

类金刚石（DLC）膜及其表面缺陷的岛津电子探针分析

EPMA-076

摘要：使用岛津电子探针显微分析仪 EPMA-1720 对某类 DLC（diamond-like carbon，类金刚石）膜的表面缺陷进行了观察、元素测试及元素面分布特征分析。确认了缺陷中元素的种类和含量、元素在缺陷位置的分布特点，讨论了表面上尺寸大小不等的微观点状缺陷可能会带来的工程材料失效问题。

关键词：DLC 膜 微区分析 面分析 电子探针 岛津

技术特点：

- ❖ 岛津电子探针 EPMA 具有高灵敏度的特性，对于微量元素的面分布特点可以得到直观的表征结果；
- ❖ 对材料表面缺陷的观察和分析，能够确认原位缺陷的元素种类、含量及分布特点。

类金刚石（diamond-like carbon，DLC）膜是一种非晶碳膜，最早在 1971 年由离子沉积技术得到。它是一种由 sp^3 键的金刚石和 sp^2 键组成的碳膜，具有与金刚石相似的优良的力学性能，因此被命名为类金刚石膜。DLC 膜具有硬度高、摩擦系数低、耐磨性能良好、抗腐蚀性能良好、热膨胀系数小等优异的物理化学性能，具有广阔应用的前景，在机械设备、海洋工程、汽车零部件、电子和光学元件、生物医用设备等多个领域中都有广泛应用。

DLC 膜的制备方法，根据原理不同主要分为两大类，化学气相沉积法（CVD）和物理气相沉积法（PVD）。CVD 法是在高温或离子场中将含碳化合物分解或电离，在基体表面发生化学反应形成 DLC 薄膜。而 PVD 法制备 DLC 薄膜是利用高温蒸发或者气体离子溅射石墨靶材，使碳元素以离子或原子的形式在基材表面沉积，从而形成 DLC 膜。这两种方法主要包括离子束沉积技术、溅射沉积技术、阴极电弧等离子体沉积技术、脉

冲激光沉积技术和等离子体化学气相沉积技术等。

但制备过程中类金刚石薄膜在沉积过程中会产生较大内应力，与基体的结合产生高应变，致使薄膜与基体的结合力降低，薄膜容易脆性断裂和剥落。另外韧性问题也始终困扰着 DLC 膜的大规模工业化应用。同时伴随着行业的持续发展与科技的不断进步，人们对材料性能和使用需求的不断增加，对膜层性能的要求也更加苛刻。

多层膜的结构设计可以降低 DLC 膜的内应力、摩擦系数，提高附着力、硬度、耐磨性等性能。而应用最广泛的调整 DLC 膜层的物理特性的方法是通过不同元素掺杂及合金化来实现。掺杂金属是提高 DLC 薄膜韧性的有效方法，掺杂金属的良好延展性抑制了裂纹的产生和扩展，从而减缓了断裂过程。例如，在 DLC 膜中掺杂单一的软元素如 Al、Ag、Cu 等非碳化物相将大大降低膜的残余应力，Cr、Ti 和 W 等碳化物形式的掺杂可以使 DLC 膜保持较高的硬度。

■ 仪器

岛津 EPMA-1720 型电子探针显微分析仪



■ 结果与讨论

试样经过蒸镀碳膜处理后，上机观察和分析。电子图像观察显示，表面有尺寸大小不等的点状缺陷，背散射图像可见明暗衬度差异。根据衬度差异所反应的平均原子序数差异，在不同特征位置选择了七点进行全元素的定性分析。测试位置特征点见图 1，典型的全元素谱图见图 2、图 3，元素测试结果见表 1 和表 2。

