

SiC 靶功率密度对无氢掺硅类金刚石薄膜 摩擦学性能的影响

张贺勇^{1,2}, 代明江², 胡 芳², 韦春贝², 林松盛², 侯惠君²

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广州有色金属研究院 新材料研究所, 广州 510651)

摘 要: 采用直流磁控溅射石墨靶、中频磁控溅射碳化硅靶以及离子源辅助的复合沉积技术, 制备出膜层质量优异、摩擦因数和磨损率较低的具有不同 Si 含量的无氢掺硅类金刚石薄膜。使用 XPS、拉曼光谱仪、台阶仪、纳米硬度计、SEM、EDS 以及球盘式摩擦磨损试验机测试并表征薄膜的微观结构、力学性能和摩擦学性能。研究表明, 该技术能够成功制备出无氢掺硅类金刚石薄膜; 随着 SiC 靶功率密度的增加, 薄膜中 Si 的含量和 sp^3 键的含量逐渐增加, 其纳米硬度和弹性模量先增大后减小, 摩擦因数由 0.277 降低至 0.066, 但其磨损率从 $6.29 \times 10^{-11} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 增加至 $1.45 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$; 当 SiC 靶功率密度为 $1.37 \text{ W}/\text{cm}^2$ 时, 薄膜的纳米硬度与弹性模量分别达到最大值 16.82 GPa 和 250.2 GPa。

关键词: 磁控溅射; 无氢掺硅类金刚石薄膜; 摩擦因数; 磨损率

中图分类号: TG174.442; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)02-0037-06

Effect of SiC Target Power Density on Tribological Properties of Non-hydrogenated Silicon Doped Diamond-like Carbon Film

ZHANG He-yong^{1,2}, DAI Ming-jiang², HU Fang², WEI Cun-bei², LIN Song-sheng², HOU Hui-jun²

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Science and Technology, Guangzhou 510640; 2. New Material Department of Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651)

Abstract: Non-hydrogenated silicon doped DLC film was prepared by DC magnetron sputtering of graphite target, frequency magnetron sputtering of silicon carbide target and ion source compound deposition technique. The performance of Si-DLC films with different Si content were excellent, which have low friction coefficient and wear rate. The microstructure, mechanical property and tribological performance were tested and characterized by XPS, Raman spectrometer, step profiler, nano-indenter, SEM, EDS and ball-on-disc tribometer. The results show that the non-hydrogenated silicon doped DLC film can be successfully prepared by this compound deposition technique. As the power density of SiC target gradually increased, the concentration of Si and the quantity of sp^3 bonding increased, and the nano-hardness and Young's elastic modulus firstly increased at maximum values and then decreased, the friction coefficient reduced from 0.277 to 0.066, but the wear rate increased from $6.29 \times 10^{-11} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ to $1.45 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. The nano-hardness and elastic modulus of the film reached the maximum, respectively 16.82 GPa and 250.2 GPa, when the SiC target power the density was $1.37 \text{ W}/\text{cm}^2$.

Key words: magnetron sputtering; non-hydrogenated silicon doped diamond-like carbon film; friction coefficient, wear rate

收稿日期: 2012-01-09; 修回日期: 2012-03-14

作者简介: 张贺勇(1986—), 男(汉), 河南信阳人, 硕士生; 研究方向: 金属材料表面处理

网络出版日期: 2012-03-26 20:36; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120326.2036.002.html>

引文格式: 张贺勇, 代明江, 胡芳, 等. SiC 靶功率密度对无氢掺硅类金刚石薄膜摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(2): 37-42.

