

## Ti/Ti-类金刚石多层膜的制备与表征\*

黄江涛<sup>1)</sup> 谷坤明<sup>1)</sup> 毛斐<sup>1)</sup> 虞烈<sup>2)</sup> 汤皎宁<sup>1)†</sup>

1) (深圳大学材料学院, 深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳 518060)

2) (西安交通大学机械工程学院, 西安 710049)

(2011年8月29日收到; 2011年9月14日收到修改稿)

采用电子回旋共振-化学气相沉积结合中频磁控溅射的真空镀膜技术, 以 99.99%Ti 为靶材, 乙炔为碳源制备了 Ti/Ti-类金刚石 (DLC) 多层膜. 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱仪对 Ti/Ti-DLC 多层膜进行了相结构、组织、成分及形态分析. 采用显微硬度仪、摩擦磨损仪、表面粗糙度仪对 Ti/Ti-DLC 多层膜进行了力学性能考察. 结果表明: Ti/Ti-DLC 多层膜中主要含有 TiC 晶相; Ti 层和 Ti-DLC 层中未出现柱状晶体生长模式, 分层中均以岛状模式生长; 当调制周期  $\Lambda \leq 50$  nm 时, 分层结构变模糊; 调制周期  $\Lambda$  对 Ti/Ti-DLC 多层膜的复合硬度、摩擦系数、表面形貌、表面粗糙度都有影响, 当调制周期  $\Lambda$  较小时表现出纳米增硬效应, 表面出现大颗粒, 表面粗糙度和摩擦系数均变大.

**关键词:** Ti/Ti-类金刚石多层膜, 电子回旋共振 - 化学气相沉积, 调制周期

**PACS:** 81.15.-z, 81.15.Gh, 81.15.Cd

## 1 引言

多层膜是由多种材料交替沉积形成或结构交替变化的薄膜, 相邻两层的厚度之和称为调制周期  $\Lambda$ . 通常按调制周期厚度可分为纳米多层膜 ( $\Lambda \leq 100$  nm) 和非纳米多层膜 ( $\Lambda > 100$  nm), 从材料组合上可分为金属/金属、陶瓷/陶瓷、金属/陶瓷, 从晶体结构上可分为非晶、单晶或多晶, 结构上种类繁多. 由于多层膜特殊的组成和结构设计, 造成它具有复杂的表面和界面特性. 与单层膜相比, 纳米多层薄膜具有独特的纳米多层效应, 表现出优异的力学稳定性能、高温结构稳定性能和化学稳定性能, 在光学、电学、磁学、力学等方面表现出特殊的性质, 在材料研究领域越来越受到人们的重视 [1-5].

类金刚石 (DLC) 膜是指含有大量  $sp^3$  键亚稳态的非晶碳膜, 通过调节  $sp^2$  键与  $sp^3$  键比例可以有效地控制该膜的力学性能、电学性能、光学性能、化学稳定性能等, 在机械加工和构件防护、电声、微电子、光学器件、医学防护等领域越来越

受到人们的重视 [6-8]. 但是由于 DLC 特殊的制备工艺, 基体与膜之间往往会产生严重的内应力, 从而造成膜基结合力下降, 甚至导致膜层脱落, 严重影响 DLC 膜的性能. 到目前为止, 人们通过金属掺杂、多层膜结构设计等方法来减少 DLC 膜的内应力, 试图提高 DLC 膜的结合力、硬度和耐磨性等. 例如采用等离子体注入离子沉积 (PIID)、磁控溅射等技术成功制备出金属/DLC 多层膜, 如 Mo/DLC 系列 [9]、W/DLC 系列 [10]、Al/DLC 系列、Ti/DLC 系列 [11]、Cr/DLC 系列 [12], 通过多层结构设计, 膜的硬度比纯 DLC 膜有所降低, 膜与基体的结合力得到明显改善 [13-15]. 文献 [1] 指出, 对于 Ti/DLC 和 W/DLC 纳米多层膜, 不同调制周期的薄膜, 其显微硬度和摩擦性能有很大差别. Delplancke-Ogletree 等 [16] 采用过滤阴极真空电弧法制备出 DLC/TiC<sub>x</sub> 和 DLC/WC<sub>x</sub> 系列多层膜, 相对于单层膜, DLC 层之间的 TiC<sub>x</sub> 层和 WC<sub>x</sub> 层有效地减少了内应力, 提高了膜层的摩擦磨损性能. 文献 [17] 指出, 通过交替沉积金属碳化物、DLC 多层膜, 膜材料的显微硬度较高、摩擦系数低、附着力好, 可以有效地应用

\* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2007AA050501)、广东省科技计划 (批准号: 2009B010900035) 和深圳市科技计划 (批准号: JC200903130309A) 资助的课题.

† E-mail: tjn@szu.edu.cn

在机械防护领域. Rao 等<sup>[18]</sup>指出, DLC/TiB<sub>2</sub> 膜层中的碳含量对膜层的硬度和摩擦磨损性能有重要影响.

本文采用电子回旋共振 - 化学气相沉积 (ECR-CVD) 结合中频磁控溅射的真空镀膜方法, 选取高纯 Ti 靶作为靶材, 以 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 作为碳源制备 Ti/Ti-DLC 多层膜, 通过对膜层组成、结构、性能的分析, 为今后获得高性能多层膜提供实验基础.

