

膜层材料与技术

Ti/Al 过渡层对共掺杂类金刚石薄膜性能的影响

周永^{1,2}, 孔翠翠², 李晓伟², 孙丽丽², 郭鹏², 周佳^{1,2},
李玉宏^{3,4}, 李文献¹, 汪爱英², 柯培玲²

(1.上海大学 材料科学与工程学院 材料所, 上海 200072; 2.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; 3.酒泉职业技术学院 甘肃省太阳能发电系统工程重点实验室, 甘肃 酒泉 735000; 4.酒泉新能源研究院, 甘肃 酒泉 735000)

摘要: **目的** 研究 Ti/Al 过渡层对不同溅射电流下的 Ti/Al 共掺杂 DLC 薄膜的成分、结构、机械性能和结合力的影响。**方法** 采用线性离子束复合磁控溅射技术在 316L 基底上沉积含有 Ti/Al 过渡层的 Ti/Al 共掺杂 DLC 薄膜, 利用场发射扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 及共聚焦激光拉曼光谱仪分析了薄膜的界面形貌及键态结构。采用辉光放电光谱仪对样品成分进行深度分析, 纳米压痕仪测量薄膜硬度及弹性模量, 划痕测试系统测量膜基结合力, 残余应力仪测量薄膜内应力。**结果** 与未添加过渡层相比, 添加 Ti/Al 过渡层对薄膜的结构和机械性能影响较小, 且均在溅射电流为 2.5 A 时有最优的机械性能; 然而, 溅射电流为 2.5 A 时, 添加过渡层使结合力从 54.5 N 提高到了 67.2 N, 提高了 19%, 残余应力从 1.28 GPa 降低到了 0.25 GPa, 降低了 80%。**结论** Ti/Al 过渡层可缓解因 DLC 薄膜和基体的晶格匹配差异和膨胀系数不同而导致的高界面应力。在薄膜与基底界面, 过渡层呈现典型柱状晶结构, 可促进膜基界面间的机械互锁, 显著改善薄膜与基底之间的结合力而不损伤其机械性能。

关键词: 类金刚石薄膜; Ti-Al 共掺杂; 过渡层; 结合力; 残余应力; 机械性能

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)01-0268-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.035

Effect of Ti/Al Transition Layer on Properties of Co-doped Diamond-like Carbon Films

ZHOU Yong^{1,2}, KONG Cui-cui², LI Xiao-wei², SUN Li-li², GUO Peng², ZHOU Jia^{1,2},
LI Yu-hong^{3,4}, LI Wen-xian¹, WANG Ai-ying², KE Pei-ling²

(1.School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2.Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technologies and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

收稿日期: 2018-07-03; 修订日期: 2018-09-04

Received: 2018-07-03; Revised: 2018-09-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51772307); 浙江省重大科技招标项目 (2017C01001); 宁波市自然基金项目 (2017A610008); 甘肃省高等学校科研项目 (2017A-273); 兰州理工大学新能源学院重点科研项目 (LUT-XNY-2017009)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51772307), Zhejiang Key Technologies R & D Program (2017C01001), Ningbo Municipal Natural Science Foundation (2017A610008), Research Projects of Gansu Province (2017A-273), Key Research Projects of the New Energy Institute, Lanzhou University of Technology (LUT-XNY-2017009)

作者简介: 周永 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为碳基薄膜耐磨抗蚀研究。

Biography: ZHOU Yong (1994—), Female, Master, Research focus: wear resistance and corrosion resistance of carbon-based thin films.

通讯作者: 李晓伟 (1982—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为碳基薄膜及理论计算。邮箱: lixw0826@gmail.com

Corresponding author: LI Xiao-wei (1982—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: carbon-based films and theoretical calculation. E-mail: lixw0826@gmail.com

3. Gansu Key Laboratory of Solar Power Generation System Project, Jiuquan Vocational and Technical College, Jiuquan 735000, China; 4. Jiuquan Institute of New Energy, Jiuquan 735000, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effect of the Ti/Al transition layer on composition, bonding structure, mechanical properties, and adhesive strength of Ti/Al co-doped DLC films (Ti/Al-DLC). Ti/Al-DLC film with Ti/Al transition layer was deposited on 316L substrates by novel linear ion beam source composited with DC magnetron sputtering process. The interface morphologies and steady structures of the films were analyzed by field emission scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and confocal laser Raman spectroscopy. In-depth composition analysis of the sample was performed by glow discharge spectrometer, and the nano-indentation, scratch tester system, and residual stress meter were used to evaluate the hardness and elastic modulus, adhesive strength, and internal stress, respectively. Compared to the film without transition layer, the film with Ti/Al transition layer was slightly affected in the structure and mechanical properties and the optimal mechanical properties were achieved at the sputtering current of 2.5 A. When the sputtering current was 2.5 A, the addition of a Ti/Al transition layer increased the adhesive strength from 54.5 N to 67.2 N, which increased by 19% compared to the film without transition layer. Moreover, the residual stress decreased from 1.28 GPa to 0.25 GPa, which decreased by 80% significantly. The Ti/Al transition layer can further reduce the difference in lattice strain between the DLC film and the substrate and the high interfacial stress caused by the different expansion coefficients. The typical columnar crystal structure for the transition layer formed between the film and the substrate can promote the mechanical interaction between the film-based interfaces and significantly improve the adhesion between the film and the substrate without damaging the mechanical properties.

