

# 高功率脉冲磁控溅射制备非晶碳薄膜研究进展

左潇<sup>1</sup>, 孙丽丽<sup>1</sup>, 汪爱英<sup>1,2</sup>, 柯培玲<sup>1,2</sup>

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术  
重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201;  
2.中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

**摘要:** 非晶碳薄膜主要由  $sp^3$  碳原子和  $sp^2$  碳原子相互混杂的三维网络构成, 具有高硬度、低摩擦系数、耐磨损、耐腐蚀以及化学稳定性等优异性能。然而传统制备方法难以实现薄膜结构及其性能的综合调控, 高功率脉冲磁控溅射因其离子沉积特性受到领域内专家学者的关注。总结了近年来关于高功率脉冲磁控溅射制备非晶碳薄膜材料的研究进展。重点介绍了高功率脉冲磁控溅射石墨靶的放电特性, 指出了其在沉积非晶碳薄膜过程中获得高碳原子离化率的条件。针对离化率和沉积速率低, 主要从提高碳原子离化率和碳离子传输效率等角度, 介绍了几种改进的高功率脉冲磁控溅射方法。并对比了不同高功率脉冲磁控溅射方法中的碳原子离化特征、薄膜沉积速率、结构和力学性能。进一步地, 探讨了高功率脉冲磁控溅射在制备含氢非晶碳薄膜和金属掺杂非晶碳薄膜中的优势及其在燃料电池、生物、传感等前沿领域的应用。最后, 对高功率脉冲磁控溅射石墨靶的离子沉积特性、非晶碳薄膜制备及其应用研究趋势进行了展望。

**关键词:** 高功率脉冲磁控溅射; 非晶碳薄膜; 放电特征; 沉积速率; 反应性磁控溅射; 金属掺杂非晶碳薄膜

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)09-0053-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.004

## Research Progress on Preparation of Amorphous Carbon Thin Films by High Power Impulse Magnetron Sputtering

ZUO Xiao<sup>1</sup>, SUN Li-li<sup>1</sup>, WANG Ai-ying<sup>1,2</sup>, KE Pei-ling<sup>1,2</sup>

(1.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2.Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**ABSTRACT:** The amorphous carbon thin film is mainly composed of a three-dimensional network in which  $sp^3$  carbon atoms and  $sp^2$  carbon atoms are intermingled with each other. It has excellent properties such as high hardness, low friction coefficient, abrasion resistance, corrosion resistance, chemical stability, etc. However, the conventional preparation methods are hard to

收稿日期: 2019-05-06; 修订日期: 2019-07-23

Received: 2019-05-06; Revised: 2019-07-23

基金项目: 国家自然科学基金(11705258); 中国科学院 A 类战略性先导科技专项(XDA22010303); 宁波市科技攻关 2025 重大项目(2018B10014); 宁波市江北区重大科技项目(201801A03)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (11705258), A-class Pilot of the Chinese Academy of Sciences (XDA22010303), 2025 Major Science and Technology Project in Ningbo City (2018B10014), Major Science and Technology Project of Jiangbei District, Ningbo (201801A03)

作者简介: 左潇(1987—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为等离子体表面工程。

Biography: ZUO Xiao (1987—), Male, Doctor, Assistant researcher, Research focus: plasma surface engineering.

通讯作者: 柯培玲(1979—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为气相沉积技术与应用。邮箱: kepl@nimte.ac.cn

Corresponding author: KE Pei-ling (1979—), Female, Doctor, Researcher, Research focus: vapor deposition technology and its applications. E-mail: kepl@nimte.ac.cn

realize the integrated control on thin film structure and performances. Due to ion deposition characteristics, high power impulse magnetron sputtering has attracted attentions from experts and researchers in the field. Recent studies on the preparation of amorphous carbon thin film by high power impulse magnetron sputtering were reviewed. The discharge characteristics of high power impulse magnetron sputtering graphite target were analyzed to point out the conditions for obtaining high ionization degree of sputtered carbon atoms in the processes of depositing amorphous carbon thin films. For low ionization degree and deposition rate, several improved high power impulse magnetron sputtering methods were introduced from the perspectives of increasing the ionization degree of carbon atoms and carbon ion transportation efficiency. The characteristics of carbon atom ionization, film deposition rate, structure and mechanical properties by different high power impulse magnetron sputtering methods were compared. Furthermore, the advantages of high power impulse magnetron sputtering in the preparation of hydrogenated amorphous carbon thin films and metal doped amorphous carbon thin films, and the applications in the frontier fields such as fuel cells, biology and sensing were discussed. Finally, the ion deposition characteristics of high power impulse magnetron sputtering graphite target, the preparation of amorphous carbon thin films and the application trends were prospected.

**KEY WORDS:** HiPIMS; amorphous carbon thin films; discharge characteristics; deposition rate; reactive magnetron sputtering; Me-DLC

非晶碳 (amorphous carbon, a-C) 是  $sp^3$ 、 $sp^2$ 、 $sp^1$  杂化碳键共存的亚稳态材料, 其物理化学性能由  $sp^3$ 、 $sp^2$  杂化键含量和  $sp^2$  团簇情况共同决定<sup>[1]</sup>。非晶碳薄膜已广泛应用于计算机硬盘、光学玻璃、汽车零部件、微纳机电系统等行业中, 近年来逐渐用于碳纳米材料合成<sup>[2-4]</sup>和生物相容电化学器件。随着可植入材料将成为下一代科技发展的核心驱动因素, 碳基生物传感材料的研究同样备受关注意<sup>[5-6]</sup>。

物理气相沉积 (Physical vapor deposition, PVD) 或化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD) 方法中, a-C 薄膜的形成是碳离子注入亚表面并在其内部生长的过程<sup>[7]</sup>。沉积粒子能量直接影响薄膜中碳原子的键态结构和薄膜性能<sup>[5]</sup>。因此, 沉积过程中的粒子离化率和能量是调控 a-C 薄膜结构和性能的关键参数。通常, 过滤阴极真空电弧 (Filtering cathodic vacuum arc, FCVA) 和脉冲激光沉积 (Pulsed laser deposition, PLD) 方法中的碳原子离化率高, 能用于制备  $sp^3$  含量超过 80% 的四面体非晶碳 (tetrahedral amorphous carbon, ta-C) 薄膜。但这两种方法存在沉积速率低、均匀性差等问题, 规模化应用挑战大。而传统磁控溅射等离子体密度低 ( $10^{15} \text{ m}^{-3}$  量级), 气体和溅射粒子离化率极低 (<10%), 故而薄膜中  $sp^3$  含量显著降低 (<45%)。高功率脉冲磁控溅射 (High power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 通过施加低占空比的瞬时高功率脉冲<sup>[8]</sup>, 大幅提高了磁控溅射等离子体密度 (可达  $10^{19} \text{ m}^{-3}$  量级)<sup>[9]</sup>, 可用来调控薄膜组分和微结构, 制备光滑致密薄膜, 使其获得优异力学、光学和电学等特性。这些特性使 HiPIMS 在 a-C 薄膜组分、结构、性能调控及大面积制备上兼具重要科研价值和应用前景<sup>[10]</sup>。

本文综述了近年来关于 HiPIMS 制备 a-C 薄膜取得的研究进展, 重点探讨其溅射石墨靶的放电物理过程; 分析不同 HiPIMS 方法在非晶碳薄膜组分结构和

力学性能调控上的作用; 简要介绍其制备的非晶碳薄膜在摩擦、压阻、生物等方面的应用研究; 最后对有待解决的问题进行了展望。

## 1 HiPIMS 制备非晶碳薄膜的放电特征

通常 HiPIMS 靶电流在脉冲段内表现出典型的两阶段特征<sup>[11]</sup> (如图 1 所示): 1) 与气压有关的初始电流峰; 2) 受靶材和靶功率影响的第二相波形。初始电流峰的形成由气体离子主导, 后续第二相波形则受自溅射影响。高溅射产额靶材的 HiPIMS 放电能进入自持自溅射状态, 低溅射产额靶材的放电仍由气体电离主导, 主要为气体离子溅射。而对于溅射产额居中的靶材, HiPIMS 会进入气体辅助自溅射过程<sup>[12]</sup>。不

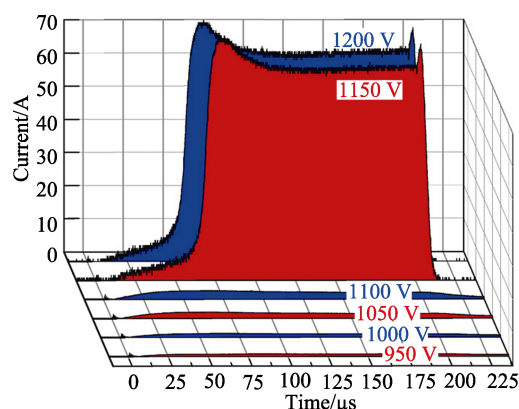


图 1 石墨靶的 HiPIMS 靶电流波形随脉冲电压的变化 ( $\phi 5 \text{ cm}$  石墨靶, 1 Pa, 当电压超过 1150 V 时进入高密度放电状态)<sup>[12]</sup>