## 2 实验方法

采用 ECR-CVD 结合中频磁控溅射的真空镀膜方法, 在单晶 Si (111) 和载玻片上沉积了总厚度约为 600—700 nm 的 Ti/Ti-DLC 多层膜. 以 Ar, H<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 作为工作气体, 其中 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 作为 DLC 膜的

碳源, 在 Ar<sup>+</sup>, H 等离子体刻蚀作用下, 经过一系列复杂的物理和化学过程最终在基片上形成非晶态碳膜. Ti 靶中频磁控溅射提供 Ti 元素. 图 1 是西南核物理研究院制造的 ECR-650 复合镀膜设备示意图. 该装置配有两对中频靶、两个离子源、一个环形靶, 本实验采用一个微波等离子源和一对中频靶, 用 99.99% 的高纯氩作保护气体. 基片分别用三氯乙烯、丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗 15 min, 用氮气吹干放入真空腔中的靶台上备用. 沉积前预抽真空至  $1 \times 10^{-2}$  Pa, 打开腔体 (200 °C) 烘烤和靶台 (200 °C) 烘烤, 基片预热 30 min. 继续抽真空至本底  $3 \times 10^{-3}$  Pa, 腔体温度控制在 100 °C, 靶台温度控制在 200 °C, 通入高纯氩气, 用微波离子源对基片进行等离子体轰击清洗 15 min, 使基片露出新鲜表面, 以利于薄膜沉积. Ti/Ti-DLC 多层膜样品参数和沉积工艺参数见表 1 和表 2.

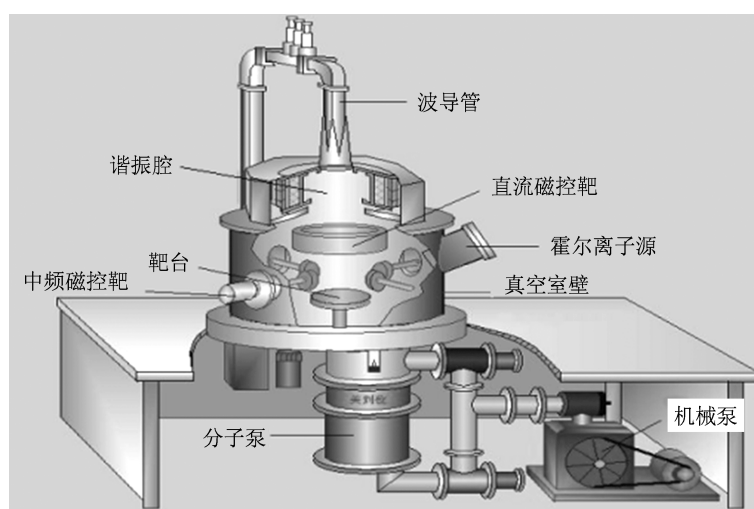


图 1 ECR-650 复合镀膜设备示意图

表 1 多层膜样品参数

样品	Ti 沉积时间/min	Ti-DLC 沉积时间/min	膜层厚度/nm	调制周期/nm
1#	12	24	600	300
2#	6	12	600	150
3#	4	8	600	100
4#	3	6	600	75
5#	2	4	600	50
6#	1	2	600	25

表 2 沉积工艺参数

膜层	微波功率 /W	靶电压 /V	靶电流 /A	Ar 气流率 /cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 气流率 /cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> 气流率 /cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>	偏压 /V	气压 /Pa
Ti	600	500	0.7	20	—	—	-100	0.30
Ti-DLC	600	600	0.7	10	10	15	-100	0.25

采用德国布鲁克 AXS 公司生产的 COMPexpro 205 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析膜层相结构, 扫描角度为  $20^{\circ}$ — $80^{\circ}$ , 步长为  $0.02^{\circ}$ , 扫描速率为  $0.2^{\circ}/s$ . 用 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪 (MICROLAB 350 型) 分析 Ti-DLC 膜层的成分组成特点. 利用日本 Hitachi 公司生产的 SE-70 型高分辨扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的分层结构、表面状态及形貌. 采用日本三丰公司生产的 SJ-201P 型表面形貌仪进行表面粗糙度测试. 采用显微硬度仪测试复合硬度. 用日本 Sciland 公司生产的 100T 型摩擦磨损表面形貌仪考察 Ti/Ti-DLC 膜的摩擦系数及表面粗糙度, 测试时采用的摩擦副为不锈钢球 (直径为 6 mm), 垂直载荷为 1 N, 转速为 240 r/min, 在室温 ( $20$ — $25^{\circ}\text{C}$ )、相对湿度为  $40\%$ — $45\%$  的大气环境中进行干摩擦测试.

### 3 实验结果及讨论

#### 3.1 XRD 分析

图 2 是 Ti/Ti-DLC 多层膜样品的 XRD 谱. 由于薄膜样品的总厚度小于 XRD 扫描深度  $1\ \mu\text{m}$ , 所以测试的衍射峰强度较弱. 所有样品的三个强衍射峰大约分布在衍射角  $2\theta = 36.02^{\circ}$ ,  $41.78^{\circ}$ ,  $60.59^{\circ}$  处. 经分析标定, 该膜层具有面心立方结构的 TiC (111), TiC (200), TiC (220) 衍射峰, 其晶格常数  $a = 0.433\ \text{nm}$ , 说明部分碳与钛结合为 TiC 晶粒分布在 Ti/Ti-DLC 多层膜中 [19]. XRD 谱线上并无石墨相和 Ti 相的衍射峰, 说明 Ti-DLC 膜层中存在非晶碳, Ti 膜层中部分 Ti 与残余乙炔气体反应为 TiC 晶粒, 部分为非晶 Ti 膜 [20]. 谱线中 TiC (111) 面为最强峰, TiC (220) 面为最弱峰, 图 2 中各样品的衍射