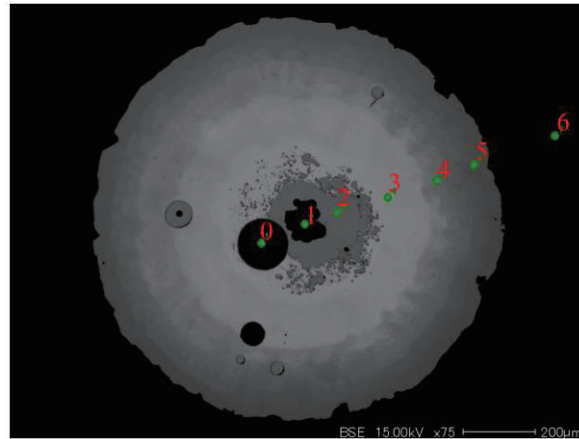


图 1 表面缺陷定性分析的位置特征

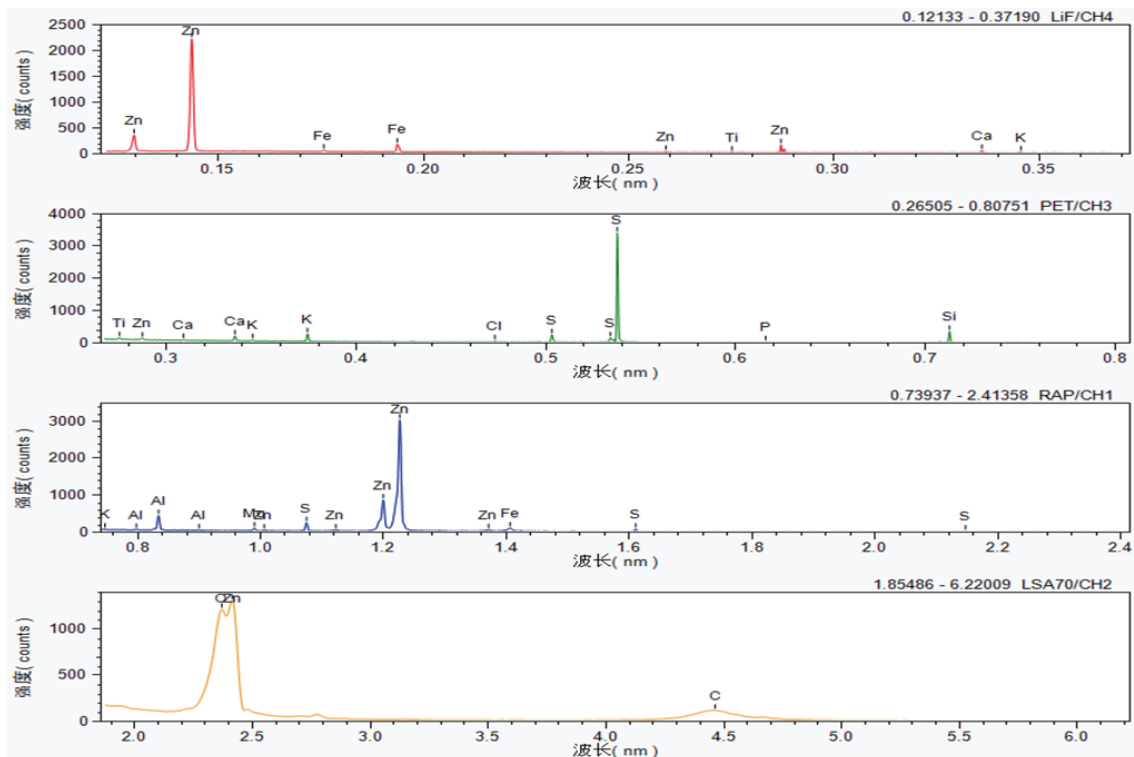


图 2 缺陷位置中心 0 处的定性分析全元素谱图

表 1 缺陷位置中心 0 处的元素分析结果

O	S	Ti	Zn	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Fe
19.62	25.67	0.12	45.92	0.49	1.74	3.33	0.06	0.23	0.86	0.43	1.53