0 引言

在过去的二十多年中,类金刚石薄膜由于具有很高的硬度、较低的摩擦因数以及良好的耐磨性而获得了广泛的应用^[1]。近几年来,很多研究者通过向薄膜中添加 Ti^[2]、Cr^[3-4]、W^[5-6]、Si^[7-9] 等元素来进一步提高薄膜的力学性能与摩擦学性能。其中,向薄膜中掺入 Si 元素不仅能降低薄膜的内应力^[7]、提高热稳定性能^[8],还可以降低薄膜的摩擦因数^[9-12]。

目前,国内外关于无氢掺硅类金刚石膜层的制备研究报道较少。赵栋才等人^[13]利用脉冲电弧离子镀技术制备不同硅含量的类金刚石膜层,该技术所制备的不同含硅量的 Si-DLC 膜层的摩擦因数变化较大,当含硅量(原子数百分比)小于 6.17% 时,摩擦因数均为 0.15;当含硅量高达 28% 时,膜层的摩擦因数很快升至 0.7。Monteiro 等人^[14]采用双源过滤阴极电弧离子镀技术沉积 Si-DLC 膜层。研究表明,所制备的含硅量 3%、5%、6% 的 Si-DLC 膜层,当加载载荷为 0.2~0.4 N 时,摩擦因数均在 0.20 以上。以上报道均采用电弧离子镀技术制备无氢掺硅类金刚石膜,其摩擦因数相对较高。文中采用磁控溅射和离子源辅助的复合沉积技术,使用石墨靶和 SiC 靶制备摩擦因数低、耐磨性能优异的无氢掺硅类金刚石薄膜(Si-DLC)。

1 试验方法

试验设备为试验型多功能镀膜机-650,采用直流磁控溅射石墨靶、中频磁控溅射碳化硅靶以及离子源辅助的复合沉积技术制备无氢掺硅类金刚石薄膜(Si-DLC)。基体选用单晶 Si 片、模具钢(Cr12MoV)。Si-DLC 薄膜沉积前,先采用氩离子溅射清洗 20 min,然后沉积厚 100~200 nm 的 Ti/Ti_xC_y 过渡层。Si-DLC 薄膜沉积工艺为:温度 150 ℃,气压 0.3 Pa,脉冲偏压 150 V,石墨靶功率密度 7.6 W/cm²,SiC 靶的功率密度 0~2.61 W/cm²,离子源功率为 150 W,通过调节中频孪生 SiC 靶的功率密度来控制 Si 的掺入量,所制备的 Si-DLC 膜层厚度为 1.0~1.5 μm。

使用 MS-T3000 球盘式摩擦磨损试验机测量 Si-DLC 薄膜的摩擦因数。采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察磨痕表面形貌;测量摩擦因数时,环境温度 23~24 ℃,相

对湿度 40%±5%。摩擦副为直径 Φ 4 mm 的 GCr15 钢球,旋转的线速度 0.2 m/s,法向载荷 1.96 N。为保证试验的准确性和可重复性,每个样品测量三次。测量磨损率时,法向载荷增加至 9.8 N,旋转的线速度 0.3663 m/s。

2 结果与讨论

2.1 典型样品的 XPS 分析

图 1 是 SiC 靶功率密度为 0.38 W/cm² 时制备的 Si-DLC 薄膜的 XPS 宽扫描图谱。采集数据前采用 Ar⁺ 粒子溅射表面以去除污染物,溅射时间 10 min。测试时以 C1s(284.6 eV)为标准进行能量校正。

