

# 乙炔气体流量对纳米 TiC 类金刚石复合膜的 化学结构及力学性能影响<sup>\*</sup>

马国佳<sup>1)†</sup> 刘喜亮<sup>2)</sup> 张华芳<sup>1)</sup> 武洪臣<sup>1)</sup> 彭丽平<sup>1)</sup> 蒋艳莉<sup>1)</sup>

1) 北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

2) 哈尔滨工程大学机电工程学院, 哈尔滨 150001)

(2006 年 1 月 12 日收到, 2006 年 9 月 25 日收到修改稿)

采用离子注入与反应磁控溅射相结合的方法在钛合金及硅片基体表面上制备了纳米 TiC 类金刚石(DLC)复合膜. 通过纳米压痕技术检测了薄膜的纳米硬度, 显微划痕试验评估了薄膜的结合力. 通过 X 射线光电子能谱及 X 射线衍射表征了薄膜的化学结构. 结果表明, 通过改变 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量, 可以达到控制薄膜中钛原子含量的目的, 合适的 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量可以在 DLC 膜中形成较多的纳米 TiC 晶粒, 形成 DLC 包覆 TiC 晶粒的复合结构, 使 DLC 膜力学性能得到明显提高. 另外, 划痕试验表明渗钛、先注入后沉积工艺都使薄膜的结合力得到了较大提高.

关键词: 纳米 TiC 类金刚石复合膜, 类金刚石膜, 力学性能

PACC: 6855, 8115C, 8115H, 5275R

## 1. 引 言

类金刚石(DLC)膜可分为氢化非晶碳(a-C:H)膜和无氢非晶碳(a-C)膜. a-C:H 膜具有优异的耐磨性、低摩擦系数, 这主要是氢提高了薄膜的润滑性, 但氢的存在却降低了膜的表面硬度, 而 a-C 膜的硬度比较高, 但应力比较大. 在相对较软的钛合金基体上制备 DLC 膜, 其内压应力会随着膜厚的增加而增大, 使膜基结合力相对较差. 软基材局部加载下的弹性变形能会引起膜较大的应变, 从而导致膜破裂、剥落.

含氢和不含氢的 DLC 膜都是亚稳态的材料, 热稳定性很差<sup>[1]</sup>, 通过热激发或光子、离子的能量辐射, 它们的结构将向类石墨化方向转变, 在超过 400—500℃ 的高温下, DLC 膜便会逐渐石墨化直至失效.

DLC 硬质膜不但能有效改善机械工具、航空航天精密部件的摩擦性能和耐磨性能, 而且在其他众多领域也存在广阔的应用前景<sup>[2-3]</sup>, 但是 DLC 膜的缺点却限制了它在一些苛刻环境下的应用, 例如在

高速加工工业中的加工工具、宇航工业中高速旋转陀螺仪、密封圈等部件上的应用. 因此, 近些年来在 DLC 膜中掺杂 Ti, Si 等元素<sup>[4-5]</sup>, 提高其硬度、热稳定性、缓解内应力等方面的研究已成为一个热点. 这正好符合未来保护膜发展的目标——制备具有综合性能(高硬度、高耐磨性、良好摩擦性能和高温稳定性)的膜层.

## 2. 实验方法

实验所用装置为电子回旋共振(ECR)全方位离子注入及沉积装置(图 1), 主真空室为圆柱形腔体, 两个 ECR 谐振腔相对地安置在主真空室的两侧. 微波系统是由频率为 2.45 GHz 的微波发生器、环形器、双向耦合器、三销钉调配器以及波导管所组成. 通过计算和实验得出, 当线圈电流为 64 A(磁镜场, 双微波源放电), 微波功率为 300 W 时等离子放电明亮且比较稳定. 因此, 本实验采用磁场线圈电流为 64 A、微波功率为 300 W 这两个数值, 其他参数如表 1 所列.