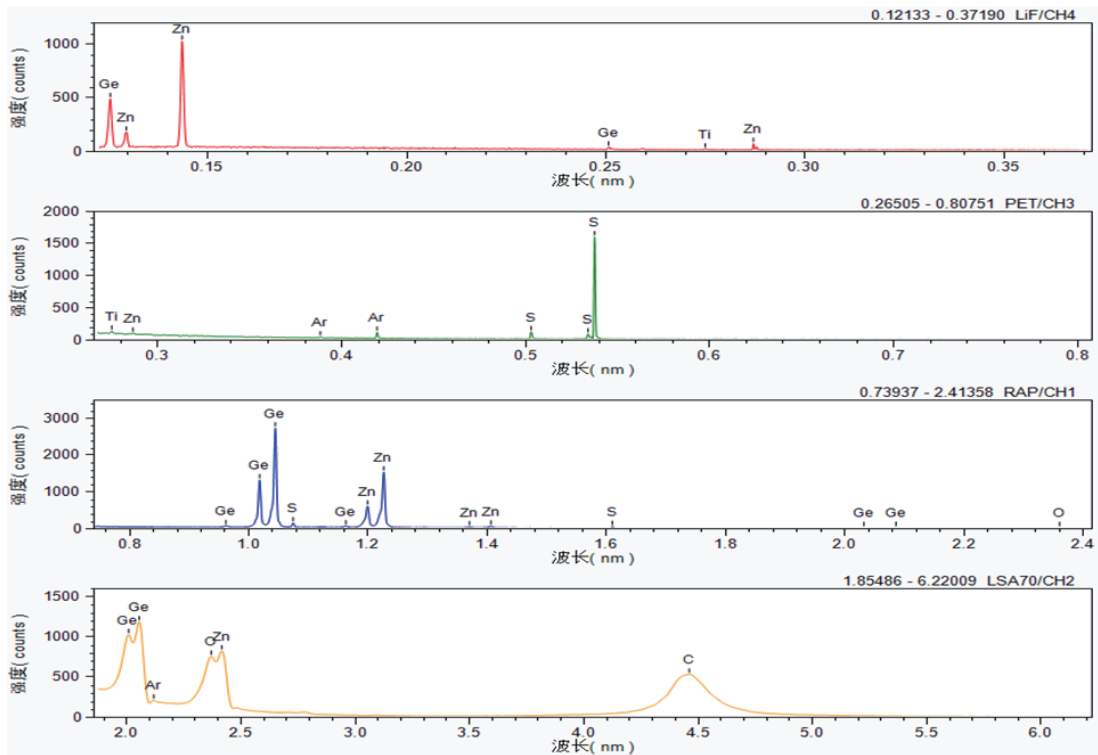


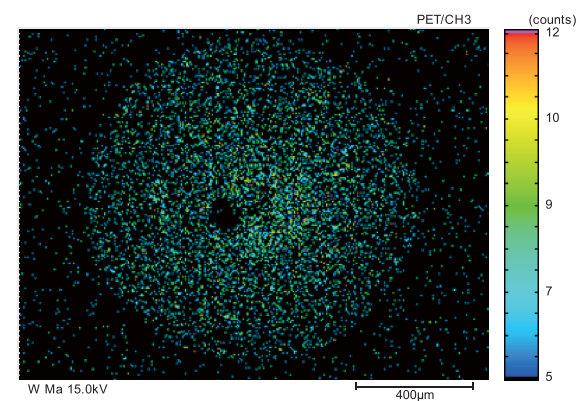
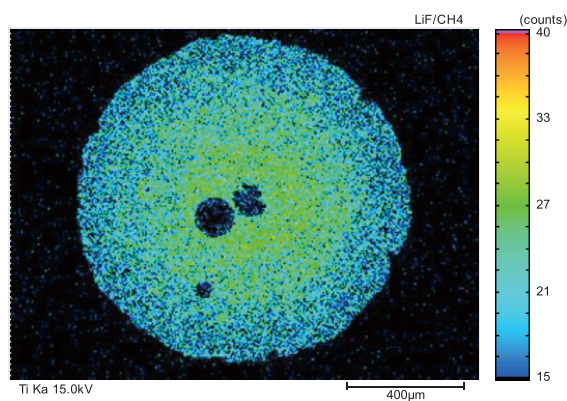
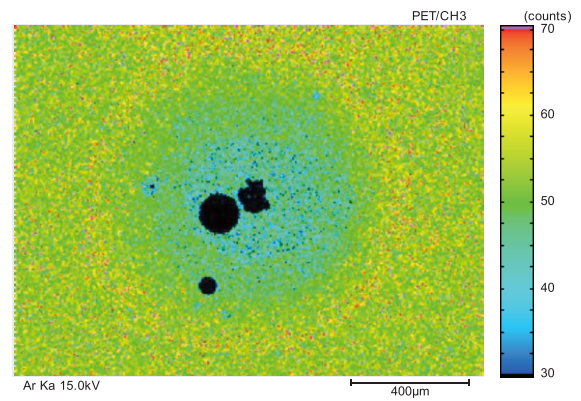
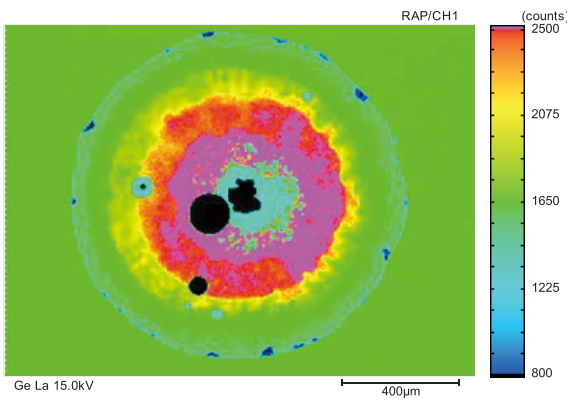