由图 1 可见,在位于 101.2 eV 和 151.9 eV 附近分别存在着 Si2p 和 Si2s 峰,这表明薄膜中成功掺入了 Si 元素。

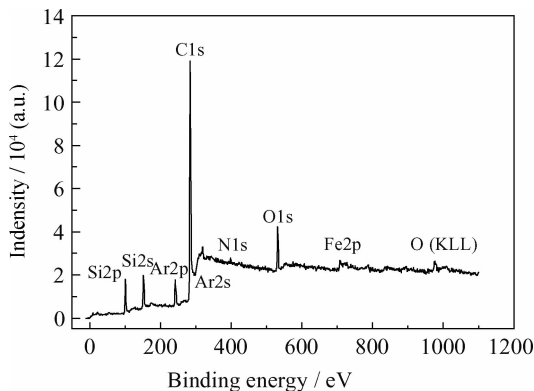


图 1 典型样品的 XPS 宽扫描图谱

Fig. 1 XPS survey scan spectrum of typical specimen

2.2 SiC 靶功率密度对薄膜结构的影响

拉曼光谱是表征晶体、纳米晶以及非晶碳结构的快速、非破坏性手段之一,可以用来分析 DLC 薄膜中 sp³ 键与 sp² 键的相对含量以及获得 sp² 团簇尺寸的相关信息。DLC 薄膜的拉曼光谱可以用 Gaussian 函数分解为两个拉曼活性峰,一个是位于 1360 cm⁻¹ 附近的 D 峰,另一个是位于 1580 cm⁻¹ 附近的 G 峰。一般可以通过 D 峰与 G 峰的面积积分比 I_d/I_g 和 G 峰峰位的变化来获得薄膜中 sp³ 键的相对含量和 sp² 团簇的数量及尺寸信息。

图 2 是 I_d/I_g 和 G 峰峰位随 SiC 功率密度变化关系图。从图中可知,SiC 靶功率密度从 0 W/cm² 增加到 1.61 W/cm² 时,I_d/I_g 的比值由 2.081 降低

至 0.969; 而 G 峰峰位也由 1547.25 cm^{-1} 向低波数漂移至 1477.97 cm^{-1} 。这种变化表明, 当 SiC 靶功率密度从 0 W/cm^2 增加至 2.61 W/cm^2 , DLC 薄膜中 sp^3 键的含量不断增加, sp^2 键含量不断减少, sp^2 团簇尺寸也在不断减小^[15-17]。

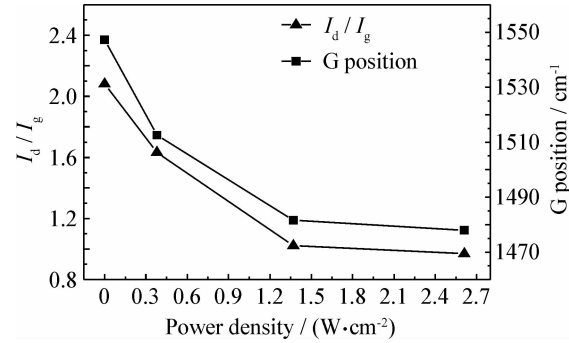


图 2 I_d/I_g 和 G 峰峰位与 SiC 靶功率密度的关系
Fig. 2 Relationship between I_d/I_g and G position and power density of SiC target

2.3 掺 Si 类金刚石薄膜的 EDS 成分分析

图 3 是不同 SiC 靶功率密度条件下沉积的 Si-DLC 薄膜中 Si 原子的相对含量(原子百分比)。由于本试验制备的 Si-DLC 薄膜厚度均不超过 $1.5\text{ }\mu\text{m}$, 而 EDS 的分辨深度约为几微米, 并且对较轻元素不敏感, 所以测量结果并不十分可靠, 但是仍可以采用所测结果比较薄膜中 Si 元素的相对含量。由图 3 可见, 随着 SiC 靶功率密度的增加, 薄膜中 Si 元素含量逐渐增加。

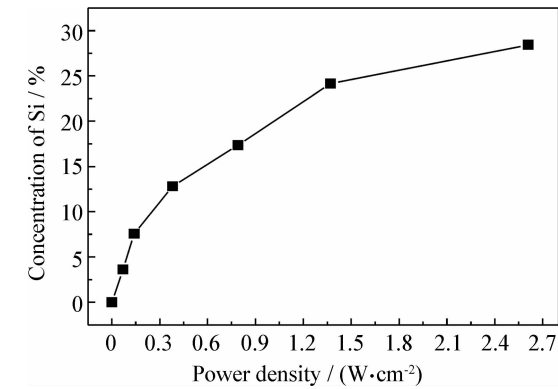


图 3 Si 含量与 SiC 靶功率密度的关系
Fig. 3 Relationship between Si content of Si-DLC film and SiC target power density