本实验通过将离子注入、磁控溅射、化学气相沉

<sup>\*</sup> 国防科技重点实验室基金(批准号 51461070905ZS5003)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: lemintree7678@163.com

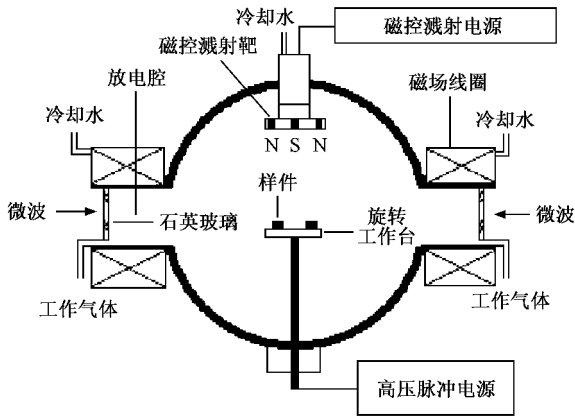


图 1 实验装置示意图

表 1 制备纳米 TiC DLC 膜的实验参数

	注入	沉积
Ar 气流量/ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	6	5
偏压/V	-10000	-100
脉冲宽度/ $\mu\text{s}$	5	
脉冲频率/Hz	300	
时间/min	15	50

积三种技术相结合,采用先注入后沉积工艺来制备纳米 TiC DLC 复合膜.将 Ar 和  $\text{C}_2\text{H}_2$  作为工作气体,利用微波 ECR 放电产生 Ar 等离子体,并在磁控溅射靶上加偏压,从而溅射出 Ti 离子,再通过  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体放电产生 C 离子.实验是在抛光后的 Ti6Al4V 及 SX(100)基体上制备的薄膜.基片在放入真空室前首先用超声波清洗,然后用丙酮、酒精擦洗表面,最后放入真空室用大流量 Ar 离子溅射清洗.基片在清洗后,便开始进行注入工艺.先在基体上注入 Ti 离子(10 min),然后通入  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体至所需流量,进行 5 min 的 Ti, C 离子注入(其他参数见表 1),从而形成过渡层,过渡层厚度在 50—80 nm 左右.

纳米压痕检测采用美国 MTS 公司生产的 Nano Indenter-XP 系统(应用了连续刚度技术).化学结构通过英国 VG 公司生产的 MK II 型 X 射线光电子能谱(XPS)(X 射线源  $\text{AlK}\alpha = 1486.6 \text{ eV}$ ,先用 Ar 离子在 2 kV 下轰击 2 min 以清洁表面)及日本理学 D/max-RB X 射线衍射(XRD)表征(测量模式为连续扫描,扫描速度为  $6^\circ/\text{min}$ ,管电压为 40 kV,管电流为 120 mA).结合力测试则采用中国科学院兰州化学物理研究所生产的显微划痕仪(摩擦力传感器).

### 3. 结果及分析

XPS 分析证明了薄膜中含有 Ti, C, O 元素<sup>[6, 7]</sup>,并且通过改变  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体流量可以达到改变薄膜中 Ti 和 C 元素原子含量的目的.图 2 是不同  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体流量下的  $\text{C}1\text{s}$  XPS 图, $\text{C}1\text{s}$  在 TiC 中的结合能为 281.8 eV 左右,在 a-C:H 膜中的结合能为 285 eV 左右( $\text{sp}^2$  为 284.3 eV,  $\text{sp}^3$  为 285.2 eV),从图 2 可以看到明显的  $\text{C}1\text{s}$ (TiC)峰、 $\text{C}1\text{s}$ (a-C:H)峰,随着  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体流量的增加, $\text{C}1\text{s}$ (TiC)峰在逐渐变弱,两峰峰位逐渐向右侧漂移,并在流量超过  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  时消失. $\text{C}1\text{s}$ (a-C:H)峰介于 284.3 与 285.2 eV 之间,证实了此薄膜为 DLC 膜.通过对  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体流量  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  样品  $\text{C}1\text{s}$  进行高斯分峰,估算面积比得出  $\text{sp}^3$  键含量为 35% 左右, TiC 含量为 20.5%.