KEY WORDS: diamond-like carbon film; Ti-Al co-doped; transition layer; residual stress; mechanical property

类金刚石 (Diamond like carbon, DLC) 薄膜是一类由金刚石结构 (sp^3 杂化键) 和石墨结构 (sp^2 杂化键) 三位交叉网络混合组成的亚稳态非晶碳材料^[1], 具有高硬度、高耐磨性、低摩擦系数、良好的化学惰性和光透等诸多优异性能^[2-5], 是近年来广泛研究和开发应用且具有广阔产业化前景的新型碳基功能材料^[6-10]。特别是作为固体润滑防护薄膜, DLC 薄膜可显著改善刀具、模具、汽车发动机及其他相关运动和受力部件的摩擦磨损性能, 延长其使用寿命和可靠性^[11]。然而, DLC 薄膜内应力大, 膜基结合性能差, 易导致薄膜开裂、脱落, 特别在金属基体表面更突出, 这限制了 DLC 膜的广泛应用^[12-14]。

目前解决上述问题的方法主要有两种: 1) 改变薄膜组成, 在碳网络结构中引入异质元素, 如金属元素 (Ti、Cr、W 等)^[15-18]、非金属元素 (N、Si、F 等)^[19-21] 或化合物 (WS_2 、 MoS_2 等)^[22-23], 形成以非晶碳为基质的多元复相结构。2) 采用梯度或多层复合结构设计, 在薄膜和基底间引入缓冲过渡层, 如 Ti、Zr、W、Nb、Si、Cr 或 WC 等^[24-28], 以改善界面间热膨胀系数差异和结构失配, 从而提高其粘附力。例如, 卓国海等人^[26] 利用离子束复合磁控溅射技术在硬质合金和 DLC 薄膜上添加不同厚度的 W 过渡层, 发现添加过渡层明显降低了内应力 (从 3.24 GPa 降低至 0.8 GPa), 且当过渡层厚度在 351 nm 时, 膜基结合力提高了 40% (从 50 N 增加至 70 N)。

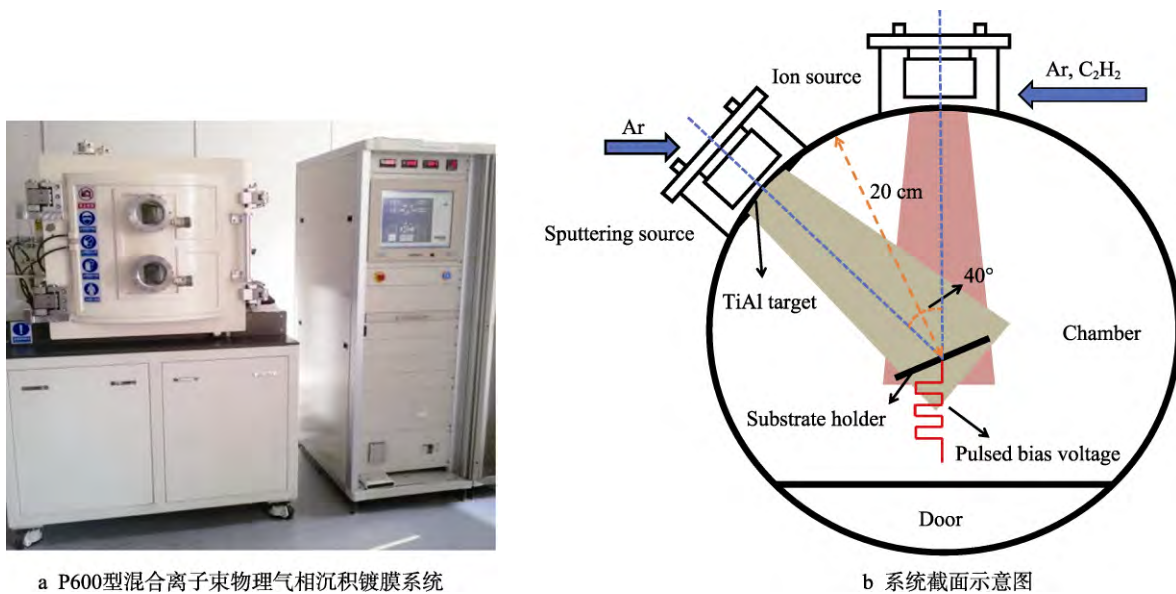
前期课题组基于不同掺杂金属元素的特性互补, 实现了 Ti、Al 共掺杂 DLC (Ti/Al-DLC) 薄膜的可控制备, 制备的薄膜具有优异综合性能^[29-30]。在此基础