2.4 SiC 靶功率密度对类金刚石薄膜纳米硬度和弹性模量的影响

由于试验制备的 DLC 薄膜厚度较小, 试验

采用纳米硬度计来测量薄膜的本征硬度和弹性模量, 测量结果如图 4 所示。

由图 4 可见, 当 SiC 靶功率密度不超过 1.37 W/cm^2 时, 薄膜的纳米硬度和弹性模量随 SiC 靶功率密度的增大而增大; SiC 靶功率密度为 1.37 W/cm^2 时, 薄膜的纳米硬度与弹性模量分别达到最大值 16.82 GPa 和 250.2 GPa ; 当 SiC 靶功率密度超过 1.37 W/cm^2 , 薄膜的纳米硬度和弹性模量反而随着靶功率密度的增大而减小。

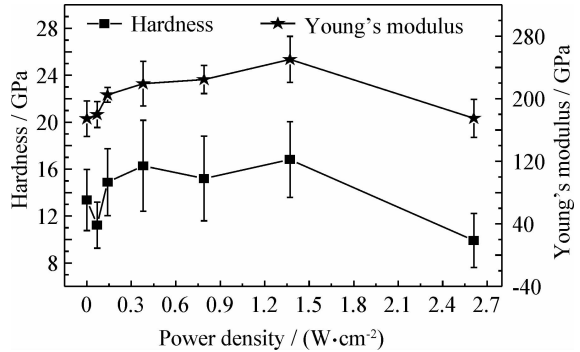


图 4 Si-DLC 薄膜纳米硬度和弹性模量与 SiC 靶功率密度的关系
Fig. 4 Relationship between Si-DLC film nano-hardness and Young's elastic modulus and SiC target power density

一般而言, DLC 薄膜中 sp^3 键含量的增加通常意味着薄膜硬度与弹性模量的增加。而试验结果似乎与 Raman 光谱分析的结果(随着 SiC 靶功率密度的增加, sp^3 键的含量增加)相矛盾。

试验中 DLC 薄膜 sp^3 键的含量较低, sp^2 键含量相对较多, 当有少量的 Si 掺入薄膜中后, Si 原子以打开 sp^2C 环状结构并与之相结合形成 Si-C 共价键为主, 抑制了 sp^2 键的尺寸和数量, 增加了薄膜中 sp^3 键的相对含量, 因此当 Si 的含量不超过某一临界值时, 薄膜的硬度和弹性模量随着 SiC 靶功率密度(即 Si 的掺入量)的增加而增加。当 Si 含量超过一定值以后, 大量的 Si 原子取代了 sp^3C 中的 C 原子形成 C-Si 键。但由于 C-Si 键的键能(320 kJ/mol)比 C-C 键的键能(411 kJ/mol)小, 这就削弱了薄膜中原子间的结合强度, 因此当 SiC 靶功率密度超过 1.37 W/cm^2 时, 薄膜的硬度和弹性模量反而随着 SiC 靶功率密度的增加而减小。