Fig.1 Waveform variation of HiPIMS current of graphite target along with pulse voltage (graphite target with a diameter of 5 cm, 1 Pa. When the pulse voltage is higher than 1150 V, high density discharge is observed)<sup>[12]</sup>

同靶材的靶电压-电流波形差异还与靶表面二次电子发射系数和磁场约束作用等因素有关<sup>[13]</sup>。

石墨表面接触电势 (4.53 eV) 与金属表面功函数接近, Ar<sup>+</sup>轰击下的二次电子发射系数与 Cr、Ag 等金属接近。一价碳离子就能引发二次电子的势能发射<sup>[12]</sup>, 但与金属靶材相比, 石墨靶的溅射电流密度很低。这是因为碳原子溅射产额低且电离能高, 溅射出来的碳原子少且难电离, HiPIMS 不能进入自溅射占主导的状态。同时, 由于溅射原子流量少, 气体稀疏化过程进行缓慢, 因此石墨靶上的初始电流峰相对于金属靶材较宽。但是只要施加在石墨靶上的瞬时功率密度足够高, HiPIMS 也能进入高密度放电状态<sup>[12]</sup>。此时, HiPIMS 放电仍然由气体电离和气体粒子循环过程主导, 但碳离子引起的电流可占到靶电流的 50% 左右<sup>[14]</sup>。由于普通辉光放电中碳原子离子化率极低, HiPIMS 中大量碳离子的产生对 a-C 薄膜沉积和结构调控意义重大。然而阴极附近产生的大部分碳离子会返回靶面, 难以沉积在基底表面上。这一缺点或可通过脉冲波形调节得到解决或缓解, 如超短脉冲、后续正脉冲技术等等。

反应性溅射中掺入少量碳源气体产生的碳氢基团, 将影响靶表面的二次电子发射过程<sup>[15]</sup>。HiPIMS 能减缓但不能完全消除靶中毒现象。目前对 HiPIMS 反应性溅射制备含氢非晶碳 (hydrogenated amorphous carbon, a-C:H) 薄膜的放电过程尚无系统性研究。

## 2 HiPIMS 制备非晶碳薄膜的碳原子离子化率

HiPIMS 可用于制备不含氢、含氢以及元素掺杂非晶碳薄膜。研究人员普遍认为 HiPIMS 制备非晶碳薄膜的沉积速率<sup>[16-18]</sup>和碳原子离子化率低<sup>[10,19]</sup>。靶材离子的产生主要来自于电子碰撞电离和 Penning 电离。电子碰撞电离的概率可通过电离平均自由程 ( $\lambda_{miz}$ ) 描述<sup>[10]</sup>, 如式 (1) 所示:

$$\lambda_{miz} = v_s / (k_{miz} n_e) \quad (1)$$

其中,  $v_s$  为溅射原子运动速率,  $n_e$  为等离子体密度,  $k_{miz}$  是电离速率系数。电离平均自由程越低, 电子碰撞电离概率越大。因此可通过增加等离子体密度和提高电离速率系数, 来增加碳原子离子化率。研究表明, 当等离子体密度增加至  $10^{19} \text{ m}^{-3}$  量级时, HiPIMS 能用于制备 ta-C 薄膜。电离速率系数的表达式如式 (2) 所示:

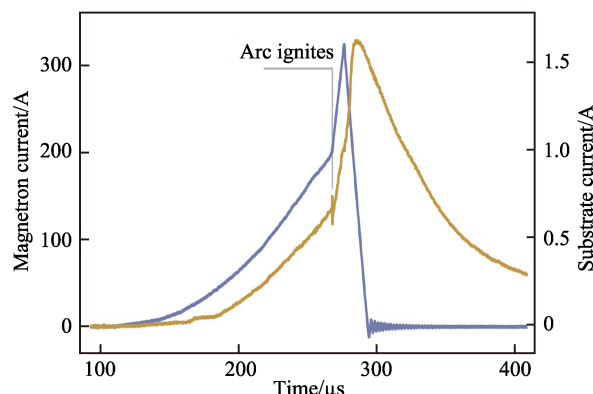
$$k_{miz}(T_e) = k_0 \exp(-E_0 / T_e) \quad (2)$$

其中,  $k_0$  和  $E_0$  是与材料有关的常数。因此提高电离速率系数需要增加电子温度 ( $T_e$ ), 如引入能量耦合效率更高的二次电离源或使用高电离能溅射气体等。具体而言, 针对“离子化率低”的问题, 研究人员提出了电弧混合 HiPIMS 模式<sup>[20-23]</sup>、使用高电离能

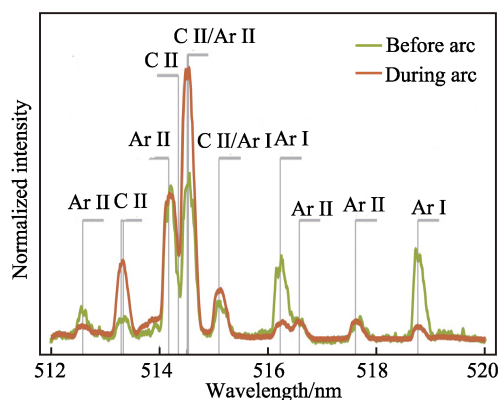
惰性气体<sup>[10,15,19,24]</sup>、面对面型阴极结构<sup>[25]</sup>、双极型等离子体离子植入混合 HiPIMS<sup>[26]</sup>等方法; 在提高碳离子向基底传输效率方面, 发展了短脉冲波形<sup>[27-29]</sup>、后续正脉冲波形等模式<sup>[30]</sup>。

### 2.1 提高碳原子离子化率的方法

通过提高放电功率并预设电源检弧电流和抑弧反应时间, 在电弧产生一定时间后将其猝灭 (图 2), 使石墨靶表面产生数量和电流大小可控的电弧, 能显著提高“溅射”速率和碳原子离子化率<sup>[20]</sup>。并且在电弧形成的早期就将其熄灭, 能有效地抑制微米级大颗粒的产生, 仅在靶面留下小烧蚀坑。等离子体发射光谱测量结果表明, 当放电过渡到混合模式之后, 碳原子离子化率得到提升<sup>[23]</sup>。同时, a-C 薄膜的沉积速率可达普通 HiPIMS 的 4~8 倍。进一步地, McKenzie 等人<sup>[23]</sup>在这一模式下发展出 ta-C 薄膜的制备方法。其中需要对电弧数量和电流进行细致调节, 否则会产生大颗粒, 使得薄膜中包裹大量石墨颗粒,  $\text{sp}^3$  含量显著降低, 薄膜表面粗糙度升高。工作气压是关键的调节参数: 低于 2.5 mTorr 时, 可制备高  $\text{sp}^3$  含量 (>80%) 的碳膜; 而气压较高时,  $\text{sp}^3$  含量显著降低。



a 电弧混合 HiPIMS 模式中的典型靶电流 (蓝色) 和基底电流 (金色)



b 电弧产生前后的等离子体发射光谱<sup>[23]</sup>

图 2 电弧混合 HiPIMS 的放电波形和发射光谱  
Fig.2 The discharge waveforms and emission spectra of arc mixed HiPIMS: a) typical target current (blue) and substrate current (gold) in an arc-mixed mode HiPIMS; b) optical emission spectra collected before and after the triggering of the arc<sup>[23]</sup>

2012年 Linköping 大学的 Aijaz 等<sup>[10]</sup>报道了在 HiPIMS 沉积 a-C 薄膜过程中使用高电离能惰性气体（电离能高于 Ar 的惰性气体，如 Ne、He），提高碳原子离子化率的方法。在放电气体中掺入 Ne 后，电子能量分布函数转变为双峰分布，热电子数密度增加，电子温度显著提升，导致碳原子碰撞电离自由程下降，离子化率提高。等离子体质量能量检测分析结果表明，碳离子含量上升，且高能碳离子数密度显著增加。所制备的 a-C 薄膜密度可达 2.7 g/cm<sup>3</sup>，与 FCVA 和 PLD 制备的 ta-C 薄膜密度接近，但内应力降低 2~3 倍。应力降低可归结于非脉冲段内离子轰击诱导的应力释放<sup>[19]</sup>。