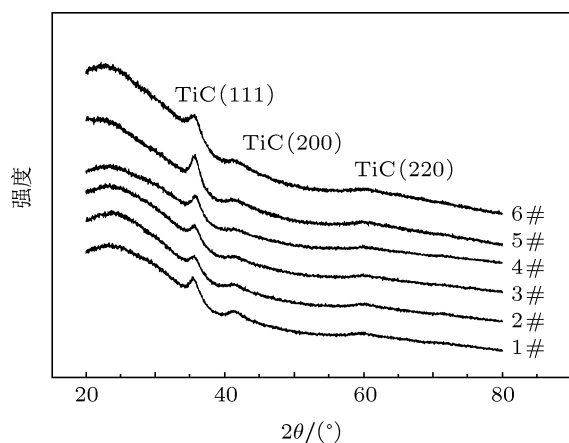


图 2 Ti/Ti-DLC 多层膜样品的 XRD 谱

峰均向低衍射角度偏移, 说明膜层中存在 TiC (111) 面的择优取向生长趋势. 随着调制周期的减少其晶格发生畸变, 引起晶格常数发生变化.

#### 3.2 XPS 分析

选取 5# 样品进行 XPS 分析, 图 3 为样品 Ti-DLC 层的全谱图. 由图 3 可知, Ti-DLC 膜层中存在 C, Ti, O 元素, 含量分别为  $65.69\text{at}\%$ ,  $21.33\text{at}\%$

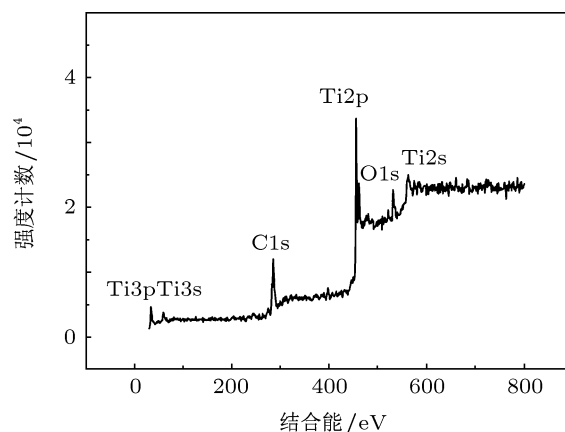


图 3 5# 样品的 XPS 全谱

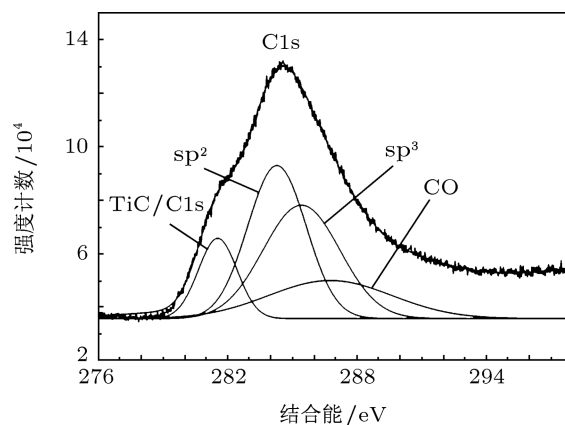


图 4 5# 样品的 C1s 峰

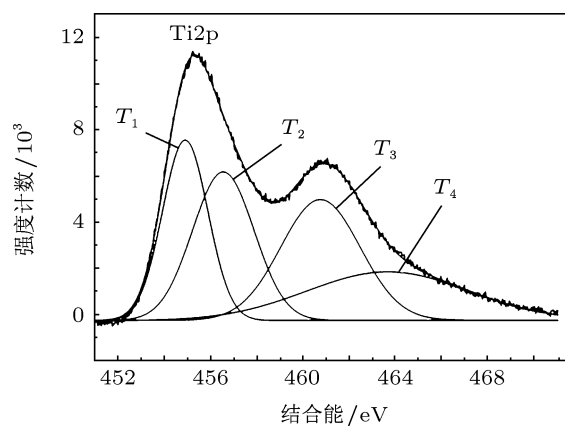


图 5 5# 样品的 Ti2p 峰

和 12.98at%。膜层中含有较多的 O 元素,这可能是由于膜表面氧污染引起的<sup>[21]</sup>。图 4、图 5、图 6 分别为 C1s, Ti2p, O1s 窄谱线的 Gauss 拟合分峰,表 3、表 4、表 5 为 Gauss 拟合分峰结果。由图 4 可知, C1s 峰可分为 4 个峰,在 281.55 eV 处出现峰值,该峰值对应的是 TiC/C1s 处的电子结合能,说明膜层中有 TiC 存在<sup>[22]</sup>。典型的 DLC 膜的 XPS 峰位于 284.3 与 285.2 eV 之间<sup>[23]</sup>,这说明 284.29 eV 峰位为 sp<sup>2</sup> 键、285.43 eV 峰位为 sp<sup>3</sup> 键,在 286.77 eV 出现峰位说明膜层中存在 CO 键<sup>[24]</sup>。由表 3 可知, sp<sup>3</sup> 键含量为 34.22%, sp<sup>2</sup> 键和 CO 键分别占 35.02%和 18.51%。由图 5 可知, Ti2p 峰可分为 T<sub>1</sub>(454.92 eV), T<sub>2</sub>(456.57 eV), T<sub>3</sub>(460.77 eV), T<sub>4</sub>(463.69 eV)。T<sub>1</sub> 与 T<sub>3</sub> 相差 5.85 eV,这与 Ti2p<sub>3/2</sub> 和 TiC2p<sub>1/2</sub> 的电子结合能相差约 6 eV 的理论相符合,说明 T<sub>1</sub> 与 T<sub>3</sub> 分别对应的是 TiC 的 Ti2p<sub>3/2</sub> 和 TiC 的 Ti2p<sub>1/2</sub>。文献 [25] 提出结合能在 456 和 457 eV 之间存在 Ti 的化合物的 XPS 谱峰,所以可认为 T<sub>2</sub>(456.57 eV) 为 Ti 与 C 形成的 Ti<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> 化合物 Ti2p<sub>3/2</sub> 的谱峰。T<sub>4</sub> 结合