2.5 SiC 靶功率密度对薄膜摩擦磨损性能的影响

图 5 是 Si-DLC 薄膜的稳定阶段的摩擦因数随 SiC 靶功率密度的变化关系。由图可见, SiC 靶

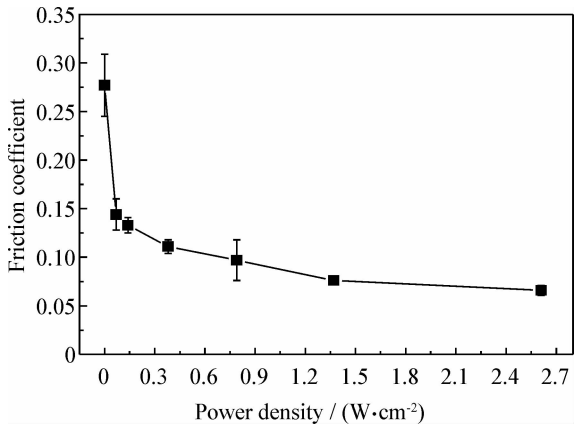


图 5 Si-DLC 薄膜的摩擦因数与 SiC 靶功率密度的关系
Fig. 5 The relationship between friction coefficient of Si - DLC film and SiC target power density

功率密度由 0 W/cm² 增加至 0.07 W/cm², 薄膜与钢球对磨的摩擦因数从 0.277 急剧减小到 0.144, 继续增大 SiC 靶功率密度, 摩擦因数逐渐减小, 但减小趋于缓慢, SiC 靶功率密度达到 2.61 W/cm² 时, 薄膜的摩擦因数减小至 0.066。

图 6 是不同 SiC 靶功率密度条件下的 Si-DLC 薄膜与 GCr15 钢球对磨后钢球表面磨痕形貌的 SEM 和元素分布图。从图中可以看出, 对于掺 Si 的 DLC 薄膜而言, 富 O 的区域和富 Si 的区域基本重合, 这说明在摩擦试验后有 Si 的氧化物转移到对偶钢球表面。Si 的氧化物可能来自于摩擦过程中发生的摩擦化学反应。图中磨痕 Si 和 O 的元素分布表明, 掺 Si 后 DLC 薄膜的摩擦因数降低可能与钢球表面转移层中富 Si 的氧化物有关。试验结果与 Oguri 等人^[18] 观察到的现象一致, 他们还用 FTIR 分析了磨痕的化学状态, 进一步认为 Si-DLC 薄膜和硅酸溶胶转移层间的滑移导致薄膜在空气中呈现较低的摩擦因数^[19]。