上, 为进一步改善膜基结合性能, 本文引入了 Ti/Al 金属过渡层, 并重点研究了不同溅射电流下, 含 Ti/Al 过渡层的共掺杂 DLC 薄膜的结构、性能的演变规律, 并与不含过渡层的情况进行对比研究。

1 实验部分

1.1 薄膜制备

采用线性阳极层离子源混合磁控溅射技术制备 Ti/Al-DLC 薄膜, 沉积设备如图 1 所示。该装置配有一个线性阳极层离子源和一个直流磁控溅射源。其中, 线性阳极层离子源处通入高纯乙炔作为先驱气源, 实现 DLC 薄膜沉积。磁控溅射源处安装了纯度为 99.8% 的 $Ti_{50}Al_{50}$ 复合靶, 用于制备 Ti/Al 过渡层以及实现 Ti/Al 的共掺杂。选用 P 型 (100) 单晶 Si 片 (厚度 $(450 \pm 20) \mu m$)、316L 作为沉积基底材料, 丙酮超声清洗 10 min, 风干后装入真空腔体内, 将样品支架置于两源中间位置 (距离约为 20 cm); 同时, 为精确测量薄膜中的残余应力, 采用 $2 mm \times 30 mm$ 的长条状硅片 (厚度为 $285 \pm 5 \mu m$) 作为残余应力测试基底样片一同放入腔体中, 预抽真空至 $2.7 \times 10^{-3} Pa$ 。沉积前, 先用 $-100 V$ 偏压下的 Ar 离子刻蚀清洗基底 10 min, 此时离子束源电流为 0.2 A, Ar 气流量为 40 mL/min, 刻蚀深度约为 96.7 nm; 然后依次沉积 Ti/Al 过渡层和 Ti/Al-DLC 薄膜, 具体工艺参数如表 1、2 所示。为避免厚度对薄膜结构性能的影响, 通过控制沉积时间, 制备相同厚度的 DLC 薄膜。



a P600型混合离子束物理气相沉积镀膜系统

b 系统截面示意图

图1 P600型混合离子束物理气相沉积镀膜系统和系统截面示意图

Fig.1 Schematic diagram of P600 hybrid ion beam physical vapor deposition coating system (a) and cross section of system (b)

表1 Ti/Al-DLC 薄膜沉积工艺

Tab.1 Deposition process of Ti/Al-DLC film

| Sputtering current/A | Flow rate of Ar/(mL·min ⁻¹) | LIS current/A | Flow rate of C ₂ H ₂ /(mL·min ⁻¹) | Target bias/V | Time/min |
|----------------------|---|---------------|---|---------------|-----------------|
| 1、2、2.5、3 | 70 | 0.2 | 10 | -50 | 102, 62, 58, 55 |

表2 Ti/Al 过渡层的沉积工艺

Tab.2 Deposition process of Ti/Al transition layer

| Sputtering current/A | Flow rate of Ar/(mL·min ⁻¹) | Bias/V | Time/min |
|----------------------|---|--------|----------|
| 4 | 55 | -100 | 16 |

1.2 薄膜结构及性能表征

采用表面轮廓仪 (Alpha-step IQ, US) 测量薄膜厚度; 采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 表征薄膜截面形貌和过渡层厚度; 薄膜的成分和化学键结构由 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Axis ultradld, Japan) 获得, 测试前用 Ar 离子轰击刻蚀薄膜表面, 去除表面吸附物; 使用辉光放电光谱仪 (Spectrumba Analytik GmbH, GDA 750HP) 分析样品表面深度, 测试波长范围为 119~800 nm, 分辨率为 0.024 nm; 采用残余应力测试仪 (JLCST022) 测量薄膜的内应力; 利用 Revetes 划痕测试系统 (CSM Revetest) 测量薄膜的结合力; 利用 Renishaw in Via 共聚焦激光拉曼光谱仪 (Raman, Renishaw) 分析 Ti/Al-DLC 薄膜键结构, 光谱测量范围 800~2000 cm⁻¹, 激光波长 532 nm, 曝光时间 10 s。采用 TF20 型高分辨透射电镜 (High-resolution transmission electron microscope, HRTEM) 表征膜/基界面结构。利用 MTS-G200 纳米压痕仪测量薄膜的硬度和弹性模量, 压入深度为 200 nm。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的厚度和成分