能 463.69 eV 位于 464 eV 附近,可推断 T<sub>4</sub> 为 Ti 的氧化物 Ti2p<sub>1/2</sub> 谱峰。由表 4 可知, Ti 的四种主要结构含量相差不大。由图 6 可知, O1s 峰可分为 O1, O2, O3, 依次代表 TiO<sub>2</sub> 或 TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (530.41 eV)、羰基 (531.78 eV)、CO 键 (533.7 eV), 这与文献 [26] 的分析相符合。如表 5 所列, Ti-DLC 层中 O 元素的存在主要以羰基和 CO 键为主,其含量分别为 53.23%和 41.39%。

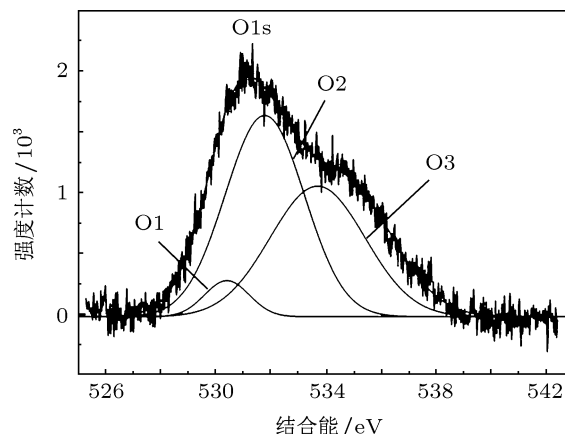


图 6 5# 样品的 O1s 峰

表 3 C1s 谱线的 Gauss 拟合结果

峰	峰位/eV	半高全宽/eV	峰高	峰面积/10 <sup>5</sup>	所占比例 /%
TiC/C1s	281.55	1.80	30003	0.68	12.25
sp <sup>2</sup>	284.29	2.70	57217	1.94	35.02
sp <sup>3</sup>	285.43	3.55	42450	1.89	34.22
CO	286.77	5.73	14254	1.02	18.51

表 4 Ti2p 谱线的 Gauss 拟合结果

峰	峰位/eV	半高全宽/eV	峰高	峰面积/10 <sup>5</sup>	所占比例 /%
T <sub>1</sub>	454.92	1.9645	7819	1.9252	23.47
T <sub>2</sub>	456.57	2.6669	6441	2.1528	26.25
T <sub>3</sub>	460.77	3.4385	5234	2.2554	27.49
T <sub>4</sub>	463.69	7.0395	2119	1.8699	22.79

表 5 O1s 谱线的 Gauss 拟合结果

峰	峰位/eV	半高全宽/eV	峰高	峰面积	所占比例 /%
O1	530.41	1.6163	297.1	601.9	5.38
O2	531.78	2.8736	1655.0	5960.2	53.23
O3	533.70	3.4454	1073.0	4635.1	41.39

### 3.3 断面及表面

图 7 所示为 2#, 4#, 5#样品的断面照片。采用 ECR-CVD 结合中频磁控溅射方法成功制备

出 Ti/Ti-DLC 多层膜,图 7 中样品多层结构清晰可见,结合制备工艺可以判断,较明亮部分为 Ti 层,较暗部分为 Ti-DLC 层,其中 Ti 层与 Ti-DLC 层相互交替,单层 Ti 层与 Ti-DLC 层构成一个调制周

期  $\Lambda$ , 由图 7 可知,  $\Lambda_{2\#} = 150 \text{ nm}$ ,  $\Lambda_{4\#} = 75 \text{ nm}$ ,  $\Lambda_{5\#} = 50 \text{ nm}$ , 与实验多层结构设计相符合. 由 SEM 得到的断面照片可知, Ti 层和 Ti-DLC 层都是严格的层状结构生长, 各层独立生长模式为小岛状堆积分别组成了 Ti 层和 Ti-DLC 层, 在整个层状结构中颗粒的大小、形状均匀, 膜层中未见柱状组织, 说明该多层结构可以有效地抑制柱状生长 [2]. 图 8 为利用 SEM 得到的 1#, 5#, 6# 样品的表面照片. 由此可以看出: 1# 样品表面颗粒紧密均匀堆积, 表面非常平整且无大颗粒; 5# 样品表面颗粒紧密均匀堆积, 表面较平整且部分区域有小颗粒 (颗粒直径  $\Phi < 30 \text{ nm}$ ) 出现; 6# 样品表面颗粒较紧密堆积, 颗粒 ( $\Phi < 50 \text{ nm}$ ) 较均匀分布, 且存在较大球状颗粒 ( $\Phi$  约为  $300 \text{ nm}$ ).