名古屋工业大学 Kimura 等人<sup>[25]</sup>提出一种新型的阴极结构（如图 3），以增强 HiPIMS 沉积过程中碳原子的 Penning 电离，达到提升离子化率的目的。在这种阴极结构中，电场与磁场平行，产生较大的鞘层电位差，气体离子能获得更多的能量，产生较高的瞬时功率密度（几个 kW/cm<sup>2</sup>）和高密度（10<sup>18</sup> m<sup>-3</sup>）等离子体，有望提升碳原子离子化率。但需要在两个石墨靶的间隙内放置电极辅助放电。

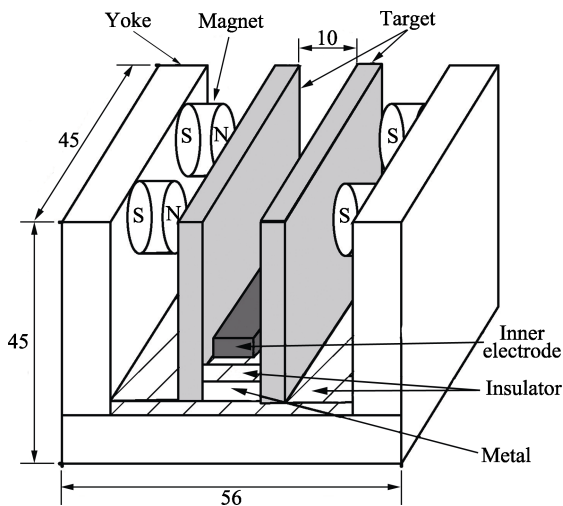


图 3 具有两个面对面碳靶的阴极示意图<sup>[25]</sup>

Fig.3 Configuration of cathode with two facing carbon targets<sup>[25]</sup>

## 2.2 提高碳原子传输效率的方法

通过短脉冲放电，提高 HiPIMS 中到达基底处的碳离子密度的理论依据已在 Brenning 等人<sup>[14]</sup>的研究中提到。岩手大学 Yukimura 等人<sup>[27,31]</sup>首先提出并系统研究了这种 HiPIMS 制备 a-C 薄膜的方法。他们发现，通过施加几微秒（5.5 μs）的高电压（>1200 V）脉冲，能获得较高的碳离子含量。高 sp<sup>3</sup> 含量 a-C 薄膜沉积区间所需脉冲电压在 -1200 V 至 -1600 V 范围内，薄膜硬度可达 37 GPa。而普通 HiPIMS（脉宽 >30 μs）在脉冲电压为 -1200 V 时会产生大量电弧，薄膜硬度显著降低。

后续正脉冲 HiPIMS 技术是德国 4A Plasma 公司

提出的一种新技术，其原理是在负电压脉冲后紧接一个短正脉冲，以迅速瓦解靶面区域内的等离子体鞘层，防止靶表面电荷积累，推动并加速碳离子向基底区域内运动，从而增加到达基底的碳离子数密度和能量。质谱分析表明，后续正电压脉冲能产生大量的高能碳离子（C<sup>+</sup>），离子能量正比于正脉冲电压。Santiago 等人<sup>[30]</sup>发现，当正脉冲电压从 0 升高到 500 V 时，a-C 薄膜硬度从 9.6 GPa 提升至 22.5 GPa。

## 2.3 对比不同 HiPIMS 沉积 a-C 薄膜方法的碳原子离子化率

依据皇家理工学院 Brenning 等人<sup>[14]</sup>关于 HiPIMS 中自溅射、气体循环与高电流密度间关系的讨论，得出明确结论：HiPIMS 放电向高电流密度转变是获得高溅射粒子离子化率的关键。以 Anders 等人<sup>[12]</sup>的测量结果为例，在低电流密度时（<~0.13 A/cm<sup>2</sup>），碳离子电流仅占靶电流的 6%~7%；过渡到高电流密度（>~0.20 A/cm<sup>2</sup>）之后，碳离子电流所占比例可超过 50%。同时鉴于溅射原子离子化率难以精确测量，估算方法虽多但均存在较大误差。因此，采用峰值电流密度这一参数来定性分析，对比上述不同 HiPIMS 沉积 a-C 薄膜方法中的碳原子离子化率。不同 HiPIMS 方法中峰值电流密度随平均靶功率密度的变化关系如图 4

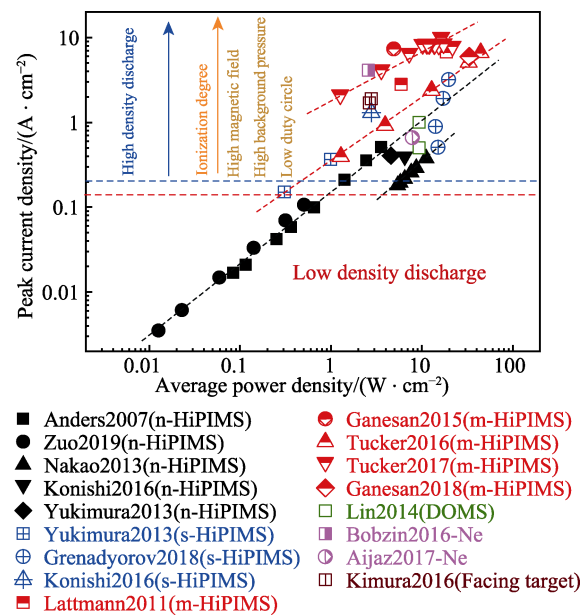


图 4 不同 HiPIMS 方法溅射石墨靶的峰值电流密度（n-HiPIMS 代表普通 HiPIMS 方法<sup>[11,13,27-28,32]</sup>，s-HiPIMS 代表短脉冲 HiPIMS<sup>[27-29]</sup>，m-HiPIMS 代表电弧混合 HiPIMS<sup>[21-23,33-34]</sup>，DOMS 为深度震荡模式<sup>[16]</sup>，Ne 代表使用 Ne 作工作气体<sup>[19,35]</sup>，Facing target 为面对面靶<sup>[25]</sup>）

Fig.4 Peak current density on graphite target of different HiPIMS methods (n-HiPIMS indicates ordinary HiPIMS method<sup>[11,13,27-28,32]</sup>，s-HiPIMS indicates short-pulse HiPIMS method<sup>[27-29]</sup>，m-HiPIMS indicates arc-mixed HiPIMS method<sup>[21-23,33-34]</sup>，DOMS indicates deep oscillation mode<sup>[16]</sup>，Ne indicates that Ne is used as working gas<sup>[19,35]</sup>，and facing target indicates face-to-face target<sup>[25]</sup>)

所示。从图中可以看出,只要尽可能提升靶功率密度,HiPIMS 即可进入高电流放电状态。然而已有分析表明,大部分碳离子会被阴极捕获,在靶表面和体等离子体之间的区域内作循环自溅射,难以到达基底。通过其他溅射模式,如电弧混合 HiPIMS (m-HiPIMS)、短脉冲 HiPIMS (s-HiPIMS)、高电离能惰性工作气体 (Ne/He-HiPIMS)、面对面靶 (facing target) 等,可以进一步提高碳原子离化率,并提高到达基底的碳离子流量。

以上几类用于提高碳原子离化率的方法均存在优缺点。其中 s-HiPIMS 可以在较低的功率密度下获得高离化率,但脉冲电压极高 (1200~2400 V); m-HiPIMS 工作的功率密度区间较宽,能用于制备四面体非晶碳膜,但需要对靶表面电弧的产生进行细致调控;使用 He、Ne 等惰性气体和对靶的方法在较低功率密度下即可获得较高离化率,但分别存在成本高、结构复杂的缺点。从峰值电流密度随平均功率密度的变化关系上来看,即便对于普通的 HiPIMS (n-HiPIMS),仍然存在可提高离化率的参数区间,如采用较高的磁场、工作气压等方法。

### 3 HiPIMS 制备非晶碳薄膜的沉积速率

针对“沉积速率低”的问题,整体思路为损失一定的离化率以提高沉积速率。研究人员采用了诸如深度振荡磁控溅射 (deep oscillation magnetron sputtering, DOMS) 模式<sup>[16,36-37]</sup>、直流叠加 HiPIMS 模式<sup>[17,38]</sup>、其他溅射源 (DC/MF/RFMS) 复合 HiPIMS 以及使用碳源气体等方法。这些方法在不同程度上提升了碳原子离化率和非晶碳薄膜沉积速率。

DOMS 利用长调制脉冲中大的电压振荡包来提高靶电流和功率峰值,并提高其放电稳定性。在用于反应性溅射沉积绝缘和半导体涂层材料中几乎不会产生电弧。2014 年,西南研究院的 Lin 等人<sup>[16]</sup>将其用于制备非晶碳薄膜,获得了很高的沉积速率。通过对基底偏压、工作气压和靶电流密度的调节,可以获得高  $sp^3$  含量。然而,DOMS 制备的非晶碳薄膜热稳定性不足,250 °C 真空热处理即可观测到  $sp^3$  向  $sp^2$  的明显转变。