图 2 显示了薄膜厚度和根据 XPS 分析得到的薄膜中掺杂金属元素含量随溅射电流的变化规律。图 2a 结果表明, 在不同溅射电流下, 薄膜总体厚度维持在(1600±79) nm。此外, 当溅射电流从 1.0 A 增加到 3.0 A 时, Ar 离子对 Ti/Al 复合靶材的轰击效应增强, 导致 Ti、Al 掺杂含量单调上升, 原子数分数分别从 0 增加到了 13.0%和 8.5% (如图 2b)。然而, 当溅射电流为 1.0 A 时, 薄膜中未检测出 Ti、Al 元素的存在, 这是由于在沉积过程中出现靶中毒现象, 靶表面覆盖了一层含碳化合物, 导致薄膜中的金属含量低于 XPS 的检测下限。通过改变溅射电流, Ti、Al 掺杂的总量由 0%增加到了 21.5%, 实现了金属掺杂含量从微量到高含量的有效调控。

图 3a、b 分别为溅射电流 2.5 A 时, 含和不含 Ti/Al 过渡层的 Ti/Al-DLC 薄膜的截面 SEM 对比图。从图中可知, 金属过渡层厚度约为 430 nm 时, 薄膜呈现典型的柱状晶结构生长, 方向垂直于基底表面; 而不含过渡层的薄膜与 Si 基底没有清晰的界面存在。图中 Ti/Al-DLC 薄膜两种界面结构致密, 界面间结合良好, 都未出现分层、开裂或剥落现象。样品成分随深度的变化如图 3c、d 所示。由图可知, 过渡层主要由 Ti、Al 元素组成, 但由于高能 C 离子的轰击、扩散,

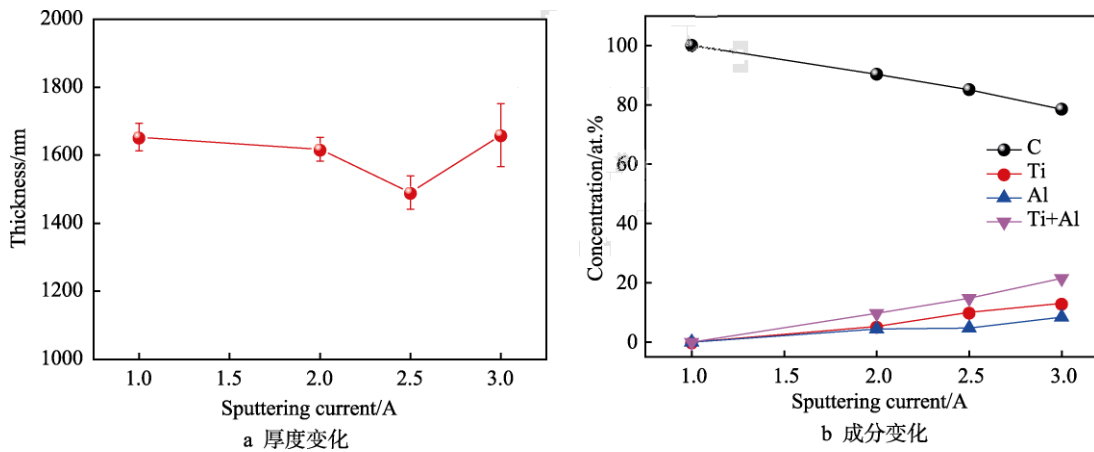


图 2 薄膜厚度和 Ti、Al、C 含量与溅射电流的关系
Fig.2 Relationship between (a) thickness, (b) contents of Ti, Al, C and the sputtering current