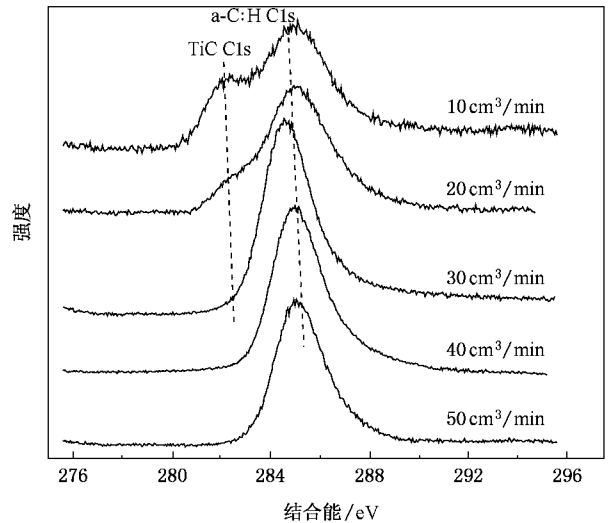
图 2 不同  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体流量下  $\text{C}1\text{s}$  的 XPS

图 3 为不同  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体流量下  $\text{Ti}2\text{p}$  的 XPS 图,金属 Ti 的结合能在 454 eV 左右, TiC 中  $\text{Ti}2\text{p}$  可以分解为结合能 455 eV 左右的  $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$  和结合能 460 eV 左右的  $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$  两个峰.从图 3 可以看到,  $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$  和  $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$  两个峰在逐渐减小,同时峰位在逐渐向高结合能方向移动,逐渐偏离金属 Ti 结合能位置.在  $\text{C}_2\text{H}_2$  流量为 30 和  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$  时  $\text{Ti}2\text{p}$  两个峰逐渐弱化,在  $\text{C}_2\text{H}_2$  流量为  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  时消失,但是此时薄膜中仍含有一定量的 TiC 相,这从 XRD 谱中可以得到证实.

图 4 为不同  $\text{C}_2\text{H}_2$  流量下 Ti 元素原子含量的变

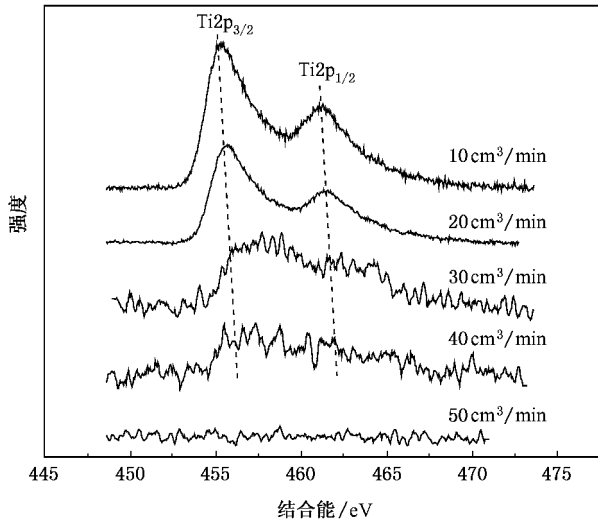


图3 不同  $C_2H_2$  气体流量下  $Ti2p$  的 XPS

化图.  $Ti$  元素的原子含量是通过 XPS 中各峰强度与各元素灵敏度因子比计算得到的.  $Ti$  和  $C$  的原子含量  $C_a$  ( $a = Ti, C$ ) 计算公式如下:

$$C_a = \frac{I_1/\alpha_1}{\sum(I_1/\alpha_1 + I_2/\alpha_2 + \dots)}, \quad (1)$$

式中  $I$  为峰的强度,  $\alpha$  为元素灵敏度因子 ( $C1s$  灵敏度因子为 0.28,  $Ti2p$  灵敏度因子为 1.37,  $O1s$  灵敏度因子为 0.711). 从图 4 可以看到,  $Ti$  原子含量是随着  $C_2H_2$  气体流量的增加而减小的. 当  $C_2H_2$  气体流量为 10, 20  $cm^3/min$  时杂质比例较大, 主要是  $O$  元素, 从 XPS 全谱和 XRD 谱中可以得到,  $O$  以  $TiO$  的形式存在于富  $Ti$  的环境中. 另外, 从图 4 的曲线也可以证实, 通过调节  $C_2H_2$  气体流量能够达到控制薄膜中  $Ti$  原子含量的目的.