在石墨靶上施加并联的直流和高能脉冲电压信号 (即直流叠加高功率脉冲磁控溅射),可以有效地提高薄膜的沉积速率。中国科学院宁波材料技术与工程研究所柯培玲等人<sup>[17,38]</sup>使用这一方法制备了高  $sp^2$  含量的 a-C 薄膜。相比于 DCMS,叠加 HiPIMS 之后  $sp^2$  含量更高,薄膜的粗糙度随脉冲电压的升高而降低。这可能是由于 HiPIMS 提供了更多的离子,而在使用了较高的基底偏压 (-200 V) 情况下,高能离子轰击诱导了  $sp^3$  向  $sp^2$  的转化,其制备的 a-C 薄膜具

有优异的减摩润滑功能。

HiPIMS 薄膜制备过程中沉积速率低归因于离子返回效应,可行的方法是通过脉冲波形进行调制,降低脉冲电压的同时,提高占空比来提高沉积速率。西南研究院 Lin 等人<sup>[16]</sup>首先报道了这种方法,其使用 DOMS 制备 a-C 薄膜的沉积速率可达到~60 nm/min。同样,通过降低沉积过程中溅射粒子离化率来提高沉积速率的方法还有直流叠加高功率脉冲磁控溅射 (DC-HiPIMS)——权衡离化率和沉积速率以获得折中的结果。短脉冲 HiPIMS 和电弧混合 HiPIMS 本质上属于脉冲波形调制方法,在不损失离化率的同时,提高 a-C 薄膜的沉积速率。不同之处在于,前者是尽量提高碳离子的输运效率,后者在放电模式和“溅射”模式上与常规 HiPIMS 有较大的差异。通过反应性 HiPIMS 方法也可以明显提高非晶碳膜的沉积速率,常见于金属掺杂含氢非晶碳膜的制备。图 5 是不同方法制备不含氢非晶碳膜沉积速率的对比。从图中可以看出,当沉积气压在 0.1~0.67 Pa 时,除 DOMS 方法外,其他 HiPIMS 方法制备非晶碳膜的沉积速率通常在 0.1~10 nm/min 范围内。Lin 等人<sup>[16]</sup>使用 DOMS 方法在 0.67 Pa 时,制备 a-C 薄膜的沉积速率可超过 60 nm/min。但沉积速率的提升以薄膜硬度降低为代价,其对应的 a-C 薄膜硬度为~7.5 GPa。然而根据亚琛大学 Bobzin 等人<sup>[35]</sup>的结果,在工作气压为 2.0 Pa

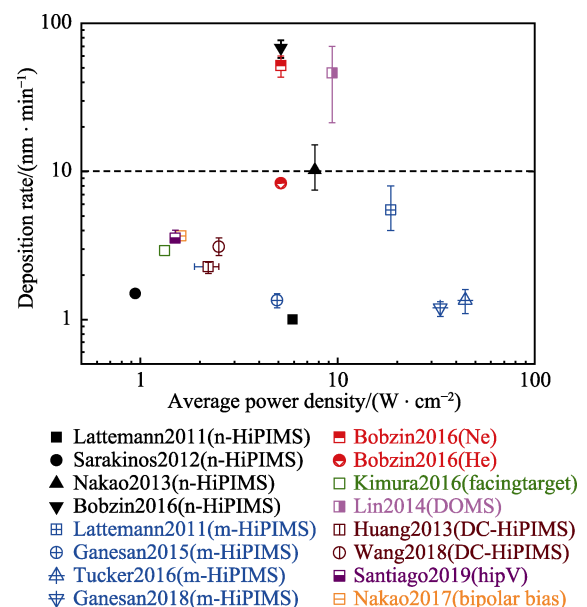


图 5 不同 HiPIMS 方法制备非晶碳薄膜的沉积速率 (包括 n-HiPIMS<sup>[21,32,35,39]</sup>、m-HiPIMS<sup>[21-23,34]</sup>、Ne/He-HiPIMS<sup>[35]</sup>、面对面靶<sup>[25]</sup>、DOMS<sup>[16]</sup>、DC-HiPIMS<sup>[17,38]</sup>、后续正脉冲 HiPIMS<sup>[30]</sup>以及 HiPIMS 等离子体植入复合系统<sup>[26]</sup>)

Fig.5 Deposition rate of a-C thin films by different HiPIMS methods (including n-HiPIMS<sup>[21,32,35,39]</sup>, m-HiPIMS<sup>[21-23,34]</sup>, Ne/He-HiPIMS<sup>[35]</sup>, facing target<sup>[25]</sup>, DOMS<sup>[16]</sup>, DC-HiPIMS<sup>[17,38]</sup>, hipV-HiPIMS<sup>[30]</sup>, and plasma implanted composite system-HiPIMS<sup>[26]</sup>)

时,使用普通的 HiPIMS 制备 a-C 薄膜的沉积速率就达到了~70 nm/min,且薄膜保持了高硬度(~25 GPa)。由此可见,通过对工艺参数(如气压、功率等)的细致摸索,HiPIMS 制备不含氢非晶碳薄膜可以实现高沉积速率。

#### 4 HiPIMS 方法制备非晶碳薄膜的结构和性能

HiPIMS 的特色在于等离子体密度高和溅射粒子离子化率高。其优势在于可以通过偏压方便地实现沉积离子能量的可控调节,达到调控薄膜结构和综合性能的目的。非晶碳薄膜中  $sp^3$  的含量受入射离子能量影响,可以通过基底偏压调节达到控制薄膜的结构及性能。然而如图 6 所示,大量研究表明,HiPIMS 制备非晶碳薄膜中,  $sp^3$  含量随基底偏压的变化并不显著。如 Nakao 等人<sup>[32]</sup>在 200 V 以内改变偏压,其薄膜  $sp^3$  含量仅在 20%~30%范围内变动。Wang 等人<sup>[38]</sup>即使将偏压增加至 300 V,  $sp^3$  含量仅在 50%附近做微小浮动。但是,Tucker 和 Ganesan 等人<sup>[22-23]</sup>使用 m-HiPIMS 制备的非晶碳薄膜中,  $sp^3$  含量随基底偏压变化十分明显。Tucker 等人<sup>[22]</sup>的结果与使用 FCVA 制备非晶碳薄膜的结果一致,  $sp^3$  含量随着基底偏压的升高,呈先增加后降低的变化趋势,并在 100 V 时达到最大值(~80%)。这一结果很好地说明, m-HiPIMS 具有高的碳原子离子化率。但是也并不能说明其他 HiPIMS 方法中,碳原子离子化率低,因为他们使用的是低占空比的 kHz 脉冲偏压,而 Tucker 和 Ganesan 使用的是直流偏压。

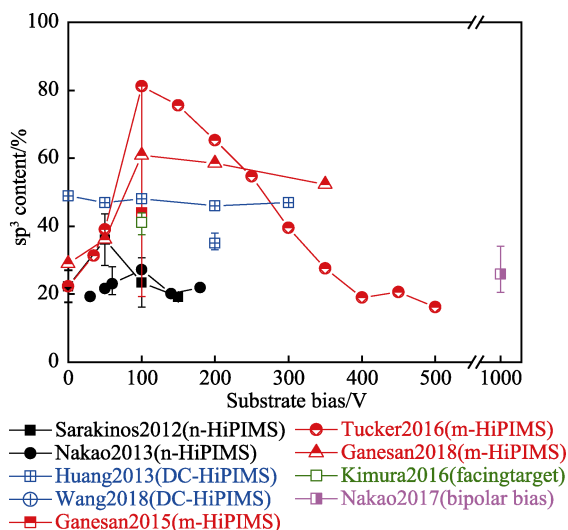


图 6 不同 HiPIMS 方法制备的非晶碳薄膜  $sp^3$  含量随偏压的变化(包括 n-HiPIMS<sup>[32,39]</sup>、DC-HiPIMS<sup>[17,38]</sup>、m-HiPIMS<sup>[22-23,34]</sup>、面对面靶<sup>[25]</sup>、双极脉冲偏压<sup>[26]</sup>)

Fig.6  $sp^3$  content of a-C thin films as a function of substrate bias by different HiPIMS methods (including n-HiPIMS<sup>[32,39]</sup>, DC-HiPIMS<sup>[17,38]</sup>, m-HiPIMS<sup>[22-23,34]</sup>, facing target<sup>[25]</sup>, and bipolar bias-HiPIMS<sup>[26]</sup>)