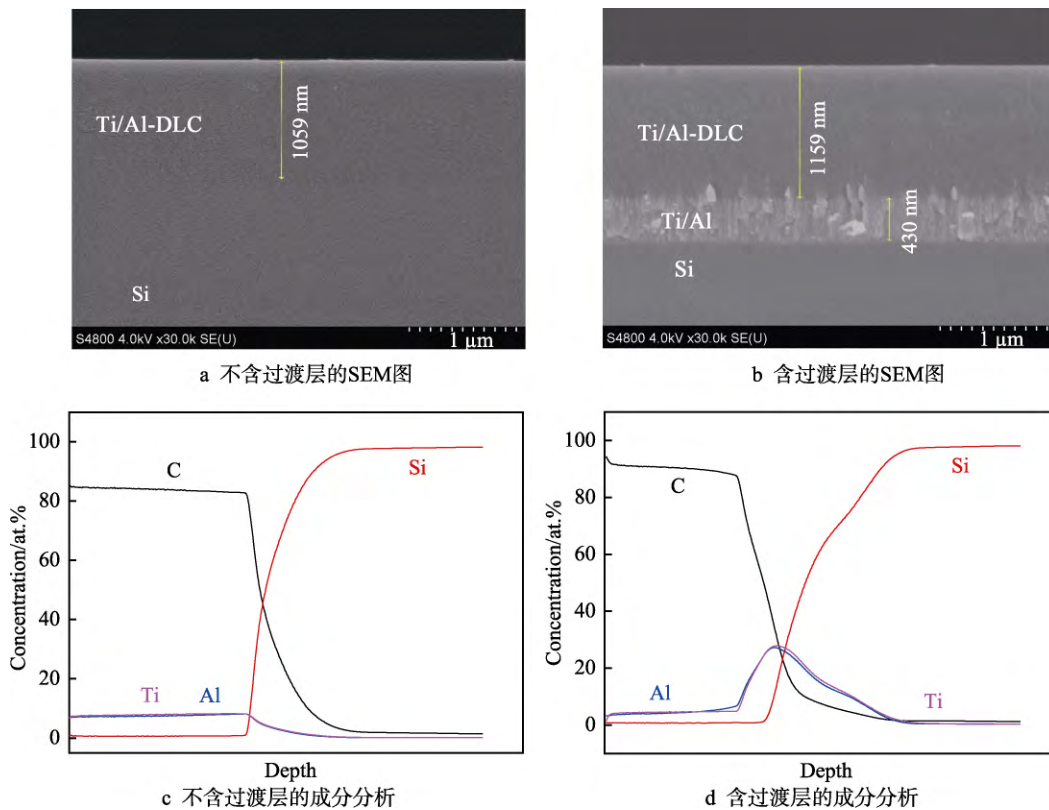


图 3 溅射电流为 2.5 A 时的薄膜形貌及表面深度成分分析
Fig.3 Morphology and deep analysis of components on thin film surface at sputtering current of 2.5 A:
a) SEM of film without Ti/Al transition layer; b) SEM of film with transition layer; c) deep analysis of components on film without Ti/Al transition layers; d) deep analysis of components on film with transition layer

也存在少量 C 元素。薄膜/过渡层和衬底/过渡层的界面均发生了成分交叉,且几乎涵盖整个过渡区域,表明含过渡层界面的成分扩散相对于无过渡层的更显著,结合 SEM 图中柱状晶形貌,暗示过渡层界面处存在促进界面间结合的机械互锁^[31]。

图 4 为 Ti/Al 过渡层区域的 TEM 图、过渡层/DLC 膜及过渡层/Si 基底界面图。由图可知, Ti/Al 过渡层与 DLC 间的界面存在明显的 Ti/Al-C 过渡区域(较暗的是原子序数较大的 Ti/Al 元素的富集区,较亮的主

要以原子序数较小的 C 为主),表明过渡层的添加使薄膜成分交叉严重,有效缓解了薄膜和基底物化性能的差异。衬底与过渡层间存在过渡区 Ti/Al-Si(未发现柱状晶),这种结构提供了较好的结合力。

2.2 薄膜结构演变

为评价过渡层添加后,薄膜中元素的化学键态结构,图 5 显示了不同溅射电流下,薄膜 XPS 谱图的 Al 2p、C 1s 的测试结果。在 Al 2p 的谱图中(图 5a),

