

文章编号: 1000-324X(2002)04-0771-06

Ti 合金化 DLC 膜的结构和力学性能

江晓红¹, Rogachev A.V.², 陆小华¹, 金元生³

(1. 南京工业大学化工学院, 南京 210009; 2. 白俄罗斯国立交通大学材料系, 戈梅利 246653; 3. 清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 在一台 УВННПА -1 型双激发源等离子弧薄膜沉积装置上制取 Ti 合金化 DLC 膜, 用纳米硬度计、显微硬度计、原子力显微镜以及 X 射线衍射仪和光电子能谱仪等手段对薄膜的力学性能和结构进行了分析和测定. 摩擦磨损试验在一台球-盘滑动磨损试验机上进行. 比较了不同钛合金化程度的 DLC 膜及热处理前后的性能变化. 结果表明, 薄膜的力学性能与 Ti 含量有非单值关系, 但摩擦系数随 Ti 含量增加而升高; 热处理后薄膜显微硬度显著升高的原因是生成了碳化钛硬化相.

关 键 词: DLC 膜; 薄膜沉积; 性能分析

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

复合碳膜具有独特的物理-化学和力学性能, 它已被作为众多研究的对象^[1~5]. 众所周知, 类金刚石薄膜(DLC)中金属成分的引入可导致它的性能显著变化, 例如它的电导率、硬度、光学性质以及杂质的晶粒分散度会成几个数量级的改变^[2,6]. 由电离的原子和粒子团束形成多层膜时, 在相界面发生的化学扩散反应在一定程度上决定了薄膜体系的力学性能. 调节上述反应过程的参数, 是完善特定使用性能薄膜制备工艺的最有效手段.

研究表明, 碳膜的结构和性能在很大程度上与它们的制备条件有关^[1]. 在这方面只有从碳氢化合物等离子体制取的 Nb 和 Zr 合金化碳膜的性质(a-C:H-膜)得到了较充分的研究. 薄膜中氢的存在决定了其结构的独特性质. 脉冲真空弧源产生的碳层和电离产生的合金化金属原子同时沉积得到合金化碳膜, 这种复合膜的制备方法有一定的优越性. 在这种条件下沉积薄膜, 合金化程度可以在很宽的范围内变化, 有效地影响沉积层的结构状态, 而且在一定条件下它还是薄膜形成的化学动力学过程和薄膜性质的影响因素.

本文工作的主要目的是研究由脉冲碳等离子体和离子弧沉积的 Ti 合金化 DLC 膜的结构和力学性能, 以及 Ti 含量多少和沉积条件对薄膜摩擦和磨损特性的影响.

2 实验方法

用一台 УВННПА -1 型直流磁分离及脉冲阴极双激发源等离子弧薄膜沉积装置制

收稿日期: 2001-07-20, 收到修改稿日期: 2001-10-12

基金项目: 教育部国客重点实验室高访基金合作项目; 江苏省博士后基金; 国家杰出青年科学基金(29925616)

作者简介: 江晓红(1967-), 女, 博士后. E-mail: janna@njuct.edu.cn

取 Ti 合金化 DLC 膜. 设备由以下几个主要部分构成: 等离子体磁分离真空电弧蒸发器、碳等离子体脉冲阴极弧发生器、离子溅射源、真空室和电源工作台. 图 1 是该装置的原理图.

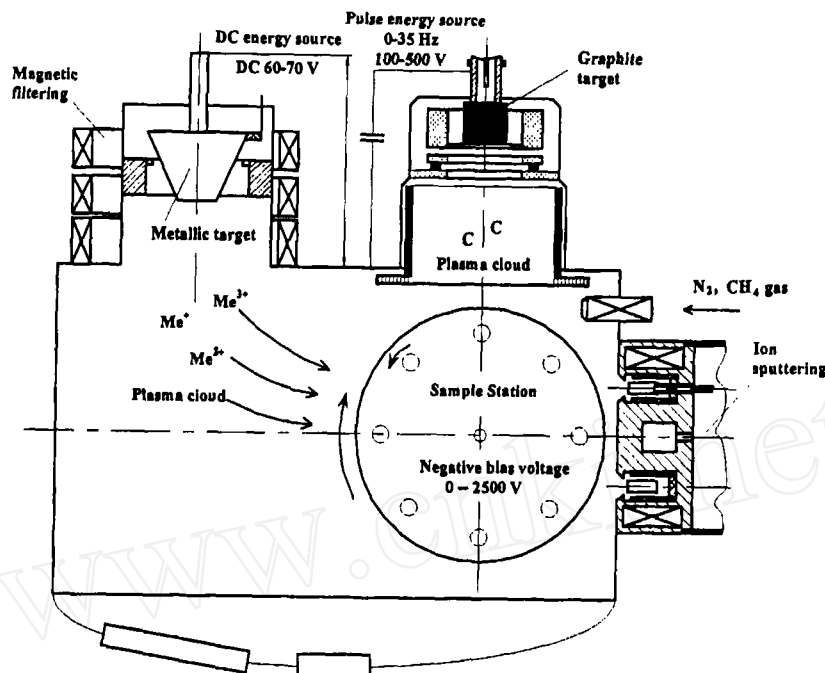


图 1 YBNIPA-1 型双激发源等离子弧薄膜沉积装置原理图

Fig. 1 Schematic diagram of YBNIPA-1 deposition device by dual-excitation energy source