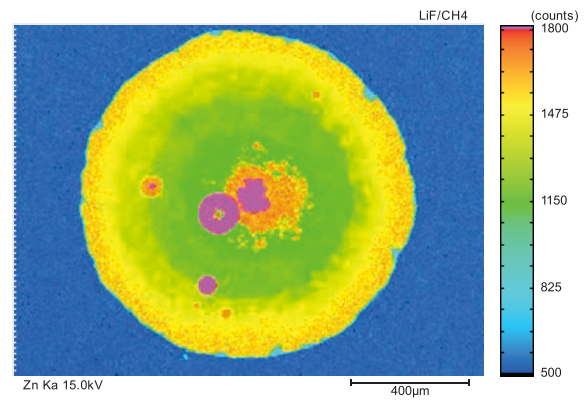
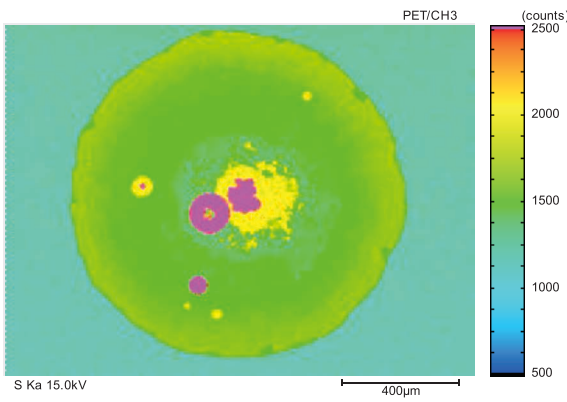
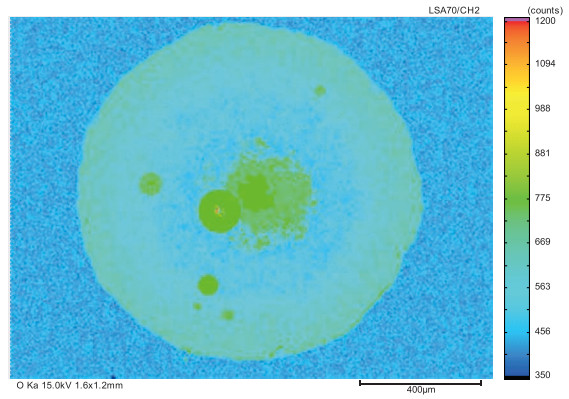
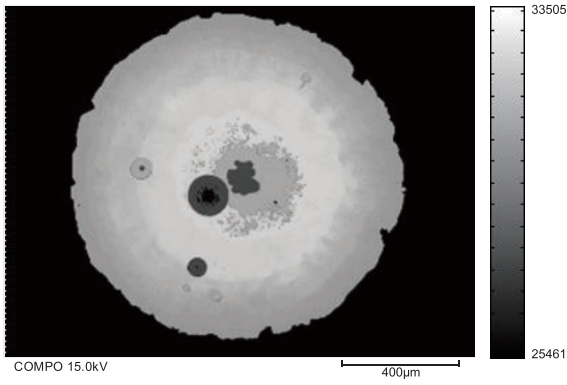
图 3 缺陷位置 1 处全元素谱图