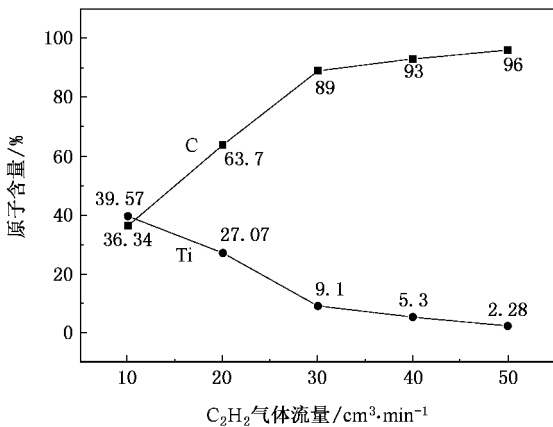


图4 不同  $C_2H_2$  气体流量对  $Ti$  原子含量的影响

图 5 是  $C_2H_2$  气体流量为 20  $cm^3/min$  时样品的 XRD 谱. 由于基体材料为  $Si$ , 因此存在  $Si(200)$  峰, 这个峰在所有样品 XRD 谱中都存在. 在  $Si(200)$  峰后, 存在一个展宽峰, 结合 XPS 图谱可以认为此峰包括  $Ti(100)$  峰, 另外还应包括  $TiC(111)$  和  $TiO(111)$  峰.  $TiC(111)$  峰与  $TiO(111)$  峰的晶面间距  $d$  值相差不大, 很难分清, 且此峰又较宽, 同时考虑 XPS 中  $O$  原子的含量在 9.23% 左右, 因此应该含有一定量  $TiO$ , 但含量不可能很多. 另外, 在  $2\theta$  为  $42^\circ$  和  $61^\circ$  附近还存在  $TiC(200)$  和  $TiC(220)$  峰. 从 XRD 谱中可以看出, 薄膜中主要存在  $TiC$  相以及一定量的  $TiO$  相和少量的金属  $Ti$ . 金属  $Ti$  的存在说明  $Ti$  与  $C$  的反应不完全, 可能的原因有两个. 一是  $C_2H_2$  气体提供的  $C$  元素不足; 二是基体的偏压、温度不够高, 不能满足反应所需能量.

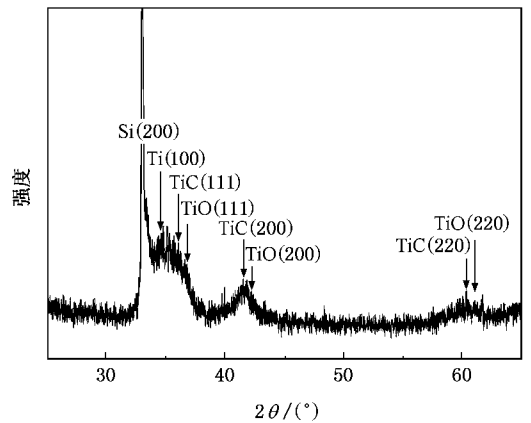


图5  $C_2H_2$  气体流量为 20  $cm^3/min$  时的 XRD 谱

通过谢乐 (Scherrer) 方程计算  $TiC$  晶粒尺寸  $D$  的公式如下:

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\omega \times \cos\theta}, \quad (2)$$

式中  $\lambda$  为入射光波长,  $\omega$  为谱峰半高宽,  $\theta$  为 Bragg 衍射角. 图 6 为不同  $C_2H_2$  流量下  $TiC$  晶粒尺寸变化图. 从图 6 可以看出,  $TiC$  晶粒尺寸都在 10 nm 以下, 随着气体流量的增加先减小后增大再减小. 这与纳米硬度趋势一致 (图 7), 说明此种薄膜形成了纳米复合结构——以无定形  $C$  为晶界包覆  $TiC$  晶粒的结构, 由于晶界的增多而使薄膜的硬度随着晶粒尺寸减小而增加<sup>[8]</sup>. 当  $C_2H_2$  气体流量为 20  $cm^3/min$  时,  $TiC$  晶粒尺寸达到 3 nm 左右, 硬度达到最大值 (27.5 GPa). 图 8 为此样品的纳米压痕载荷与位移曲线<sup>[9]</sup>, 试验中每个样品取 5 个点, 因此有 5 条曲线. 从图 8

可以看到,载荷曲线随压痕深度的增加而快速上升,在 100 nm 时达到最大值(27.5 GPa),随后高硬度保持到 600 nm 后开始逐渐减小,逼近基体(钛合金)硬度 5 GPa.