沉积碳膜的电压 300V, 调节阴极脉冲频率而保持 Ti 沉积速率恒定, 可以改变复合膜中 Ti 的含量. Ti 合金化 DLC 膜厚度为 $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$. 沉积薄膜的基体材料为单晶硅和玻璃陶瓷.

薄膜硬度的表观值及沿厚度分布用 CSEM Instruments SA 型纳米硬度计和 ПМТ-3 型显微硬度计测定. 摩擦磨损试验在一台球-盘滑动磨损试验机上进行. 最大接触压力 600MPa, 滑动速度 0.1m/s, 试验循环数 12000 次. 试验薄膜沉积在盘试样表面, 对磨样品为 GCr15 钢球.

在 ДРОН-3 М型衍射仪上进行薄膜的 X 射线结构分析, 所用单色光波长 $\lambda=1.54\text{\AA}$, 光源为铜阳极 X 射线管. 薄膜的化学构成用 PH15300 ESCA/610 SAM 型光电子能谱仪测定.

用 НАНОТОП-2 型原子力显微镜依照相对比度研究薄膜的表面形貌.

3 结果和讨论

用脉冲碳等离子体和 Ti 离子弧沉积的 Ti 合金化 DLC 膜力学特性的研究结果列在表 1 中, 图 2 所示为用 ПМТ-3 型显微硬度计测定的载荷对 Ti 合金化 DLC 膜硬度值的影响.

分析实验结果可知, 在所研究的沉积规范和合金化程度的条件下, 可以制备出硬度, 特别是表面硬度足够高, 沿厚度非均一性的 Ti 合金化 DLC 膜.

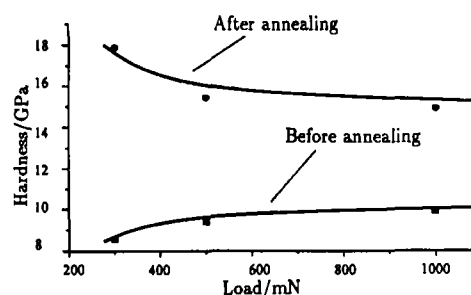
表 1 Ti 合金化 DLC 膜的维氏硬度 H_V , 硬度 H 和弹性模量 E Table 1 Vickers hardness H_V , hardness H and elastic modulus E of Ti alloyed DLC films

Specimen No.	Substrate material	Ti content /vol%	Film thickness / μm	Mechanical property		
				H_V	H/GPa	E/GPa
1	Silica	9	0.40 ^a	1792.2	19.34	140.20
2	Silica	9	0.40 ^b	1170.4	12.63	147.30
3	Silica	9	0.40	1724.2	18.60	182.60
4	Silica	0	0.82	3301.7	35.70	329.70
5	Silica	0	2.30	3667.0	39.60	291.20
6	Silica	0	1.23	3739.3	40.40	301.30
7	Glassy ceramic	50	0.17	2051.5	21.60	223.00
8	Glassy ceramic	30	0.52	1596.0	17.10	178.80
9	Glassy ceramic	15	0.49	1255.2	13.60	145.80
10	Glassy ceramic	11	0.70	888.0	9.59	112.70
11	Glassy ceramic	9	0.90	1302.6	14.00	149.70
12	Glassy ceramic	0	0.19	3089.4	33.30	230.30

a: 900°C annealing, nitrogen ion sputtering; b: Nitrogen ion sputtering

本研究的结果与文献 [7] 给出的数据一致, 表明在薄膜表面有较高含量的石墨相. 薄膜硬度和弹性模量与 Ti 含量有非单值关系 (如表 1 所示). 当 Ti 体积含量增加到 9%~11% 时, 薄膜硬度急剧降低. 显而易见, 这是由于 Ti 原子的屏蔽作用和 Ti-C 分子间的相互作用使得硬碳粒子扩散生长困难, 粒度减小所致. 随着 Ti 含量的进一步增加, 薄膜硬度值升高, 这是沉积碳相的工艺特点造成的. 因为 Ti 含量高的薄膜是在低频脉冲条件下沉积的, 在它生长过程中受热不高, 所以能形成 sp^3 原子杂化轨道含量高并由此产生高硬度粒子的碳层 [8].