$sp^3$  的含量直接影响薄膜的硬度,使用不同 HiPIMS 方法制备的 a-C 薄膜硬度随基底偏压的变化关系如图 7 所示。其中 Ganesan、Ferreira 和 Bobzin 使用的是直流偏压,其他均使用 kHz 脉冲偏压。除 Kimura 等人的结果外,偏压大小相同时,直流偏压下所制备薄膜的硬度均高于 kHz 脉冲偏压。通过靶表面电弧或使用高电离能惰性气体 HiPIMS 制备的 a-C 薄膜获得了更高的硬度,特别是 Ganesan 等人使用 m-HiPIMS 制备的薄膜硬度超过 45 GPa。Bobzin 等人<sup>[35]</sup>使用 He 和 Ne 作为工作气体制备的 a-C 薄膜硬度也能超过 30 GPa。然而,值得关注的是, Lin 等人<sup>[16]</sup>使用 DOMS 发现,通过进一步提高瞬时脉冲电流密度到 0.9 A/cm<sup>2</sup>时,使用脉冲偏压控制离子能量,所制备 a-C 薄膜的硬度也超过了 35 GPa。这可能是因为相当高的脉冲功率下,体等离子体中的碳粒子获得了很高的能量。基于此,可以发现在 HiPIMS 中有两种控制离子能量的方法:一种是提高碳原子离子化率,通过调节偏压控制离子能量;另一种则通过提高靶功率密度,获得高沉积粒子能量。两者相比,前者的能量调节范围更宽、更灵活,而后者容易受电源输出功率、阴极冷却能力和电弧等问题的限制。

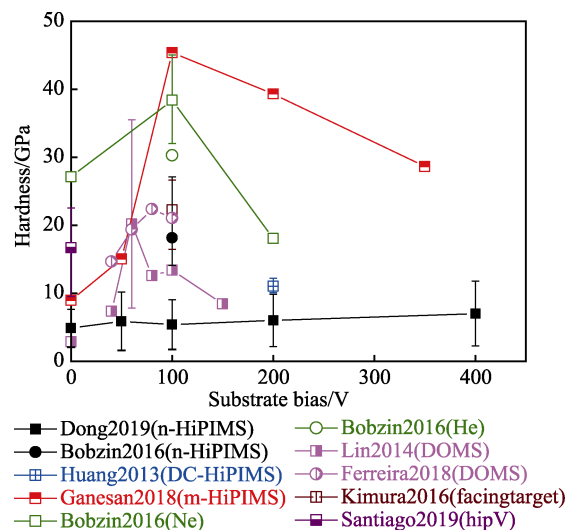


图 7 不同 HiPIMS 方法制备的非晶碳薄膜硬度(包括 n-HiPIMS<sup>[35,40]</sup>、DC-HiPIMS<sup>[17]</sup>、m-HiPIMS<sup>[34]</sup>、Ne/He-HiPIMS<sup>[35]</sup>、DOMS<sup>[16,36]</sup>、面对面靶<sup>[25]</sup>、后续正脉冲 HiPIMS<sup>[30]</sup>)

Fig.7 Hardness of a-C thin films by different HiPIMS methods (including n-HiPIMS<sup>[35,40]</sup>, DC-HiPIMS<sup>[17]</sup>, m-HiPIMS<sup>[34]</sup>, Ne/He-HiPIMS<sup>[35]</sup>, DOMS<sup>[16,36]</sup>, Facing target<sup>[25]</sup>, and hipV-HiPIMS<sup>[30]</sup>)

使用 HiPIMS 方法制备 a-C 薄膜的内应力也与制备方法有关。不同 HiPIMS 方法制备 a-C 薄膜内应力随基底偏压的变化关系如图 8 所示。Aijaz 等人<sup>[19]</sup>认为在引入 He 或 Ne 制备 ta-C 薄膜过程中,由于非脉冲段内的离子轰击诱导了薄膜内的应力释放,在碳膜密度与 PLD 和 FCVA 方法相近时,内应力仅为 2 GPa

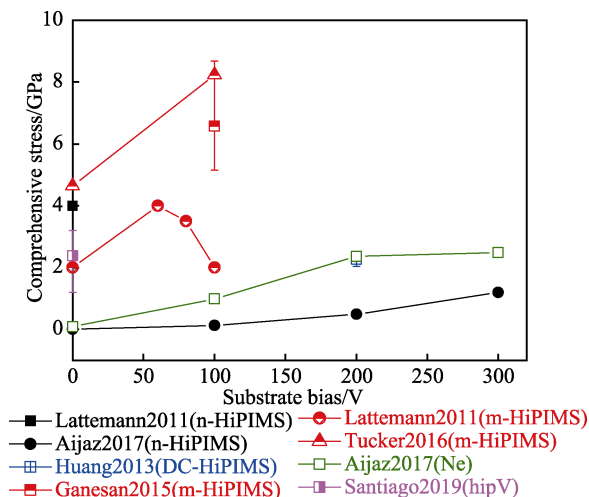


图 8 不同 HiPIMS 方法制备的非晶碳薄膜内应力 (包括 n-HiPIMS<sup>[19, 21]</sup>、DC-HiPIMS<sup>[17]</sup>、m-HiPIMS<sup>[21-23]</sup>、Ne-HiPIMS<sup>[19]</sup>以及后续正脉冲 HiPIMS<sup>[30]</sup>)

Fig.8 Internal stress of a-C thin films by different HiPIMS methods (including n-HiPIMS<sup>[19, 21]</sup>, DC-HiPIMS<sup>[17]</sup>, m-HiPIMS<sup>[21-23]</sup>, Ne-HiPIMS<sup>[19]</sup>, and hipV-HiPIMS<sup>[30]</sup>)

左右。而 Ganesan 等人<sup>[34]</sup>使用 m-HiPIMS 制备的高  $sp^3$  含量 a-C 薄膜的内应力与 PLD 和 FCVA 方法相近, 在 5~10 GPa 范围内。由于 Aijaz 等人<sup>[19]</sup>从未报道其所制备 a-C 薄膜的硬度和  $sp^3$  含量, 因此 HiPIMS 能否用于制备低应力 ta-C 薄膜仍未有清楚的答案。

反应磁控溅射也常用来提高非晶碳薄膜的沉积速率<sup>[41]</sup>。使用 Ar/CH<sub>4</sub> 或 Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 作为工作气体<sup>[15, 18, 42-44]</sup>, 碳源气体在高能电子非弹性碰撞作用下分解或电离。即使只通入少量的碳源气体, 非晶碳薄膜的生长速率也可得到显著提升 (可达~10 倍以上)。同时薄膜仍然具有较高的硬度 (>25 GPa) 和密度 (~2.32 g/cm<sup>3</sup>), 氢含量不超过 10%, 内应力可低于 0.5 GPa<sup>[18]</sup>。与传统方法 (溅射或者 PECVD) 制备的含氢非晶碳薄膜 (H 含量高于 20%, 硬度在 10~15 GPa 范围内) 相比, 更具应用前景。但随着碳源气体比例的上升, 薄膜硬度将降低至 5~10 GPa,  $sp^3$  含量和  $sp^2$  团簇尺寸也将显著降低。西南研究院 Lin 等人<sup>[37]</sup>使用 DOMS 制备了厚度高达 20 μm 的含氢非晶碳 (a-C:H) 薄膜, 硬度在 12~18 GPa 之间, 薄膜摩擦性能随碳源气体比例的增加存在最优值, 此时薄膜磨损率最低。

此外, 在非晶碳薄膜领域通过金属掺杂, 调控薄膜组分、结构、力学、摩擦学、电学和光学等性能是热门研究课题。HiPIMS 制备金属掺杂 a-C 薄膜需要多靶共溅射, 金属掺杂 a-C:H 薄膜则使用碳源气体反应性磁控溅射金属靶材。目前文献报道的掺杂金属主要是 Cr<sup>[45-48]</sup> 和 Ti<sup>[49-54]</sup>、Cu<sup>[55-58]</sup>, 其次是 Ni<sup>[59-60]</sup>、Zr<sup>[61]</sup>、W<sup>[62-63]</sup>、Nb<sup>[64]</sup>、Mo 等, 也有三元 (AlTiSi<sup>[65]</sup>、AlCrSi<sup>[66]</sup>) 掺杂。与 DCMS 相比, HiPIMS 制备的金属掺杂非晶碳薄膜硬度得到提升, 且薄膜中的氧杂质含量更低<sup>[50]</sup>。在制备金属掺杂 a-C 薄膜的过程中, 出于对低