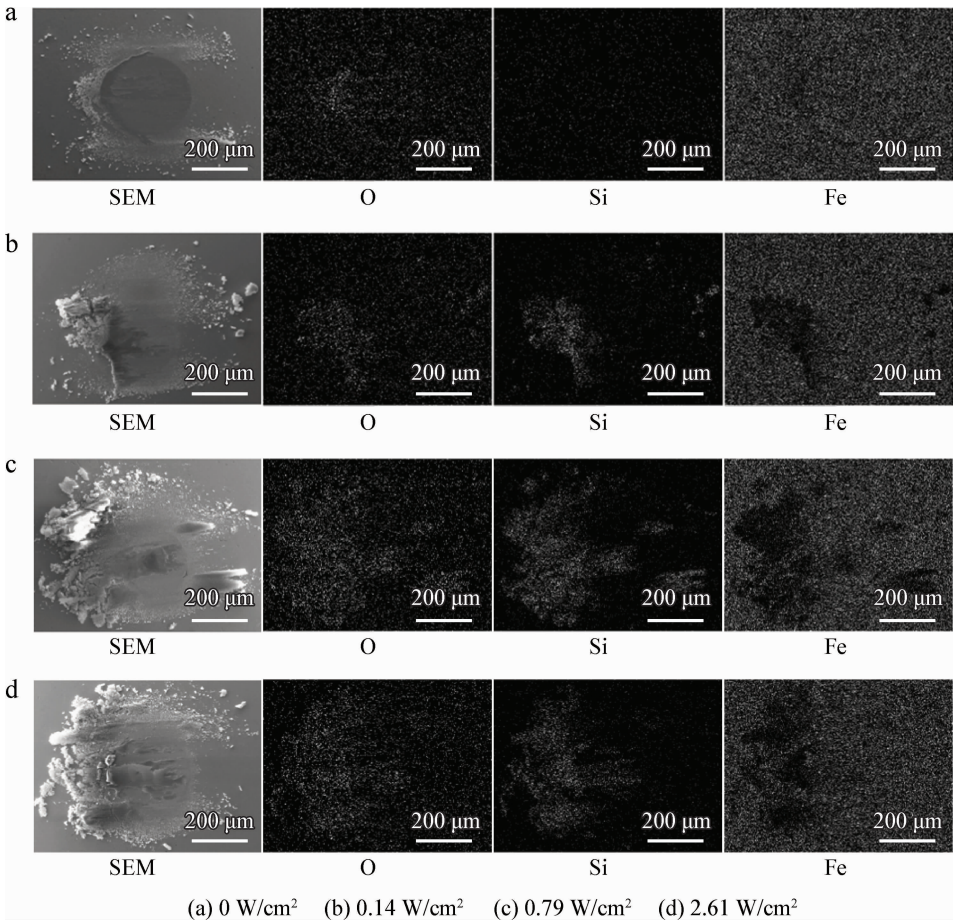


图 6 GCr15 钢球磨斑的元素分布图
Fig. 6 Distribution of element on wear scar of GCr15 steel ball

比较图 6 中钢球表面磨痕形貌, SiC 靶功率密度为 0 W/cm^2 时, 磨痕的轮廓清晰可辨(见图 6(a)), 导致薄膜的摩擦因数较大; SiC 靶功率密度较大时, 磨痕轮廓无法辨别, 而是被转移膜覆盖(见图 6(b)(d)), SiC 靶功率密度越大, 对偶钢球上积累的转移膜越多, 这可能就是 Si 含量越多摩擦因数越小的原因。

为了进一步评价 Si-DLC 薄膜的抗磨损性能, 文中测量了薄膜的磨损率, 测试结果见图 7。由图可见, 当 SiC 靶功率密度为 0 W/cm^2 时, 薄膜的磨损率为 $6.29 \times 10^{-11}\text{ mm}^3/\text{Nm}$, SiC 靶功率密度为 0.04 W/cm^2 时, 薄膜的磨损率大大增加, 为 $3.38 \times 10^{-10}\text{ mm}^3/\text{Nm}$, SiC 靶功率密度继续增加时, 薄膜的磨损率也不断增大, 当 SiC 靶功率密度增加到 2.61 W/cm^2 时, 薄膜的磨损率增加至 $1.45 \times 10^{-9}\text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。可见, 向薄膜中掺入 Si 元素后, 薄膜的磨损率显著增加, 且磨损率随着 Si 的掺入量的增加而增加, 这表明掺 Si 后 DLC 薄膜的抗磨损性能降低了。

掺入 Si 元素的薄膜在摩擦过程中, Si-C 键、Si-O 键、C-C 键都有可能发生断裂。由于 Si-C

键的能量(320 kJ/mol)小于 C-C 键(411 kJ/mol)和 Si-O 键(452.0 kJ/mol), 因而 Si-C 键比较容易断裂, 在与对偶钢球进行摩擦时会在磨屑中出现一些硬质颗粒, 由于这些硬质颗粒的磨损和犁削作用, 使得薄膜的薄膜磨损率增加。这可能是导致 SiC 靶功率密度增大时, 薄膜的抗磨损性能逐渐降低的一个原因。