表 2 缺陷位置中心 1~6 处的元素分析结果

Position	O	S	Ti	Zn	Ar	Ge	W
1	9.93	29.76	/	60.3	/	/	/
2	7.74	18.91	0.31	36.00	0.24	36.80	/
3	5.54	11.57	0.26	23.85	0.24	58.12	0.41
4	6.62	14.45	0.23	28.59	0.32	49.79	/
5	6.90	16.46	0.21	36.28	0.40	39.75	/
6	4.50	20.67	0.15	29.26	0.87	44.55	/

由于薄膜表面已做蒸镀碳膜导电处理，元素分析结果中已扣除元素 C 的成份，结果显示了膜层中含有多种金属和非金属元素掺杂。Ti、W 等形成的碳化物掺杂，可显著提高膜层的硬度，富 S 的过渡金属硫化物具有良好的疏水性，具有较低的内应力和较低的摩擦系数。惰性元素 Ar 来自于 DLC 膜制备过程中溅射沉积的残留。比如，等离子体源产生的一部分 Ar^+ 溅射高纯石墨棒靶材产生碳离子，碳离子在偏压的作用下沉积到基底上形成的无氢 DLC 薄膜，或者 C_2H_2 与 Ar 作为放电气体在基底表面沉积有氢 DLC 薄膜，均可能残留惰性元素 Ar。