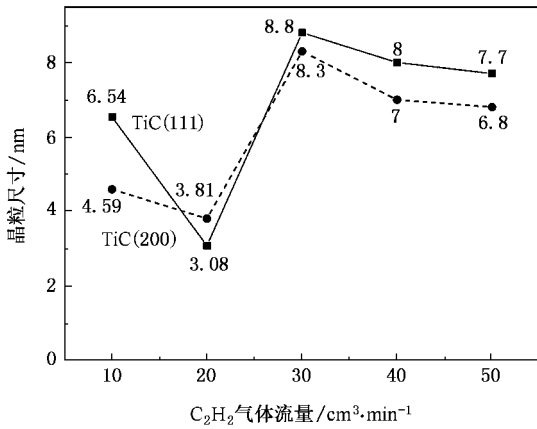


图 6 纳米 TiC DLC 复合膜中 TiC 晶粒尺寸随 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量的变化

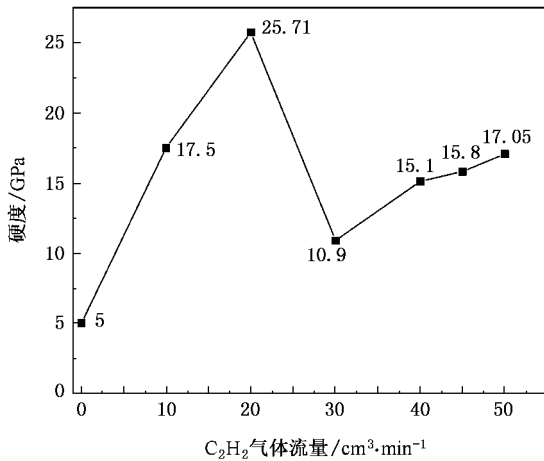


图 7 纳米 TiC DLC 复合膜的纳米硬度随 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量的变化

图 9 为划痕实验曲线,横坐标为载荷、纵坐标为摩擦力传感器收集到的强度信号,当划痕曲线由平稳变化突然上升时说明薄膜已经从基体脱落,此时所对应的载荷即为临界载荷.从图 9 可以看出:没有经过离子注入的样品其曲线在载荷为 7 N 左右便发生了突变,没有掺 Ti 的样品其曲线在载荷为 14 N 左右发生突变.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量为 40 cm<sup>3</sup>/min 时其临界载荷为 33 N,当气体流量为 20 cm<sup>3</sup>/min 时样品的曲线在 25 N 时有些波动,但是曲线没有快速上升,而是缓慢平稳上升.通过显微镜观察此时薄膜没有脱落,说明此样品的临界载荷应超过 50 N.从样品

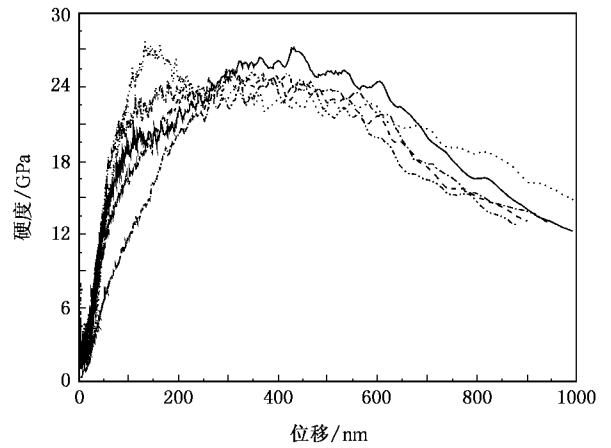


图 8 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量为 20 cm<sup>3</sup>/min 时的纳米硬度曲线