图 8 是不同 SiC 靶功率密度的 Si-DLC 薄膜

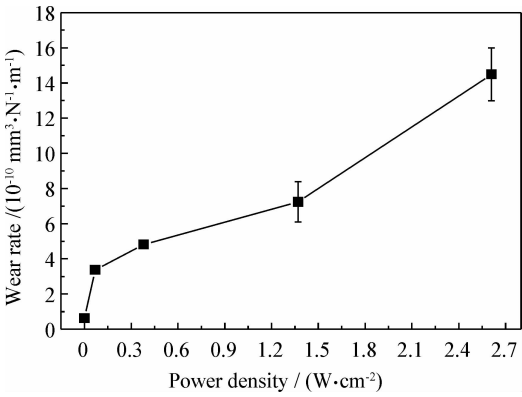
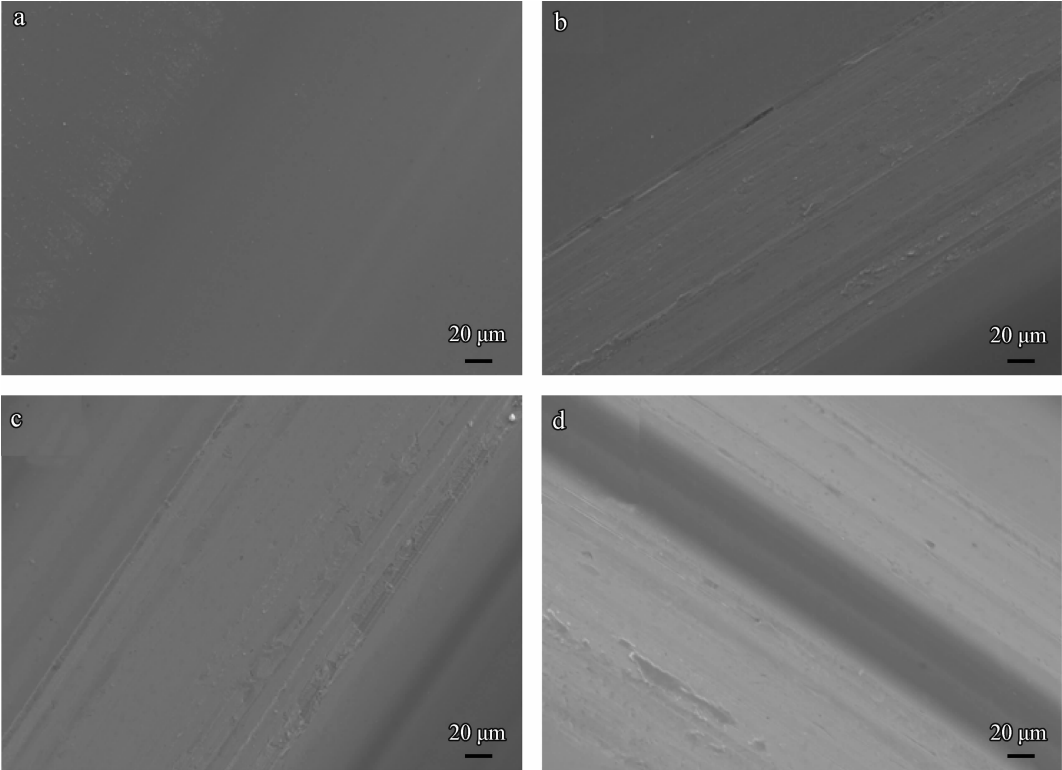


图 7 Si-DLC 薄膜的磨损率与 SiC 靶功率密度的关系
Fig. 7 Pelationship between wear rate of Si-DLC film and SiC target power density



(a) 0 W/cm^2 (b) 0.07 W/cm^2 (c) 0.38 W/cm^2 (d) 2.61 W/cm^2

图 8 Si-DLC 薄膜磨痕的 SEM 形貌图

Fig. 8 SEM images of wear track of Si-DLC film

在 9.8 N 法向载荷条件下的磨痕形貌图。从图中可以看到,当 SiC 靶功率密度为 0 A 时,薄膜上的磨痕轻非常浅(图 8(a)),说明薄膜的耐磨性能较好;当掺入 Si 元素后,磨痕上沿着滑动方向的犁沟和隆起比较明显(图 8(b)(d)),这是由于薄膜在与对偶钢球进行摩擦时,在磨屑中出现一些硬质颗粒,由于这些硬质颗粒的磨损和犁削作用,使得薄膜的磨损率增加。这就是导致 SiC 靶功率密度增大时,薄膜的抗磨损性能显著降低的原因。