综上所述可知, 调制周期  $\Lambda$  的减小对膜层的生

长结构影响较小, 其分层结构清晰度减弱, 特别对于 6# 样品, 断面出现过渡层结构, 这有可能是制备工艺中残余乙炔气体与 Ti 生成的 TiC 过渡层. 随着  $\Lambda$  减小其表面颗粒增大, 一方面, 可能制备工艺中 Ti 靶电压增大导致溅射出大颗粒 Ti 并与 C 结合为 TiC 颗粒 [27]. 另一方面, 由于气体流量对 DLC 膜有重要影响 [28], 在溅射过程中 TiC 颗粒优先生成, DLC 成分滞后生长, 如果气体通入时间减少, 会造成碳源不足而使 TiC 所占比例大于 DLC 所占比例, 从而造成膜面有大颗粒出现, 且  $\Lambda$  越小此现象越明显. 1#, 5#, 6# 样品膜表面无翘起或褶皱现象, 2#, 4#, 5# 样品断面显示膜与基体、膜层之间没有分裂脱离, 说明膜与基体、膜与膜之间结合较好, 通过金属掺杂和多层结构设计共同作用明显改善了 DLC 膜的性质 [29,30].

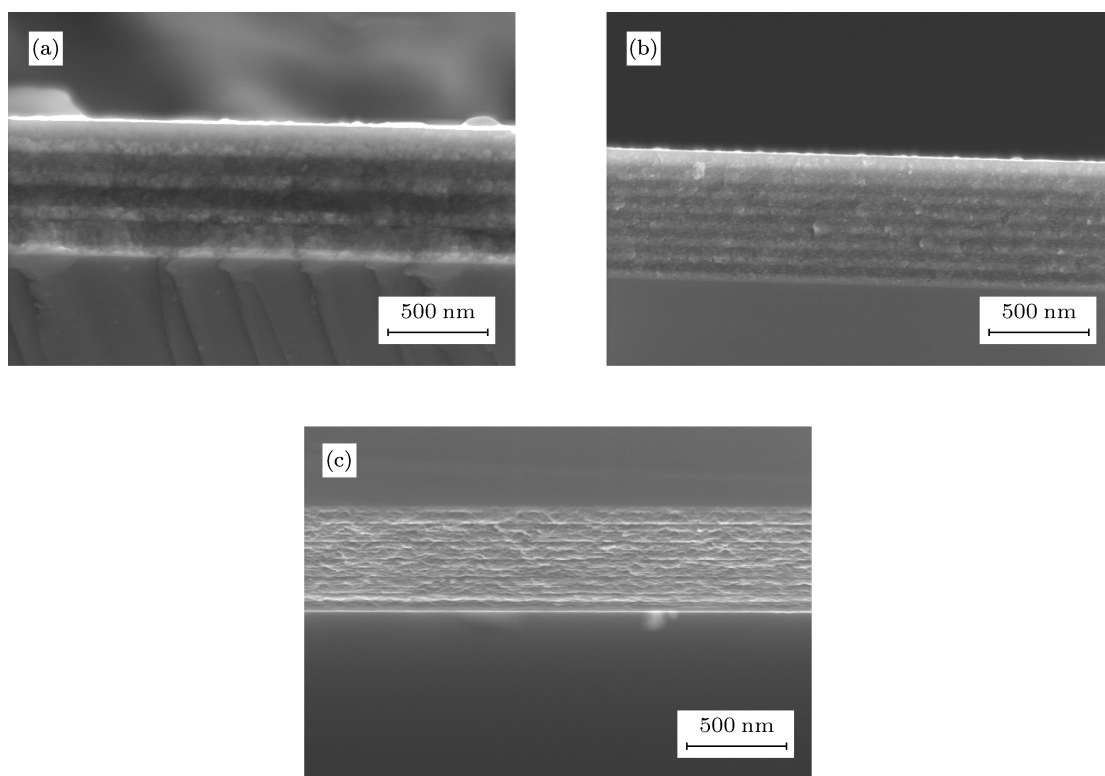


图 7 利用 SEM 得到的样品断面照片 (a) 2# 样品; (b) 4# 样品; (c) 5# 样品

### 3.4 显微硬度和摩擦系数

图 9 所示为调制周期与复合硬度的关系. 从图 9 可以看出, 当调制周期  $\Lambda$  从  $25 \text{ nm}$  增加到  $300 \text{ nm}$  时, 样品的复合硬度较小, 样品之间的复合硬度差值也较小, 该多层膜体系并没有出现文献报道的纳米多层超硬效应. 值得注意的是, 当调制周期  $\Lambda$  从  $25 \text{ nm}$  增加到  $100 \text{ nm}$  时, 复合硬度值略

有下降, 而调制周期  $\Lambda$  从  $100 \text{ nm}$  变化到  $300 \text{ nm}$  时, 复合硬度值略有上升. 经初步分析可知, 当调制周期  $\Lambda < 100 \text{ nm}$  时, 出现了微弱的纳米增硬效应迹象 [31]; 当调制周期  $\Lambda > 100 \text{ nm}$  时, 多层膜的纳米增硬效应迹象消失, 这时 Ti-DLC 单层膜的厚度对复合硬度起主要作用, 但是较多的 Ti 掺杂导致复合硬度下降 [32]. 如果这两方面效果均不明显, 就造成了样品之间的复合硬度差别很小.