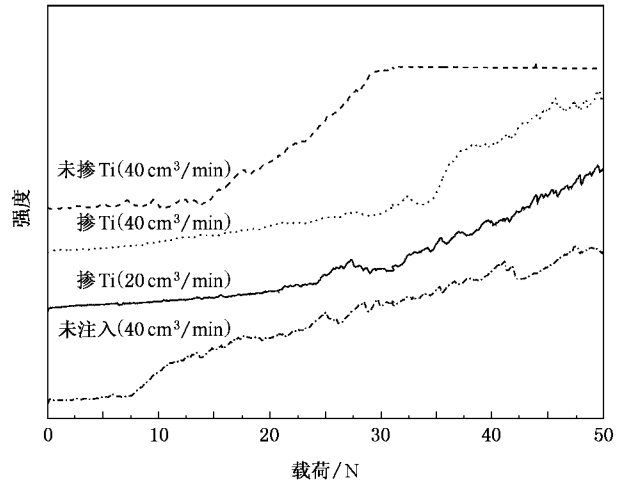


图 9 纳米 TiC DLC 复合膜的划痕曲线

的曲线可以得出,掺 Ti 和离子注入能明显提高薄膜结合力,另外也说明 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量的增大会使薄膜变脆,结合力下降.

## 4. 结 论

- 1) 通过合理的工艺参数可以制备出性能优越的纳米 TiC DLC 复合膜.
- 2) 通过调整 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量可以控制 Ti 元素原子含量和 TiC 晶粒尺寸,从而控制薄膜性能.
- 3) 掺 Ti 有助于薄膜硬度与结合力的提高,薄膜硬度的提高主要与薄膜中含有 TiC 晶粒有关.
- 4) 离子注入工艺形成的过渡层,可以有效提高薄膜的结合力.

- [ 1 ] Yang W J , Choa Y H , Shim K B *et al* 2003 *Thin Solid Films* **434** 49
- [ 2 ] Liang F , Yan X J 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1095 ( in Chinese ) [ 梁风、严学军 1999 物理学报 **48** 1095 ]
- [ 3 ] Chen G H , Lu Y H , Ma G B 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 661 ( in Chinese ) [ 陈光华、卢阳华、马国斌 1996 物理学报 **45** 661 ]
- [ 4 ] Meng W J , Meletis E I 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2840
- [ 5 ] Zehnder T , Patscheider J 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133** 138
- [ 6 ] Mei X X , Xu J , Ma T C *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1875 ( in Chinese ) [ 梅显秀、徐军、马腾才等 2002 物理学报 **51** 1875 ]
- [ 7 ] Li L H , Zhang H Q , Cui X M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1549 ( in Chinese ) [ 李刘合、张海泉、崔旭明等 2001 物理学报 **50** 1549 ]
- [ 8 ] Veprek S , Jilek M 2002 *Pure Appl. Chem.* **74** 475
- [ 9 ] Zhang T H , Huan Y 2004 *Tribology Lett.* **17** 911

## Influences of acetylene gas flow rate on mechanical properties and chemical structure of nanocomposite TiC diamond-like carbon films<sup>\*</sup>

Ma Guo-Jia<sup>1)†</sup> Liu Xi-Liang<sup>2)</sup> Zhang Hua-Fang<sup>1)</sup> Wu Hong-Chen<sup>1)</sup> Peng Li-Ping<sup>1)</sup> Jiang Yan-Li<sup>1)</sup>

<sup>1</sup> *Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute , Beijing 100024 , China*

<sup>2</sup> *School of Electromechanical Engineering , Harbin Engineering University , Harbin 150001 , China*

( Received 12 January 2006 ; revised manuscript received 25 September 2006 )

### Abstract

Nanocomposite TiC diamond-like carbon (DLC) films were prepared on silicon (100) wafer and Ti alloy samples by reactive magnetron sputtering combining with plasma source ion implantation. The hardness of the films was evaluated using nanoindentation. Micro-nick was employed to investigate the critical loading of the films. X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction were used to analyze the chemical structure of the DLC films containing Ti. The results showed that changing acetylene gas flow rate could control Ti concentration in the films. Many nanometer TiC crystalline grains and nanocomposite TiC/DLC structure were formed by choosing proper C and Ti ratio, and the mechanical properties of the films were distinctly improved. In addition, ion implantation formed the transition layer which enhanced the adherence of the films.

**Keywords :** nanocomposite TiC diamond-like carbon film , diamond-like carbon film , mechanical properties

**PACC :** 6855 , 8115C , 8115H , 5275R

<sup>\*</sup> Project supported by the Key Laboratory Foundation of National Defence Science and Technology of China ( Grand No. 51461070905ZS5003 ).

<sup>†</sup> E-mail : lemontree7678@163.com