沉积速率的担忧, 研究人员往往采用 HiPIMS 混合其他磁控溅射 (DC/MF/RFMS 等) 的方法或使用 HiPIMS 溅射石墨靶、其他方法溅射金属靶。HiPIMS 反应性溅射制备金属掺杂 a-C:H 薄膜的研究更为常见, 且与 DCMS 相比, HiPIMS 反应性溅射中的靶中毒现象会得到显著抑制。根据非热平衡条件下掺杂原子与碳原子的成键特征不同, 掺杂元素在薄膜中的存在形式有着明显差异。掺杂含量较低时, Cr、Ti、W 等易与碳原子成键的元素, 以碳化物纳米相的形式存在于非晶碳网络中; 而难与碳原子成键的元素, 如 IB 族金属元素 (Cu、Ag、Au) 等, 则以氧化物纳米颗粒的形式包裹于非晶碳的网格中。掺入这些元素的纳米团簇之后, 非晶碳薄膜的力学性能并不会显著降低, 但是能显著降低薄膜内应力, 增加膜基结合力, 提高抗磨损性能, 并能获得抗菌活性、血液相容性、压阻特性和表面等离子体基元共振特性等功能特性。值得一提的是, 在使用 HiPIMS 反应性溅射制备铜掺杂 a-C:H 薄膜中, 观察到了富铜和富碳交替的多层结构, 这种自组织分层结构的起源目前尚无定论<sup>[56, 58]</sup>。

## 5 HiPIMS 制备非晶碳薄膜的应用

HiPIMS 非晶碳薄膜应用研究主要集中在两类: 减摩耐磨材料和燃料电池电极材料。其次还有生物医学材料、压阻材料、等离子激元材料、电接触材料等。减摩耐磨是非晶碳材料的典型应用, 使用 HiPIMS 可使薄膜进一步获得力学性能上的提升, 如硬度、韧性和膜基结合强度等。Soucek 等人<sup>[53]</sup>报道称其制备的 Ti 掺杂纳米复合薄膜的硬度可达 45 GPa, 同时薄膜韧性也获得了提升。减摩耐磨是非晶碳薄膜的传统应用领域, 已有大量的研究。下面主要介绍 HiPIMS 非晶碳薄膜在电池电极、生物医学和传感等新兴领域的应用。

非晶碳薄膜用于燃料电池隔离器和双极板表面改性, 可增加电池使用寿命。两者均需要薄膜具有较低的电阻率, 而隔离器需要薄膜兼顾较好的力学性能, 双极板需要薄膜具有一定的抗腐蚀能力。通常需要在沉积过程中加热, 以制备导电非晶碳薄膜, 但是薄膜硬度或致密性损失严重。Nakao 等人<sup>[26]</sup>使用 HiPIMS 通过调节双极脉冲偏压功率, 在不损伤硬度 (~12 GPa) 的同时, 制备了导电非晶碳薄膜 (电阻率 < 4 Ω·cm)。通过调节离子能量和沉积温度, Dong 等人<sup>[40]</sup>使用 HiPIMS 在 100 °C、偏压为 -400 V 时, 制备了界面接触电阻低且致密性良好的非晶碳薄膜。Ti、Cr、W 等元素掺杂也能降低薄膜的电阻率, 在相同掺杂含量下, HiPIMS 比 DCMS 制备的薄膜电阻率更低, 但接触电阻较高。

合金材料广泛用于人体植入件, 但生物相容性不足, 易引起人体免疫反应, 导致纤维囊形成, 从而抑

制植入体与周围组织的融合,造成功能损伤,经常需要进行翻修手术。非晶碳薄膜因其表面高的白蛋白与纤维蛋白原蛋白的结合率及低摩擦系数,而表现出优异的血液相容性。Ganesan 等人<sup>[34]</sup>发现,HiPIMS 制备的 a-C 薄膜能与蛋白质分子形成共价键结合,表现出极低的促凝性,易于生物分子功能化促进组织形成,与 DCMS 相比,更具应用前景。但是,非晶碳薄膜的结构与其良好生物相容性之间的关系并不清楚。

同时,非晶碳薄膜因其优异力学性能、化学惰性和电学<sup>[67]</sup>/压阻/磁阻<sup>[68]</sup>特性,有望应用于恶劣环境中的传感器。Meskinis 等人<sup>[60]</sup>发现,在使用反应性 HiPIMS 制备的本征和 Ni 掺杂 a-C:H 薄膜中,当 Ni 含量低于 3.5% 时,其压阻系数可达 -3200,是单晶硅的 100 倍以上,呈现巨负压阻效应。薄膜的 D 峰/G 峰比、G 峰位置和  $sp^2$  团簇尺寸被认为与负压阻效应关系密切,但非晶碳薄膜的巨负压阻效应的产生机制尚不清晰。可能的解释是,参数的调节使得 HiPIMS 制备的非晶碳薄膜中  $sp^2$  团簇尺寸增加和 H 含量降低,并在外部张应力作用下,产生结构变化,导致载流子传导路径增加。另外,HiPIMS 制备金属掺杂非晶碳薄膜还可用于光学薄膜材料,如红外吸收材料和等离子体共振材料<sup>[55]</sup>。使用铜掺杂能使非晶碳薄膜同时具有压阻和等离子体基元特征,可用于不同传感的应用,其电荷传输过程可以通过简化的渗流隧穿理论来描述;Cr 掺杂非晶碳膜可用于滑动电接触材料的制备。

## 6 结语

HiPIMS 溅射石墨靶放电过程中碳原子的离化特性已经较为清楚,所缺是如何精确表征不同放电区间内的离化特征与理论模型相互验证。目前,有两种方法可以实现基态粒子和激发态粒子的精确测量,即等离子体质量能量分析方法和激光诱导荧光光谱法。这两种方法所需的仪器价格昂贵、方法复杂,但却是精确表征 HiPIMS 的离化特征和粒子能量特征,建立放电特性-等离子体参数-薄膜结构性能的重要分析方法。其次,虽然目前也存在一些提高离化率和沉积速率的方法,但如何提高碳离子的传输效率仍然是待研究的重要问题。有关 HiPIMS 制备不含氢非晶碳膜、含氢非晶碳膜、金属掺杂非晶碳膜的研究虽然有不少学者进行了探索,但大多停留在参数调节-结构分析-性能表征上,除少数外,大量结果仍然落在了传统磁控溅射即可调控的范围之内,难以体现 HiPIMS 的优势,并促进其应用。这与对 HiPIMS 等离子体特征的理解仍不够清晰有关。不过 HiPIMS 在制备高  $sp^3$  含量的 ta-C 薄膜、低氧含量/低含氢量的非晶碳薄膜及其在生物医学和压阻传感上的应用体现出了令人兴奋的成果。

## 参考文献:

- [1] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials science & engineering R-reports, 2002, 37(4-6): 129-281.
- [2] RODRIGUEZ-MANZO Julio Alejandro, PHAM-HUU Cuong, BANHART Florian. Graphene growth by a metal-catalyzed solid-state transformation of amorphous carbon [J]. ACS nano, 2011, 5(2): 1529-1534.
- [3] FILIBERTO Ricciardella, STEN Vollebregt, EVGENIA Kurganova, et al. Growth of multi-layered graphene on molybdenum catalyst by solid phase reaction with amorphous carbon[J]. 2D materials, 2019, 6(3): 035012.
- [4] LI Xiaowei, WANG Aiyang, LEE Kwang-ryeol. Transformation of amorphous carbon to graphene on low-index Ni surfaces during rapid thermal processing: A reactive molecular dynamics study[J]. Physical chemistry chemical physics, 2019, 21(5): 2271-2275.
- [5] CARO Miguel A, DERINGER Volker L, KOSKINEN Jari, et al. Growth mechanism and origin of high  $sp^3$  content in tetrahedral amorphous carbon[J]. Physical review letters, 2018, 120(16): 166101.
- [6] SUAREZ-MARTINEZ I, MARKS N A. Amorphous carbon nanorods as a precursor for carbon nanotubes[J]. Carbon, 2012, 50(15): 5441-5449.
- [7] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012.  
XUE Qunji, WANG Liping. Diamond like carbon based thin film materials[M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [8] KOUZNETSOV Vladimir, MACAK Karol, SCHNEIDER Jochen M, et al. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities[J]. Surface & coatings technology, 1999, 122(2-3): 290-293.
- [9] ALAMI J, GUDMUNDSSON Jon Tomas, BOHLMARK J, et al. Plasma dynamics in a highly ionized pulsed magnetron discharge[J]. Plasma sources science & technology, 2005, 14(3): 525-531.
- [10] AIJAZ Aijaz, SARA KINOS Kostas, LUNDIN Daniel, et al. A strategy for increased carbon ionization in magnetron sputtering discharges[J]. Diamond and related materials, 2012, 23: 1-4.
- [11] ANDERS Andre, ANDERSSON Joakim, EHIASARIAN Arutiun. High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering[J]. Journal of applied physics, 2007, 102(11): 113303.
- [12] ANDERS Andre, ČAPEK Jiri, HÁLA Matej, et al. 'The recycling trap': A generalized explanation of discharge runaway in high-power impulse magnetron sputtering[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2012, 45(1): 012003.
- [13] ZUO Xiao, CHEN Rende, KE Peiling, et al. Gas breakdown and discharge formation in high-power impulse magnetron sputtering[J]. IEEE transactions on plasma