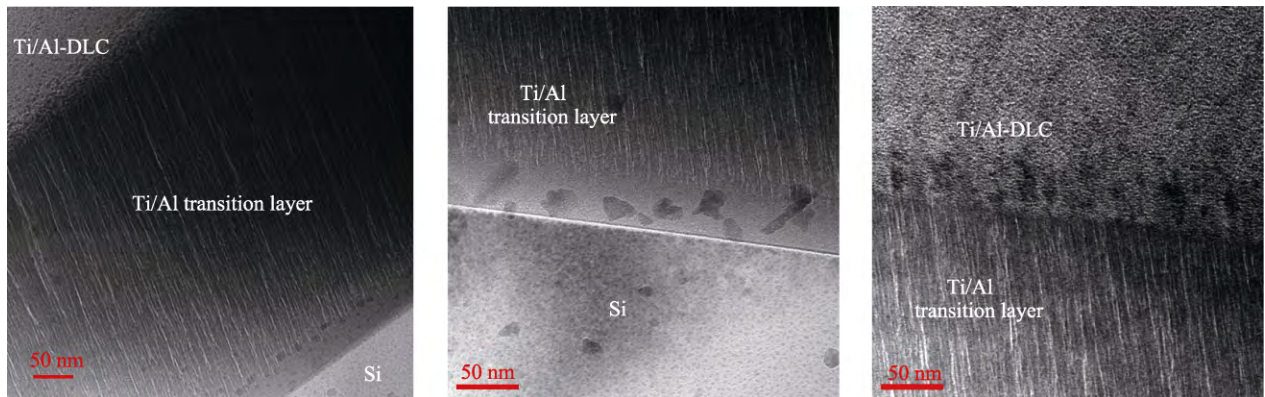


图4 含Ti/Al过渡层的Ti/Al-DLC薄膜的TEM界面形貌
Fig.4 TEM interface morphology of Ti/Al-DLC films with Ti/Al transition layer

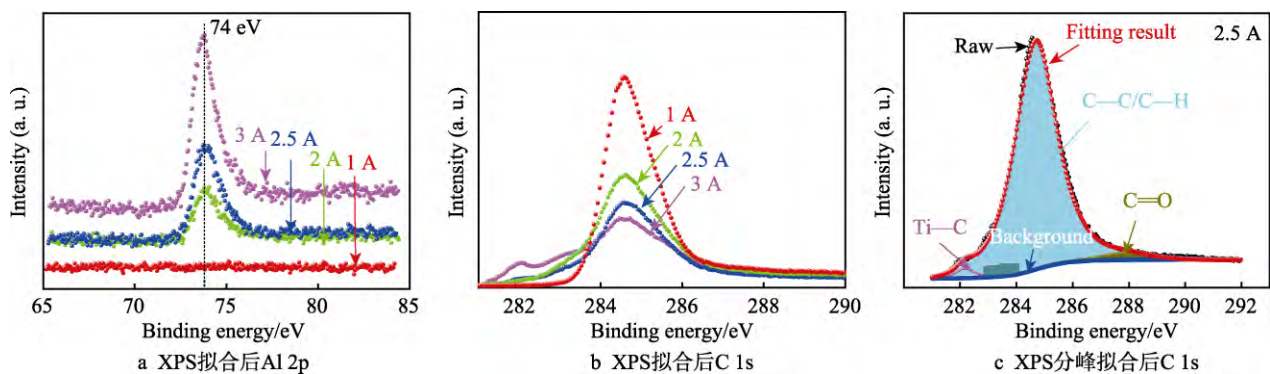


图5 含过渡层的Ti/Al-DLC薄膜的XPS谱图结果
Fig.5 XPS spectra of Ti/Al-DLC films with Ti/Al transition layers: a) Al 2p after XPS fitting; b) C 1s after XPS fitting; c) C 1s peak after XPS peak fitting

74 eV 附近出现一个主峰，对应于 Al—O 和 Al 单质峰^[32-33]，表明 Al 在 DLC 薄膜中主要以单质和金属氧化物的形式存在。C 1s 峰强度随溅射电流增加而逐渐减弱(图 5b)，归因于薄膜中碳含量的降低。如图 5c 所示，当溅射电流为 2.5 A 时，对 C 1s 谱峰进行 Gaussian 分峰拟合后，可分为三个峰——于 284.6 eV 的 C—C/C—H 键、287.9 eV 的 C=O 键和 282.2 eV 的 Ti—C 键^[34]。XPS 结果表明，掺杂金属

元素 Ti、Al 含量随溅射电流的增大而逐渐增加，当溅射电流为 2.5 A 时，Ti 开始与 C 键合，以硬质碳化物相的形式存在于非晶碳网络结构中，这与未添加过渡层的情况相一致^[35]。

图 6 为含过渡层的 Ti/Al-DLC 薄膜的 Raman 光谱及拟合结果。由图 6a 可知，所有薄膜的 Raman 谱在 1000~2000 cm^{-1} 之间呈现一个非对称峰，为典型的非晶碳 Raman 特征峰^[36]。随溅射电流增大，薄膜中