针对所检出的主要元素，进行选区元素特征面分布分析。选择了大小尺寸不同的两类点状缺陷，其元素面分布结果如下图 4 和图 5。



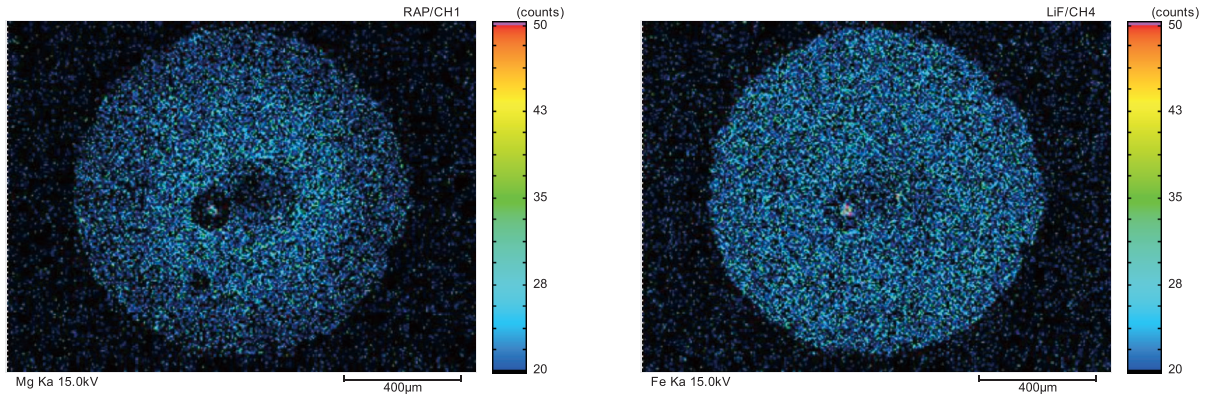
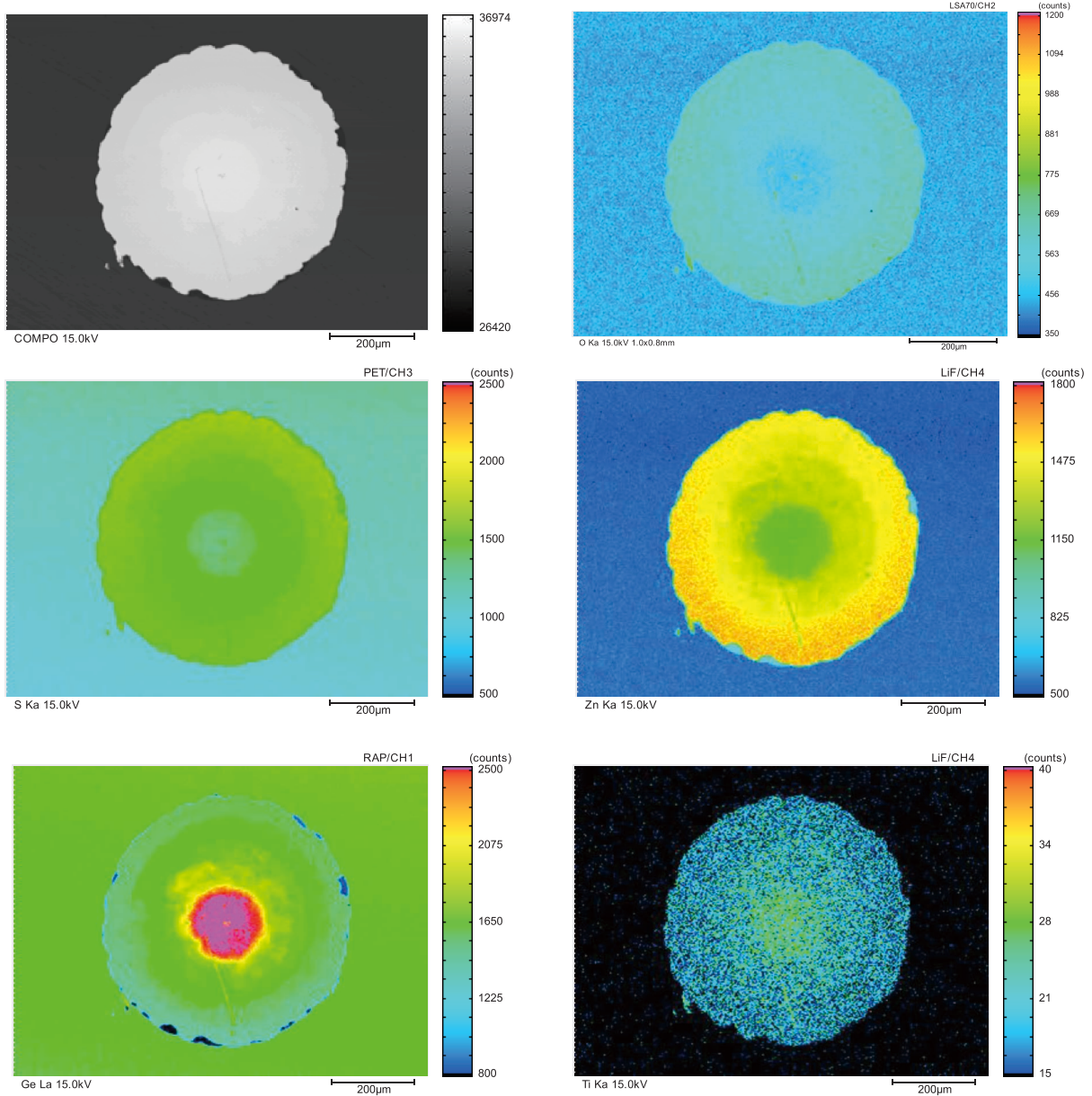