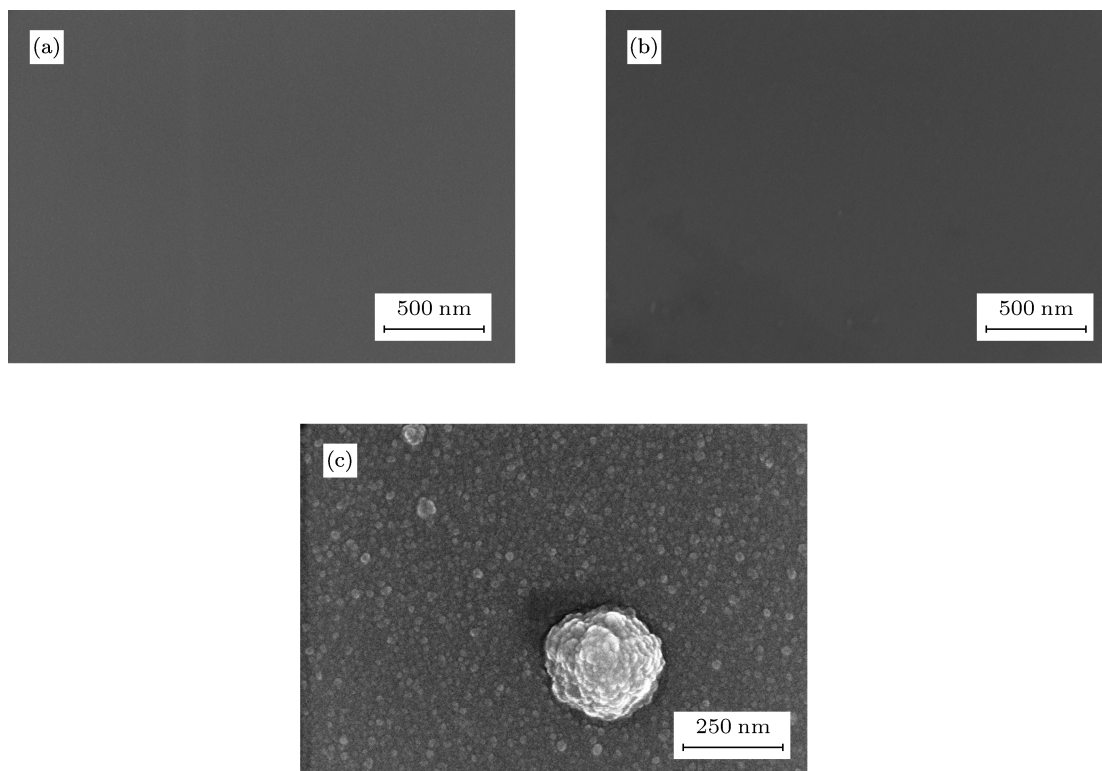


图8 利用 SEM 得到的样品表面照片 (a) 1#样品; (b) 5#样品; (c) 6#样品

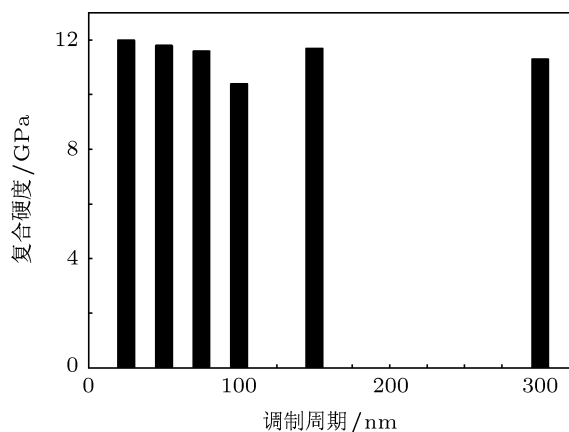


图9 调制周期与复合硬度的关系

图 10 所示为调制周期与摩擦系数的关系. 由图 10 可知, 当调制周期  $\Lambda$  从 25 nm 增加到 300 nm 时, 摩擦系数  $\mu$  在 0.09—0.04 之间变化. 当调制周期  $\Lambda$  由 25 nm 到 100 nm 变化时, 该多层膜的摩擦系数先减小后增大, 继而又减小; 当  $\Lambda = 25$  nm 时, 摩擦系数为最大 ( $\mu_{\max} = 0.09$ ), 这可能是由于表面存在 TiC 大颗粒引起的; 当  $\Lambda = 50$  nm 时, 表面大颗粒消失, 所以摩擦系数减小; 当  $\Lambda = 75$  nm 时, 可能由于表面复合硬度减小, 所以摩擦系数变大; 当  $\Lambda = 100$  nm 时, Ti-DLC 单层膜作用效果增强, 摩

擦系数减小为最小值 ( $\mu_{\min} = 0.04$ ; 当  $\Lambda > 100$  nm 时, Ti-DLC 单层膜作用效果对摩擦系数的影响趋于稳定.

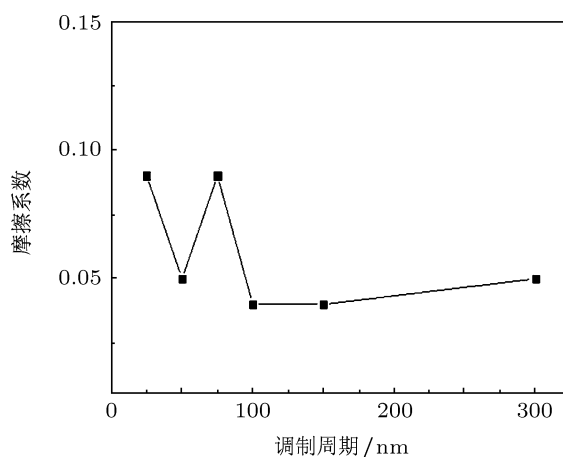


图10 调制周期与摩擦系数的关系

综上所述可知, 不同的调制周期  $\Lambda$  对多层膜的表面平整度、表面颗粒状况、复合硬度造成不同程度的影响, 所以摩擦系数也随之发生变化. DLC 膜摩擦系数的大小与很多因素有关, DLC 薄膜的摩擦学特性强烈依赖于制备技术、摩擦接触点的表面化学状态和物理状态以及应用环境等 [33,34].