研究表明, 在膜厚 0.2~3.0 μm 范围内, 膜厚和基体材料性质对薄膜硬度均无显著的影响. 当碳膜的厚度改变 3 倍时, 它的硬度和弹性模量大约改变 10%, 这可能是沉积过程中热

图 2 载荷对 Ti 合金化 DLC 膜硬度的影响 (膜厚 0.52 μm , Ti 含量 30vol%)Fig. 2 Effect of load on hardness of Ti alloyed DLC film (thickness 0.52 μm , Ti content 30vol%)

状态的差异造成的.

薄膜中 Ti 含量的多少直接影响其摩擦学特性. Ti 含量少的合金化 DLC 膜具有足够低的摩擦系数 ($f=0.08\sim0.12$). 当 Ti 含量高于 10% 时, 摩擦系数明显增大, Ti 含量为 50% 时, 摩擦系数高达 $0.9\sim1.4$. 值得注意的是, 在摩擦过程中随载荷和滑行速度增加薄膜的摩擦系数降低, 抗磨性提高.

热处理规范对合金化碳膜的力学性能有复杂的影响. 加热非合金化碳膜照例会引起其石墨化, 导致硬度降低. Ti 合金化的碳膜在真空中加热超过 850°C , 其硬度显著升高, 弹性模量略有降低 (如表 1 中样品 1 和 2 所示). 如果对此类薄膜轻度加热, 例如用氮离子作用其表面, 它的硬度会降低, 这是碳层化学均质性的表现.

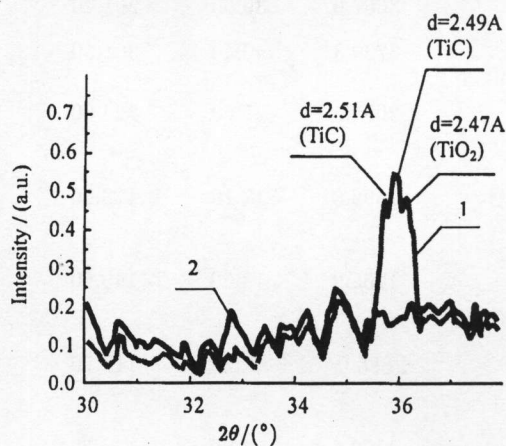


图 3 样品 1 和 2 的 X 射线衍射图谱
Fig. 3 XRD pattern of specimen 1 and 2
(1) After annealing; (2) Before annealing

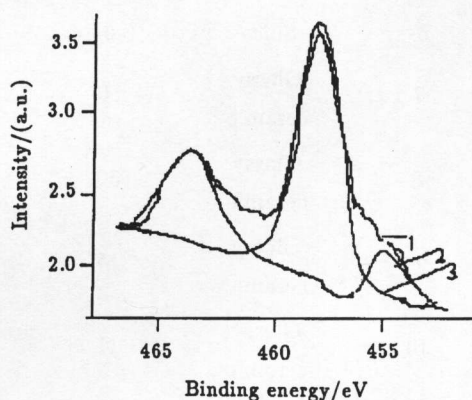


图 4 样品 1 的 XPS Ti2p
Fig. 4 Ti2p XPS of specimen 1
2. TiC; 3. TiO₂

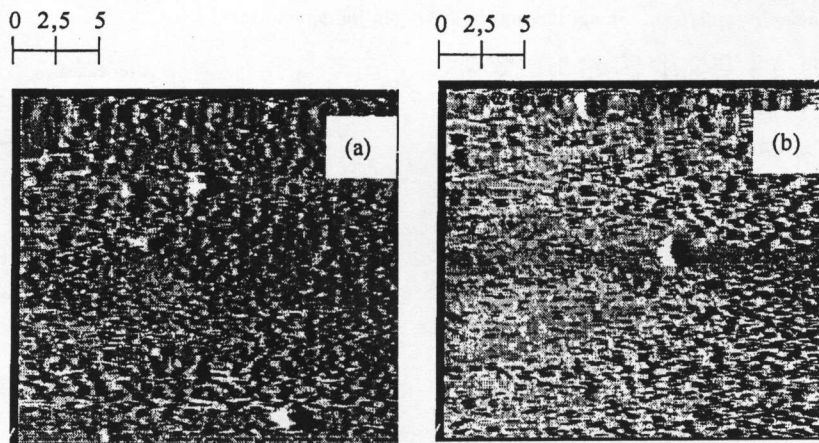


图 5 玻璃陶瓷基体上 Ti 合金化 DLC 膜表面相对比度的 AFM 像
Fig. 5 AFM image by phase contrast of Ti alloyed DLC film on glassy ceramic substrate
(a) Before annealing; (b) After 900°C annealing