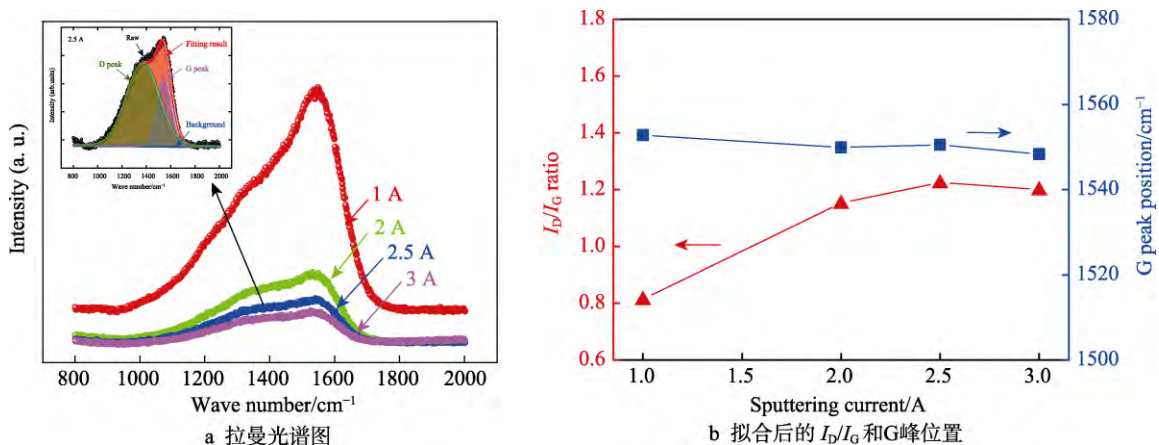


图6 含过渡层的Ti/Al-DLC薄膜的Raman光谱及拟合结果
Fig.6 Raman spectra and fitting results of Ti/Al-DLC films with Ti/Al transition layer: a) raman spectra; b) position of I_D/I_G and G peaks after fitting

Ti、Al 元素含量增加, Raman 强度相对减小, 这主要与金属掺杂导致 DLC 成分相对减少有关。对薄膜 Raman 光谱进行双 Gaussian 函数拟合, 可将其分解为 1580 cm^{-1} 左右的 G 峰和 1350 cm^{-1} 左右的 D 峰, 如图 6a 所示。图 6b 拟合结果表明, 随溅射电流从 1.0 A 增加至 3.0 A 时, Ti、Al 含量逐渐增加, I_D/I_G 先增大, 后逐渐减小, 在 2.5 A 时达到最大值, 而 G 峰位置未发生明显变化, 表明薄膜中的 sp^2 含量先增加后减小。当溅射电流从 1.0 A 增加到 2.5 A 时, 低掺杂含量的 Al 和 Ti 会同时促使 Ti/Al- DLC 薄膜和 C_2H_2 气体中 C 的石墨化。然而, 当电流达到 3.0 A 时, 虽然 Al 掺杂促进了 sp^2 -C 含量的增加, 但浓度较高的 Ti 原子与更多 sp^2 -C 结合, 形成纳米晶碳化物, 导致 sp^2 -C 的总含量减少, 其结果与未添加过渡层的情况相吻合^[35]。

2.3 薄膜力学性能和结合力

Ti/Al-DLC 薄膜的残余应力随溅射电流的变化规律如图 7a 所示。随溅射电流的增大, 残余应力先减小后增大; 当溅射电流为 2.5 A 时, 残余应力达到最小值 0.25 GPa。相同工艺参数下, 在溅射电流为 2.5 A 时, 未添加 Ti/Al 过渡层的 Ti/Al-DLC 薄膜的残余应力为 1.28 GPa^[35]。添加过渡层后, 薄膜内应力进一步降低了约 80%, 表明添加过渡层可以显著降低涂层的残余应力。这主要是因为 Ti/Al 过渡层的添加可显著降低因基体和 DLC 薄膜晶格匹配差异和热膨胀系数不同而导致的高界面应力, 从而使薄膜残余应力进一步降低。

图 7b 为添加 Ti/Al 过渡层的 Ti/Al-DLC 薄膜的硬度、弹性模量随溅射电流的变化, 其变化趋势与不添加过渡层的 Ti/Al-DLC 薄膜相一致。对于添加过渡层的 Ti/Al-DLC 薄膜, 当溅射电流由 1.0 A 增大到 2.5 A 时, 薄膜硬度和弹性模量分别由 25.5 GPa 和 196 GPa 降低到 14.8 GPa 和 145 GPa; 随溅射电流继续增大至 3.0 A, 薄膜硬度和弹性模量分别增加到 16.5 GPa 和 168 GPa。这是由于在 1~2.5 A 的电流范围内, sp^2 -C 含量增多, 薄膜倾向于石墨化, 导致硬度和弹性模量明显降低。而当电流高于 2.5 A 时, 由于在生成的硬质碳化物纳米晶粒和碳基质中, sp^2 -C 含量降低, 从而增加了薄膜的硬度和弹性模量。然而, 在同等条件下, 与添加了 Ti/Al 过渡层的薄膜相比, 不添加 Ti/Al 过渡层的薄膜硬度较小, 在 2.5 A 时的硬度和弹性模量分别为 13.1 GPa 和 140 GPa。图 7c 为添加了 Ti/Al 过渡层的薄膜在不同溅射电流下的 H/E 和 H^3/E^2 比值的变化的变化。在某种程度上, H/E 可以反映失效时的弹性模量, H^3/E^2 代表抗塑性变形能力^[37]。更高的 H/E 和 H^3/E^2 比值, 表明材料具有更优异的韧性。无论是添加了过渡层, 还是没有添加过渡层^[35], 随着溅射电流的升高, 薄膜的 H/E 和 H^3/E^2 比值都逐渐降低, 这也表明韧性降低。随掺杂金属含量增加, 薄膜三维网络结构破坏程度逐渐增加, 加之硬质相碳化物纳米晶的形成和长大, 降低了薄膜的韧性。