- science, 2019, 47(2): 1215-1222.
- [14] BRENNING N, GUDMUNDSSON Jon Tomas, RAADU Michael A, et al. A unified treatment of self-sputtering, process gas recycling, and runaway for high power impulse sputtering magnetrons[J]. Plasma sources science and technology, 2017, 26(12): 125003.
- [15] AIJAZ Asim, LOURING Sascha, LUNDIN Daniel, et al. Synthesis of hydrogenated diamondlike carbon thin films using neon-acetylene based high power impulse magnetron sputtering discharges[J]. Journal of vacuum science & technology A, 2016, 34(6): 061504.
- [16] LIN Jianliang, SPROUL W D, WEI Ronghua, et al. Diamond like carbon films deposited by HiPIMS using oscillatory voltage pulses[J]. Surface & coatings technology, 2014, 258: 1212-1222.
- [17] HUANG Meidong, ZHANG Xueqian, KE Peiling, et al. Graphite-like carbon films by high power impulse magnetron sputtering[J]. Applied surface science, 2013, 283: 321-326.
- [18] AIJAZ Asim, SARA KINOS Kostas, RAZA Mohsin, et al. Principles for designing sputtering-based strategies for high-rate synthesis of dense and hard hydrogenated amorphous carbon thin films[J]. Diamond and related materials, 2014, 44: 117-122.
- [19] AIJAZ Asim, KUBART Tomas. Ion induced stress relaxation in dense sputter-deposited DLC thin films[J]. Applied physics letters, 2017, 111(5): 051902.
- [20] LATTEMANN Martina, MOAFI Ali, BILEK Marcela Milena Marie, et al. Energetic deposition of carbon clusters with preferred orientation using a new mixed mode cathodic arc-sputtering process[J]. Carbon, 2010, 48(3): 918-921.
- [21] LATTEMANN Martina, ABENDROTH Barbara, MOAFI Ali, et al. Controlled glow to arc transition in sputtering for high rate deposition of carbon films[J]. Diamond and related materials, 2011, 20(2): 68-74.
- [22] TUCKER Mark, GANESAN Rajesh, MCCULLOCH D G, et al. Mixed-mode hower impulse magnetron sputter deposition of tetrahedral amorphous carbon with pulse-length control of ionization[J]. Journal of applied physics, 2016, 119(15): 155303.
- [23] GANESAN R, MCCULLOCH D G, MARKS N A, et al. Synthesis of highly tetrahedral amorphous carbon by mixed-mode HiPIMS sputtering[J]. Journal of physics D—applied physics, 2015, 48(44): 442001.
- [24] AIJAZ Asim, FERREIRA Fabio, OLIVEIRA Joao, et al. Mechanical properties of hydrogen free diamond-like carbon thin films deposited by high power impulse magnetron sputtering with Ne[J]. Coatings, 2018, 8(11): 385.
- [25] KIMURA Takashi, MISHIMA Toshihiko, AZUMA Kingo, et al. Properties of diamond-like carbon films prepared by high power pulsed sputtering with two facing targets[J]. Surface & coatings technology, 2016, 307: 1053-1058.
- [26] NAKAO Setsuo, KIMURA Takashi, SUYAMA Taku, et al. Conductive diamond-like carbon films prepared by high power pulsed magnetron sputtering with bipolar type plasma based ion implantation system[J]. Diamond and related materials, 2017, 77: 122-130.
- [27] YUKIMURA Ken, OGISO Hisato, NAKANO Shizuka, et al. Carbon ion production using a high-power impulse magnetron sputtering glow plasma[J]. IEEE transactions on plasma science, 2013, 41(10): 3012-3020.
- [28] KONISHI Takumi, YUKIMURA Ken, TAKAKI Koichi. Fabrication of diamond-like carbon films using short-pulse HiPIMS[J]. Surface & coatings technology, 2016, 286: 239-245.
- [29] GRENADYOROV A S, OSKIRKO V O, OSKOMOV K V, et al. Investigation of parameters of plasma generated by high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) of graphite[J]. Journal of physics: Conference series, 2018, 1115: 032071.
- [30] SANTIAGO J A, FERNANDEZ-MARTINEZ I, KOZAK T, et al. The influence of positive pulses on HiPIMS deposition of hard DLC coatings[J]. Surface & coatings technology, 2019, 358: 43-49.
- [31] KONISHI Takumi, TAKAKI Koichi, YUKIMURA Ken. Spatial distribution of a high-power impulse magnetron sputtering glow plasma by a controlled unbalanced magnetic field[J]. IEEE transactions on plasma science, 2014, 42(10): 2786-2787.
- [32] NAKAO Setsuo, YUKIMURA Ken, NAKANO Shizuka, et al. DLC coating by HiPIMS: The influence of substrate bias voltage[J]. IEEE transactions on plasma science, 2013, 41(8): 1819-1829.
- [33] TUCKER Mark D, PUTMAN Kate J, GANESAN Rajesh, et al. The behaviour of arcs in carbon mixed-mode high-power impulse magnetron sputtering[J]. Journal of physics D—applied physics, 2017, 50(14): 145205.
- [34] GANESAN Rajesh, AKHAVAN Behnam, HIOB Matti A, et al. HiPIMS carbon coatings show covalent protein binding that imparts enhanced hemocompatibility[J]. Carbon, 2018, 139: 118-128.
- [35] BOBZIN K, BROEGELMANN T, KALSCHUEUR C, et al. Synthesis of a-C coatings by HPPMS using Ar, Ne and He as process gases[J]. Surface & coatings technology, 2016, 308: 80-89.
- [36] FERREIRA Fabio, AIJAZ Asim, KUBART Tomas, et al. Hard and dense diamond like carbon coatings deposited by deep oscillations magnetron sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2018, 336: 92-98.
- [37] LIN Jianliang, ZHANG Xuhai, LEE Peter, et al. Thick diamond like carbon coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2017, 315: 294-302.
- [38] 王丽, 郭鹏, 左潇, 等. 基体偏压对 HiPIMS 制备非晶碳膜结构和光电性能的影响[J]. 材料研究学报, 2018, 32(4): 283-289.

