中 sp^3 键含量减少, 薄膜的硬度和内应力也相应地减小, 内应力的减小可提高 DLC 薄膜的稳定性和使用寿命. 薄膜厚度的减小使得 sp^2 团簇增加, 薄膜中所包含的石墨相增多; 从而改善保护膜的润滑效果, 可进一步提高 DLC 薄膜的耐磨性能. 因此, 目前在磁存储行业中大量应用的是厚度为 2 nm 左右的超薄 DLC 薄膜.

3 结论

采用 FCVA 法制备了不同厚度的超薄 DLC 薄膜, 可见光拉曼光谱和宽光谱变角度椭偏仪分析结果表明, 厚度影响 DLC 薄膜的结构. 当薄膜厚度从 2 nm 增大到 30 nm 时, 通过高斯拟合得出的 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 降低, 消光系数(K_s)减小, DLC 薄膜中的 sp^3 键含量随厚度的增大而增大; 当薄膜厚度从 30 nm 增大到 50 nm 时, I_D/I_G 增大, K_s 增大, DLC 薄膜中的 sp^3 键含量随厚度的增大而减小.

参考文献

- Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. Mater Sci Eng, 2002, 37: 129—281
- Ferrari A C. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. Surf Coat Technol, 2004, 180-181: 190—206
- Beghi M G, Ferrari A C, Teo K B K, et al. Bonding and mechanical properties of ultrathin diamond-like carbon films. Appl Phys Lett, 2002, 81: 3804
- Ogwu A A, Lamberton R W, Maguire P D, et al. The effect of the substrate bias on the Raman spectra and thermal stability of diamond-like carbon (DLC) and silicon-modified DLC films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD). J Phys D: Appl Phys, 1999, 32: 981—987

- 5 ChenG Y H, Tay B K, Lau S P. Influence of nitrogen ion energy on the raman spectroscopy of carbon nitride films. *Diamond Relat Mater*, 2001, 10: 2137—2144
- 6 Robertson J. Amorphous carbon. *Adv Phys*, 1986, 35: 317—374
- 7 Liu F X, Yao K L, Liu Z L. Substrate tilting effect on structure of tetrahedral amorphous carbon films by Raman spectroscopy. *Surf Coat Technol*, 2007, 201: 7235—7240
- 8 Lifshitz Y, Lempert G D, Grossman E, et al. Optical and photoemission studies of DLC films prepared with a systematic variation of the sp³:sp² composition. *Diamond Relat Mater*, 1997, 6: 687—693

· 动 态 ·

早期陆生维管植物起源和演化研究取得重要突破

具根的维管植物的出现加速了地球的风化作用,改变了陆地的生态系统。故维管植物根的起源和演化是早期生命起源和演化的前沿和热点。

传统的观念认为,陆地上最古老的植物是茎轴裸露、没有真正的根和叶子的原始植物,它们通常被称作裸蕨,最早期的陆生植物生活的时代泥盆纪也被称作是裸蕨植物的时代。真正的根和叶子是随后才在地球上演化出来的。

事实果真如此吗?在国家自然科学基金持续的支持下,北京大学地球与空间科学学院郝守刚教授的古植物研究组通过长期不懈的努力研究,完全改变了这些传统的观念。

最近,该研究组报道了世界上最古老的根。这是一种发现于云南 4.1 亿年前(早泥盆世)的地层中裸蕨植物工蕨类(*Zosterophyllum shengfengense*)的簇生根。该研究组经过野外调查和认真的实验室工作,揭示了地球上最古老的根的形态学特征,并依据完整的化石标本,引进了现代生态学的概念,第一次计算了这种最古老植物的生物量,获得了该压型化石植物的根茎比信息。这种古老的根仅占整个植物生物量的不到 3%,通过与现生植物的根茎比数据的比较,表明这种细小的簇根能够为相对较大的茎轴系统有效地提供养分,这也表明早期陆生植物具有较强的吸收能力和水分利用效率,也表明这种植物可能生活在高温、高降水量以及水分供应充足的环境之中。由于早期根的形态和生态学信息的记录极度缺乏,已报道的化石资料非常少,所以该项地球上最古老的根系统的研究引起了审稿人高度关注,该

项成果发表在国际重要的学术期刊“*New Phytologist*”上。该研究不仅对早期微观植物起源演化具有重要的意义,而且对全球变化效应的建模也具有重要的意义。

该研究组一直致力于早期陆生维管植物的起源、演化及其环境制约的研究。20 个世纪 90 年代,在国家自然科学基金持续的支持下他们研究了地球上最古老的叶子和具叶植物—优美始叶蕨(*Eophyllophyton bellum*),表明在植物登陆之初,就有了真正的叶子。始叶蕨是当今植物的祖先类型,茎轴矮小,只有几十厘米高。叶子只有 4, 5 mm 大小,具有完善的叶肉组织和脉序,但缺少现今叶子所具有的栅栏组织和海绵组织,显示了它的原始性。这一发现将叶子的起源前移了近 2000 万年。叶子的出现提高了植物光和作用的效率,促进了全球大气二氧化碳浓度在泥盆纪时期的急剧下降,改变了地球环境和生物地球化学循环。作为碳水化合物,早期陆生植物构成陆生生物食物链的基础,为动物界及整个陆生生态系统的演化奠定了基础。该研究是和美国密歇根大学 Charles B. Beck 教授的古植物实验室共同完成的,成果发表在德国经典的古生物学杂志“*Palaeontographica B*”上。该项研究以及其他关于华南陆生植物的研究发表后,引起了古植物学同行的高度重视,称之为“中国之谜”,并将“中国之谜”作为下一千年陆生植物古地理研究的挑战。

刘羽, 姚玉鹏

(国家自然科学基金委员会地球科学部)