### 3.5 表面粗糙度

图 11 是不同调制周期样品的粗糙度曲线. 从图 11 可以看出, 除 6#样品外, 其他样品的曲线区

别不大. 这说明当调制周期  $\Lambda < 50$  nm 后, 表面粗糙度会受到很大的影响, 表面的大颗粒和膜层堆积松散导致粗糙度升高. 表 6 列出相应的参数值.

表 6 样品的粗糙度参数值

粗糙度	1#	2#	3#	4#	5#	6#
算术平均值/nm	10	10	10	10	10	10
峰谷值/nm	80	80	90	90	80	140
高度值/nm	80	80	90	90	80	140
均方根值/nm	10	10	10	20	10	20

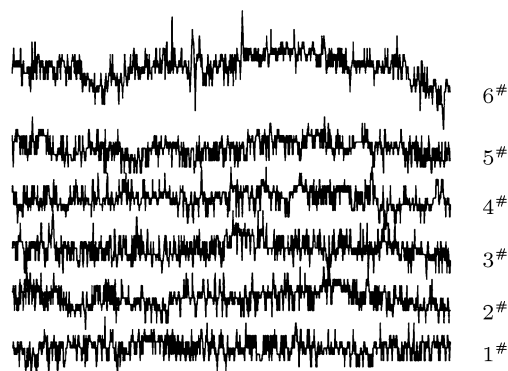


图 11 样品的粗糙度曲线

## 4 结论

采用 ECR-CVD 结合中频磁控溅射的真空镀

膜方法, 通过调节气体通入时间成功制备了厚度为 600—700 nm 的 Ti/Ti-DLC 多层膜. 分析发现: 该多层膜体系结合力较好, 没有出现断层或脱落现象. 单层 Ti-DLC 膜中, 含有 C, Ti, O 元素, 其中 Ti 以氧化物和碳化物形式存在,  $sp^3$  键含量为 34.22%,  $sp^2$  和 CO 键分别占了 35.02%和 18.51%. 研究表明: 调制周期  $\Lambda$  对 Ti/Ti-DLC 多层膜表面有重要影响, 调制周期  $\Lambda$  减小, 表面堆积松散, 并出现较大颗粒. 调制周期  $\Lambda$  对 Ti/Ti-DLC 多层膜的复合硬度有影响, 当调制周期  $\Lambda \leq 100$  nm 时, 有纳米增硬效应; 当调制周期  $\Lambda > 100$  nm 时, 单层 Ti-DLC 对复合硬度起主要作用. Ti/Ti-DLC 多层膜的摩擦系数和表面粗糙度受调制周期  $\Lambda$  的影响, 当调制周期  $\Lambda = 25$  nm 时, 摩擦系数和表面粗糙度出现最大值.

- [1] Xie Z W 2007 *M. S. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [解志文 2007 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [2] Xiao X L, Zhang X, Li F Q, Hou H J, Lin S S 2010 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **30** 690 (in Chinese) [肖晓玲, 张馨, 李福球, 侯惠君, 林松盛 2010 真空科学与技术学报 **30** 690]
- [3] Li G Y, Xu J H, Gu M Y 2001 *J. Shanghai Jiaotong Univ.* **35** 457 (in Chinese) [李戈扬, 许俊华, 顾明元 2001 上海交通大学学报 **35** 457]
- [4] Tao S W, Lei N, Qu X H 2005 *Dev. Nano-hard Thin Film* **33** 37 (in Chinese) [陶斯武, 雷诺, 曲选辉 2005 稀有金属与硬质合金 **33** 37]
- [5] Warcholinski B, Gilewicz A 2011 *Wear* **271** 2812
- [6] Yang W B, Fan S H, Zhang G L, Ma P N, Zhang S Z, Du J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4944 (in Chinese) [杨武保, 范松华, 张谷令, 马培宁, 张守忠, 杜健 2005 物理学报 **54** 4944]
- [7] Yoshihiko U, Toshifumi K, Takema T, Yoshio H, Keiro T 2011 *Surf. Coat. Technol.* **205** 2778
- [8] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Eng. R* **37** 129
- [9] Ji L, Li H X, Zhao F, Quan W L, Chen J M, Zhou H D 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 4180
- [10] Tobi Mohd A L, Shipway P H, Leen S B 2011 *Wear* **271** 1572
- [11] Lin Y H, Lin H D, Liu C K, Huang M W, Chen J R, Shih H C 2010 *Diam. Relat. Mater.* **19** 1034
- [12] Bolelli G, Bonferroni B, Coletta G, Lusvardi L, Pitacco F 2011 *Surf. Coat. Technol.* **205** 4211
- [13] Bertran E, Corbella C, Pinyol A, Vives M, Andujar J L 2003 *Diam. Relat. Mater.* **12** 1008
- [14] Ziegele H, Scheibe H J, Schultrich B 1997 *Surf. Coat. Technol.* **97** 385
- [15] Qi Z Q, Meletis E I 2005 *Thin Solid Films* **479** 174
- [16] Delplancke-Ogletree M P, Monteiro O R 1998 *Surf. Coat. Technol.* **108—109** 484
- [17] Lin S S, Dai M J, Li H W, Zhu X G, Hou H J, Lin K S 2007 *Chinese Patent* 200710028834 (in Chinese) [林松盛, 代明江, 李洪武, 朱霞高, 侯惠君, 林凯生 2007 中国专利 200710028834]
- [18] Rao J, Cruz R, Lawson K J, Nicholls J R 2005 *Diam. Relat. Mater.* **14** 1805
- [19] Ma G J, Liu X L, Zhang H F, Wu H C, Peng L P, Jiang Y L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2377 (in Chinese) [马国佳, 刘喜亮, 张华芳,