- WANG Li, GUO Peng, ZUO Xiao, et al. Influence of substrate bias on microstructure, optical-and electrical-properties of amorphous-carbon films prepared by high power pulse magnetron sputtering[J]. Chinese journal of materials research, 2018, 32(4): 283-289.
- [39] SARAKINOS K, BRAUN A, ZILKENS C, et al. Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films[J]. Surface & coatings technology, 2012, 206(10): 2706-2710.
- [40] DONG Hongming, HE Zhen, ZHANG Sam, et al. Effect of temperature and bias voltage on electrical and electrochemical properties of diamond-like carbon films deposited with HiPIMS[J]. Surface & coatings technology, 2019, 358: 987-993.
- [41] ZHANG Xueqian, KE Peiling, WANG Aiyang, et al. Effect of substrate bias on microstructure and tribological performance of GLC films using hybrid HIPIMS technique[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2012, 22: 740-744.
- [42] KIMURA Takashi, NISHIMURA Ryotaro. Formation of hydrogenated diamond-like carbon films by reactive Ar/CH<sub>4</sub> high-power impulse magnetron sputtering[J]. Japanese journal of applied physics, 2014, 53(9): 090301.
- [43] KIMURA Takashi, KAMATA Hikaru. Preparation of hydrogenated diamond-like carbon films using high-density pulsed plasmas of Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and Ne/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mixture[J]. Japanese journal of applied physics, 2016, 55(7): 07LE02.
- [44] KIMURA Takashi, KAMATA Hikaru. Preparation of diamond-like carbon films using reactive Ar/CH<sub>4</sub> high power impulse magnetron sputtering system with negative pulse voltage source for substrate[J]. Japanese journal of applied physics, 2016, 55(4): 046201.
- [45] WU Zhongzhen, TIAN Xiubo, GUI Gang, et al. Microstructure and surface properties of chromium-doped diamond-like carbon thin films fabricated by high power pulsed magnetron sputtering[J]. Applied surface science, 2013, 276: 31-36.
- [46] NYGREN Kristian, SAMUELSSON Mattias, FLINK Axel, et al. Growth and characterization of chromium carbide films deposited by high rate reactive magnetron sputtering for electrical contact applications[J]. Surface & coatings technology, 2014, 260: 326-334.
- [47] VISWANATHAN S, MOHAN L, BERA Parthasarathi, et al. Corrosion and wear behaviors of cr-doped diamond-like carbon coatings[J]. Journal of materials engineering and performance, 2017, 26(8): 3633-3647.
- [48] TILLMANN Wolfgang, DIAS Nelson Filipe Lopes, STANGIER Dominic. Tribo-mechanical properties of CrC/a-C thin films sequentially deposited by HiPIMS and mfMS[J]. Surface & coatings technology, 2018, 335: 173-180.
- [49] GWO Jyh, CHU Chun-Lin, TSAI Ming-Jui, et al. Enhancement of Ti-containing hydrogenated carbon (Ti-C:H) films by high-power plasma-sputtering[J]. Applied surface science, 2012, 258(8): 3433-3437.
- [50] SAMUELSSON Mattias, SARAKINOS Kostas, HOGBERG Hans, et al. Growth of Ti-C nanocomposite films by reactive high power impulse magnetron sputtering under industrial conditions[J]. Surface & coatings technology, 2012, 206(8-9): 2396-2402.
- [51] KIMURA Takashi, KAMATA Hikaru, NAKAO Setsuo, et al. Preparation of titanium-doped diamond-like carbon films with electrical conductivity using high power pulsed magnetron sputtering system with bipolar pulse voltage source for substrate[J]. IEEE transactions on plasma science, 2016, 44(12): 3083-3090.
- [52] JIANG Xiu-rong, YANG Fu-chi, LEE Jyh-wei, et al. Effect of an optical emission spectrometer feedback-controlled method on the characterizations of nc-TiC/a-C:H coated by high power impulse magnetron sputtering[J]. Diamond and related materials, 2017, 73: 19-24.
- [53] SOUCEK Pavel, DANIEL Josef, HNILICA Jaroslav, et al. Superhard nanocomposite nc-TiC/a-C:H coatings: the effect of HiPIMS on coating microstructure and mechanical properties[J]. Surface & coatings technology, 2017, 311: 257-267.
- [54] SANCHEZ-LOPEZ J C, DOMINGUEZ-MEISTER S, ROJAS T C, et al. Tribological properties of TiC/a-C:H nanocomposite coatings prepared via HiPIMS[J]. Applied surface science, 2018, 440: 458-466.
- [55] MESKINIS S, CIEGIS A, VASILIAUSKAS A, et al. Optical properties of diamond like carbon films containing copper, grown by high power pulsed magnetron sputtering and direct current magnetron sputtering: Structure and composition effects[J]. Thin solid films, 2015, 581: 48-53.
- [56] MESKINIS S, GUDAITIS R, VASILIAUSKAS A, et al. Piezoresistive properties of diamond like carbon films containing copper[J]. Diamond and related materials, 2015, 60: 20-25.
- [57] MESKINIS S, CIEGIS A, VASILIAUSKAS A, et al. Effects of the high power pulsed magnetron sputtering deposition conditions on structure of diamond like carbon: Cu films[J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2016, 16(9): 10133-10142.
- [58] JURKEVICIUTE Ausrine, LAZAUSKAS Algirdas, TAMULEVICIUS Tomas, et al. Structure and density profile of diamond-like carbon films containing copper: Study by X-ray reflectivity, transmission electron microscopy, and spectroscopic ellipsometry[J]. Thin solid films, 2017, 630: 48-58.
- [59] SOLOVYEV A A, OSKOMOV K V, GRENADYOROV A S, et al. Preparation of nickel-containing conductive amorphous carbon films by magnetron sputtering with negative high-voltage pulsed substrate bias[J]. Thin solid films, 2018, 650: 37-43.
- [60] MESKINIS Sarunas, GUDAITIS Rimantas, SLAPIKAS

- Kestutis, et al. Giant negative piezoresistive effect in diamond-like carbon and diamond-like carbon-based nickel nanocomposite films deposited by reactive magnetron sputtering of Ni target[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(18): 15778-15785.
- [61] BOBZIN K, BROGELMANN T, KRUPPE N C, et al. Advanced deposition of hard a-C:Me coatings by HPPMS using, Ne as process gas[J]. Surface & coatings technology, 2017, 332: 242-252.
- [62] CHANG Chi-lung, YANG Fu-chi, CHANG Te-man, et al. Effect of insert mid-frequency pulses on *I-V* characterisation, deposition rates and properties of nc-WC/a-C:H films prepared by superimposed HiPIMS process[J]. Surface & coatings technology, 2018, 350: 977-984.
- [63] WANG Lei, LI Liuhe, KUANG Xiaocong. Effect of substrate bias on microstructure and mechanical properties of WC-DLC coatings deposited by HiPIMS[J]. Surface & coatings technology, 2018, 352: 33-41.
- [64] DING Ji Cheng, DAI Wei, ZHANG Teng Fei, et al. Microstructure and properties of Nb-doped diamond-like carbon films deposited by high power impulse magnetron sputtering[J]. Thin solid films, 2018, 663: 159-167.
- [65] DAI Wei, GAO Xiang, LIU Jingmao, et al. Compositionally modulated multilayer diamond-like carbon coatings with AlTiSi multi-doping by reactive high power impulse magnetron sputtering[J]. Applied surface science, 2017, 425: 855-861.
- [66] DAI Wei, KWON Se-Hun, WANG Qimin, et al. Influence of frequency and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow on growth properties of diamond-like carbon coatings with AlCrSi co-doping deposited using a reactive high power impulse magnetron sputtering[J]. Thin solid films, 2018, 647: 26-32.
- [67] GUO Peng, CHEN Rende, SUN Lili, et al. Bulk-limited electrical behaviors in metal/hydrogenated diamond-like carbon/metal devices[J]. Applied physics letters, 2018, 112(3): 033502.
- [68] LIU Zhichao, ZHEN Congmian, WANG Peiyu, et al. Metal-insulator transition and novel magnetoresistance effects in amorphous carbon films[J]. Carbon, 2019, 148: 512-517.

(上接第 10 页)

- [42] KIM J C, CHEONG S K, NOGUCHI H. Residual stress relaxation and low- and high-cycle fatigue behavior of shot-peened medium-carbon steel[J]. International journal of fatigue, 2013, 56: 114-122.
- [43] ZHOU Z, GILL A S, TELANG A, et al. Experimental and finite element simulation study of thermal relaxation of residual stresses in laser shock peened IN718 SPF superalloy[J]. Experimental mechanics, 2014, 54(9): 1597-1611.
- [44] KULA E, WEISS V. Residual stress and stress relaxation [M]. America: Springer, 1982: 1-17.
- [45] KRUG T, LANG K H, FETT T, et al. Influence of residual stresses and mean load on the fatigue strength of case-hardened notched specimens[J]. Materials science and engineering: A, 2007, 468: 158-163.
- [46] ABDULLAH N N, CORREIA J F, DE JESUS A M, et al. Assessment of fatigue crack growth data available for materials from portuguese bridges based on unigrow model[J]. Procedia engineering, 2011, 10: 971-976.
- [47] PEEKER E, NIEMI E. Fatigue crack propagation model based on a local strain approach[J]. Journal of constructional steel research, 1999, 49(2): 139-155.
- [48] SHEN W, YAN R, LIU E, et al. Fatigue growth behavior for surface crack in welding joints under combined compressive and bending stresses[J]. International journal of fatigue, 2015, 77: 50-63.
- [49] ZHU L, JIA M P. A new approach for the influence of residual stress on fatigue crack propagation[J]. Results in physics, 2017, 7: 2204-2212.
- [50] ZAROOG O S, ALI A, SAHARI B B, et al. Modelling of residual stress relaxation: A review[J]. Pertanika journal of science & technology, 2009, 17(2): 325-336.
- [51] YOU C, ACHINTHA M, SOADY K A, et al. Low cycle fatigue life prediction in shot-peened components of different geometries—part I: Residual stress relaxation[J]. Fatigue & fracture of engineering materials & structures, 2017, 40(5): 761-775.
- [52] LIU J, YUAN H, LIAO R. Prediction of fatigue crack growth and residual stress relaxations in shot-peened material[J]. Materials science & engineering: A, 2010, 527(21/22): 5962-5968.
- [53] BHAMARE S, RAMAKRISHNAN G, MANNAYA S R, et al. Simulation-based optimization of laser shock peening process for improved bending fatigue life of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy[J]. Surface & coatings technology, 2013, 232: 464-474.
- [54] ZHAO J, DONG Y, YE C. Laser shock peening induced residual stresses and the effect on crack propagation behavior[J]. International journal of fatigue, 2017, 100: 407-417.
- [55] POUGET G, REYNOLDS A P. Residual stress and microstructure effects on fatigue crack growth in AA2050 friction stir welds[J]. International journal of fatigue, 2008, 30: 463-472.
- [56] CHAHARDEHI A, BRENNAN F P, STEUWER A. The effect of residual stresses arising from laser shock peening on fatigue crack growth[J]. Engineering fracture mechanics, 2010, 77: 2033-2039.