因为 Ti 属于易形成碳化物的金属, 合金化碳膜热处理后显微硬度显著升高可以解释为加热时发生的扩散和化学过程导致生成了含 Ti 的金属碳化物. 碳化钛的硬度为 $25\sim32\text{GPa}$,

是薄膜中的硬化相, 从而提高了薄膜的整体硬度. 薄膜退火后的显微硬度在 15~21GPa 范围内, 这是此类复合薄膜体系的特征. X 射线衍射和光电子能谱分析证实了薄膜中含 Ti 碳化物的形成. 图 3 所示为表 1 中样品 1 和 2 的 X 射线衍射曲线. 比较两条曲线发现, 薄膜热处理后 (无论是沉积在玻璃陶瓷还是硅片基体上) 的 X 射线衍射曲线, 在入射角 $2\theta = 35.7 \sim 36.50^\circ$ 范围内有新峰存在. 计算结果表明这些新峰对应不同的 Ti 化合物, 即碳化钛和氧化钛. 复合薄膜中 Ti 化合物的形成同样可以从 X 光电子能谱数据中得出. 图 4 给出了样品 1 Ti2p 的 XPS 谱. 分析表明, 合金化薄膜中 Ti2p 的 XPS 谱是 Ti 的碳化物 ($\text{Ti}2p_{3/2} 454.8\text{eV}$) 和氧化物 ($\text{Ti}2p_{3/2} 458.3\text{eV}$) 叠加形成的.

有关合金化 DLC 膜在热处理时发生的力学过程的重要结论可以根据原子力显微镜的分析结果得到. 图 5 所示为玻璃陶瓷基体上合金化 DLC 膜表面相对比度的原子力显微镜像.

显然, 薄膜加热到 900°C 导致由微小 Ti 粒子构成的低硬度和低密度区尺寸减小 (图 5 中深色区). 据此可知, 热处理后的 Ti 合金化 DLC 膜硬度明显升高的原因是微小相内的 Ti 发生了扩散过程, 并形成了碳化物相.

4 结论

Ti 合金化 DLC 膜的力学性能与 Ti 含量和热处理规范有关. DLC 膜具有足够高的硬度, 但是当 Ti 的体积含量达到 9%~11% 时硬度急剧降低. 随着 Ti 含量的升高硬度和摩擦系数上升, 其主要原因是 Ti 含量高的 DLC 膜在低频脉冲条件下沉积, 能形成 sp^3 原子杂化轨道含量高的薄膜. 热处理温度超过 850°C 时合金化 DLC 膜的硬度显著升高的原因则是 Ti 的扩散过程导致薄膜中形成了碳化钛硬化相.

参考文献

- [1] Grill A. *Surface and Coatings Technology*, 1997, **94-95**: 507-513.
- [2] Бакаков А. В., Коншина Е. А. Оптико-механическая промышленность, 1982, **9**: 52-59.
- [3] 匡同春, 刘正义, 代明江. (KUANG Tong-Chun, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (5): 703-709.
- [4] 居建华, 吴汶海, 许俊芬, 等. 功能材料与器件学报, 1998, **4** (3): 213-216.
- [5] 左敦稳, 朱纪军, 王 珉. 航空学报, 1999, **20** (2): 144-147.
- [6] Voevodin A A, Schneider J M, Rebhol C, *et al*. *Tribology international*, 1996, **29** (7): 559-570.
- [7] LIU Zhi Hui, ZHAO Jun Fu, McLaughlin Jim. *Diamond Relat. Mater*, 1999, **8**: 56-63.
- [8] Станишевский А. В. Структура пленок углерода, осажденных из плазмы импульсного катодно-дугового разряда в вакууме. Автореферат канд. Дис. Мн. ИФТТ ПНАНБ, 1996. 17.

Structure and Mechanical Properties of Ti Alloyed DLC Films

JIANG Xiao-Hong¹, Rogachev A. V.², LU Xiao-Hua¹, JIN Yuan-Sheng³

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Belarusian State University of Transport, Gomel 246653, Belarus; 3. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Ti alloyed DLC films were prepared with a У В Н И П А -1 deposition device by dual-excitation energy source. The mechanical properties and structures of the films were measured and analyzed by Nanoindenter, Microhardness Tester, Atomic Force Microscope, as well as X-ray diffraction and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Tribological tests were carried out on a ball-disk friction and wear tester. The performance change of DLC films with different Ti alloying was investigated in view of heat treatment. The results show that the mechanical properties of the films are not monotonous with Ti contents, and the friction coefficient increases with Ti content; the obvious microhardness increase results from the formation of hardened TiC phase.

Key words DLC film; thin film deposition; performance analysis