- 武洪臣, 彭丽平, 蒋艳莉 2007 物理学报 **56** 2377]
- [20] Wu P, Jiang E Y, Liu Y G, Wang C D 1996 *Acta Metall. Sin.* **32** 1209 (in Chinese) [吴萍, 姜恩永, 刘裕光, 王存达 1996 金属学报 **32** 1209]
- [21] Lin S S, Dai M J, Hou H J, Li H W, Zhu X G, Lin K S 2007 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **27** 418 (in Chinese) [林松盛, 代明江, 侯惠君, 李洪武, 朱霞高, 林凯生 2007 真空科学与技术学报 **27** 418]
- [22] Lü S G 2010 *M. S. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [吕世功 2010 硕士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [23] Li L H, Zhang H Q, Cui X M, Zhang Y H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1549 (in Chinese) [李刘合, 张海泉, 崔旭明, 张彦华 2001 物理学报 **50** 1549]
- [24] Ma G J, Zhang X N, Wu H C, Zhang H F, Peng L P 2008 *Rare Met. Mater. Eng.* **37** 1614 (in Chinese) [马国佳, 张晓囡, 武洪臣, 张华芳, 彭丽平 2008 稀有金属材料与工程 **37** 1614]
- [25] Li G, Xia L F 2001 *Thin Solid Films* **396** 16
- [26] Schroeder A, Francz G, Bruinink A, Hauert R, Mayer J, Wintermantel E 2000 *Biomaterials* **21** 449
- [27] Chen X C, Peng Z J, Fu Z Q, Wang C B 2010 *China Surf. Eng.* **23** 36 (in Chinese) [陈新春, 彭志坚, 付志强, 王成彪 2010 中国表面工程 **23** 36]
- [28] Wang J G, Ma G J, Deng X L, Li X, Tang Z A 2003 *Vac. Sci. Technol.* **23** 429 (in Chinese) [王金刚, 马国佳, 邓新绿, 李新, 唐祯安 2003 真空科学与技术 **23** 429]
- [29] Li F J, Zhang S, Kong J H, Zhang Y J, Zhang W L 2011 *Thin Solid Films* **519** 4910
- [30] Jao J Y, Han S, Yen C C, Liu Y C, Chang L S, Chang C L, Shih H C 2011 *Diam. Relat. Mater.* **20** 123
- [31] Kong M, Yue J L, Li G Y 2010 *J. Inorg. Mater.* **25** 113 (in Chinese) [孔明, 岳建岭, 李戈扬 2010 无机材料学报 **25** 113]
- [32] Zhao D C, Xiao G J, Ren N, Ma Z J, Wu S H 2008 *Vac. Cryog.* **14** 27 (in Chinese) [赵栋才, 肖更竭, 任妮, 马占吉, 武生虎 2008 真空与低温 **14** 27]
- [33] Xie H M 2011 *Surf. Technol.* **40** 90 (in Chinese) [谢红梅 2011 表面技术 **40** 90]
- [34] Wang P J, Jiang M F, Du J L, Dai Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8920 (in Chinese) [王培君, 江美福, 杜记龙, 戴永丰 2010 物理学报 **59** 8920]

# Preparation and characterization of multilayered titanium/titanium-diamond-like carbon films\*

Huang Jiang-Tao<sup>1)</sup> Gu Kun-Ming<sup>1)</sup> Mao Fei<sup>1)</sup> Yu Lie<sup>2)</sup> Tang Jiao-Ning<sup>1)†</sup>

1) (Key Laboratory of Special Functional Materials of Shenzhen, School of Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

2) (College of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 29 August 2011; revised manuscript received 14 September 2011)

## Abstract

The titanium/titanium diamond-like carbon (Ti/Ti-DLC) multi-layered films are deposited by combined electron cyclotron resonance microwave plasma enhanced chemical vapor deposition method and mid-frequency magnetron sputtering method using acetylene as the reactive gas and Ti target with a purity of 99.99%. The structures, compositions and surface morphologies of the samples are characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, and X-ray photoelectron spectrometer. The mechanical properties of Ti/Ti-DLC multilayer films are investigated by microhardness tester, friction wear test instrument and surface roughmeter. The results show that TiC phase appears in multilayered film. The main growth mode of the film is island mode and there exists columnar crystal structure neither in Ti layer nor Ti-DLC layer. The properties of the multi-layered film, including composite hardness, friction coefficient, surface morphology and surface roughness are affected by the modulation period  $\Lambda$ . It is shown that nano-hardening effect takes place when  $\Lambda$  is small while large particles appear on the surface of the film, leading to a large surface roughness and friction coefficient. The layered structure of the film is not clear when  $\Lambda \leq 50$  nm.

**Keywords:** Ti/Ti-diamond-like carbon multilayered films, electron cyclotron resonance-chemical vapor deposition, modulation cycle

**PACS:** 81.15.-z, 81.15.Gh, 81.15.Cd

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA050501), the Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2009B010900035), and the Science and Technology Program of Shenzhen, China (Grant No. JC200903130309A).

† E-mail: tjn@szu.edu.cn