3 结 论

(1) XPS 分析表明薄膜中成功掺入了 Si 元素。

(2) 随着 SiC 靶功率密度的增加,薄膜中 Si 的含量不断增加, sp^3 键的相对含量逐渐增加, sp^2 团簇数量及尺寸减小。

(3) 随着 SiC 靶功率密度的增加,薄膜的纳米硬度和弹性模量先增加到最大值(分别为 16.82 GPa 和 250.2 GPa),然后减小。

(4) Si 元素的掺入能够将 DLC 薄膜的摩擦因数从 0.277 降低至 0.066, SiC 靶功率密度越大,薄膜的摩擦因数越低,但是 Si 元素的掺入显著地降低了薄膜的耐磨性能。

参考文献

- [1] Erdemir A, Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39: R311-R327.
- [2] Barriga J, Kalin M, Acker K V, et al. Tribological performance of titanium doped and pure DLC coatings combined with a synthetic bio-lubricant [J]. Wear, 2006, 261: 9-14.
- [3] Singh V, Jiang J C, Meletis E I. Cr-diamond-like carbon nanocomposite films: Synthesis, characterization and properties [J]. Thin Solid Films, 2005, 489: 150-158.
- [4] 孙丽丽,代伟,张栋,等. Cr 掺杂及 Cr 过渡层对类金刚石薄膜附着力的影响[J]. 中国表面工程, 2010, 23(4): 26-28.
- [5] 陈新春,彭志坚,付志强,等. 梯度掺杂和纳米多层调制类金刚石薄膜的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 37-41.
- [6] Podgornik B, Hren D, Vizintin J. Low-friction behaviour of boundary-lubricated diamond-like carbon coatings con-

taining tungsten [J]. Thin Solid Films, 2005, 476: 92-100.

- [7] Ban M, Hasegawa T. Internal stress reduction by incorporation of silicon in diamond-like carbon films [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 162(1): 1-5.
- [8] Choi J, Nakao S, Miyagawa S, et al. The effects of Si incorporation on the thermal and tribological properties of DLC films deposited by PBI&D with bipolar pulses [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(19/20): 8357-8361.
- [9] 兰惠清,崔俊豪,加藤孝久. 掺硅类金刚石膜的摩擦学性能研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(1): 61-65.
- [10] Wu X Y, Suzuki M, Ohana T, et al. Characteristics and tribological properties in water of Si-DLC coatings [J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(1): 7-12.
- [11] Baba K, Hatada R, Flege S, et al. Deposition of silicon-containing diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapour deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(17/18): 2747-2750.
- [12] 赵飞,李红轩,吉利,等. 掺硅类金刚石薄膜的制备与表征 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(4): 11-14.
- [13] 赵栋才,任妮,马占吉,等. 掺硅类金刚石膜的制备与力学性能研究 [J]. 物理学报, 2008, 57(3): 1935-1940.
- [14] Othon R, Monteriro, Marie Paule. Investigation of non-hydrogenated DLC: Si Prepared by cathodic arc [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163/164: 144-148.
- [15] Ferrari A C. Determination of bonding in diamond-like carbon by raman spectroscopy [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(3/4/5/6): 1053-1061.
- [16] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095.
- [17] Ferrari A C, Robertson J. Resonant raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon [J]. Physical Review B, 2001, 64(7): 075414.
- [18] Oguri K, Arai T. Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical vapour deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 47(1/2/3): 710-721.
- [19] Oguri K, Arai T. Two different low friction mechanisms of diamond-like carbon with silicon coatings formed by plasma-assisted chemical vapor deposition [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1313-1316.

作者地址: 广州市天河区长兴路 363 号

510651

广州有色金属研究院 新材料研究所

Tel: (020) 6108 6657(胡芳)

E-mail: hufangleaf@163.com