图 4 尺寸稍大缺陷位置元素面分布图



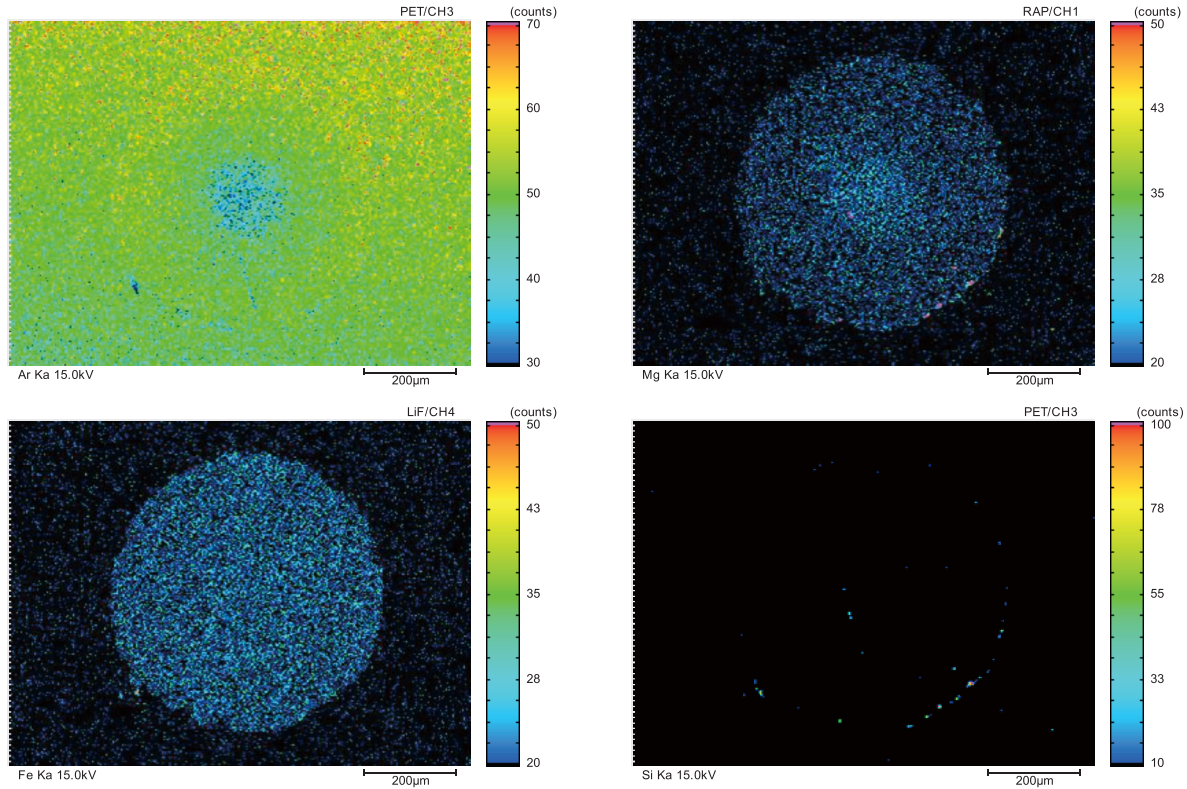


图5 尺寸较小缺陷位置元素面分布图

岛津电子探针通过配置高位 52.5° 的 X 射线检出角以及兼具灵敏度和分辨率的全聚焦分光晶体，在微量元素测试中具有很高的灵敏度，对于微量元素的面分布特征分析也可得到较为直观的结果。

在加温溅射、热喷涂、离子镀及电解沉积等制备 DLC 膜的过程中可能会产生孔隙等缺陷结构，当这些自润滑硬质薄膜应用于高温高湿高盐的海洋盐雾气氛环境时，腐蚀介质一方面穿过表面微孔及涂层内部孔隙缺陷到达基体发生腐蚀；另一方面在裂缝和蚀孔内部形成“闭塞电池”，在闭塞区内发生贫氧和氯离子富集，在闭塞区外由于电化学条件的差异产生自催化加速腐蚀效应。

另外，膜层材料应用于工程环境时，一旦被碰伤或穿透，其组分 - 组分之间以及涂层 - 基材之间的电极电位差可能会诱导电偶腐蚀，引起界面失效。

■ 结论

使用岛津电子探针显微分析仪 EPMA-1720 对某类 DLC 膜的表面缺陷进行了观察、元素测试及元素面分布特征分析。确认了缺陷中元素的种类和含量、元素在缺陷位置的分布特点。

岛津电子探针通过配置高位 52.5° 的 X 射线检出角以及兼具灵敏度和分辨率的全聚焦分光晶体，在微量元素测试中具有很高的灵敏度，对微量元素也可得到直观的面分布特征。

岛津应用云