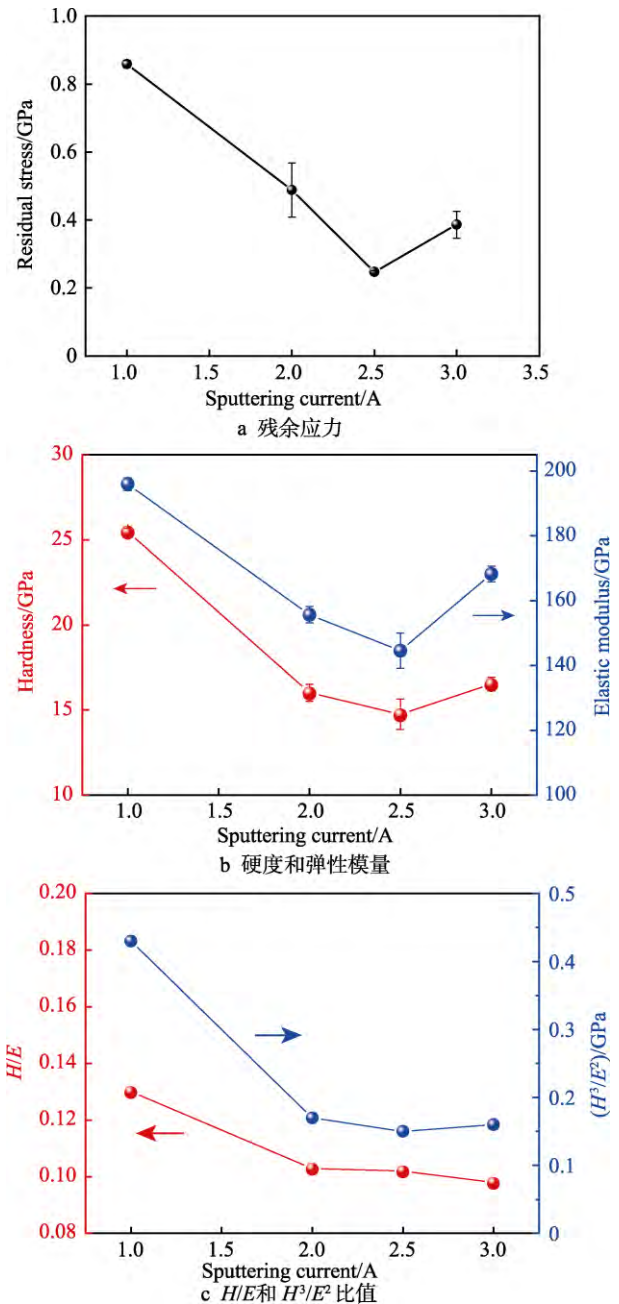


图 7 含 Ti/Al 过渡层的 Ti/Al-DLC 薄膜的残余应力、硬度、弹性模量、 H/E 和 H^3/E^2 与溅射电流的关系
Fig.7 Relationship between the residual stress, hardness, elastic modulus, H/E , or H^3/E^2 and the sputtering current of Ti/Al-DLC films with Ti/Al transition layer

结合力直接反映薄膜与基体的附着程度, 也直接决定膜/基界面的稳定性与持久性。划痕法由于测试方法简单、快捷、结果直观等特点, 可用于相同类型样品的对比试验。图 8 是 2.5 A 溅射电流下制备的有、无 Ti/Al 过渡层的薄膜, 在载荷为 100 N、测试速度为 3 mm/min、划痕长度为 5 mm 条件下的划痕形貌。首先, 在划痕边缘均出现了不同程度的剥落, 但含 Ti/Al 过渡层的薄膜剥落面积较小, 暗示过渡层的添加改善了膜/基结合力。试样在划痕实验过程中出现 3 个阶段, 通常用 L_{c1} 、 L_{c2} 、 L_{c3} 来区分薄膜与基底的结合状况^[38]。记录临界载荷 L_{c3} 为结合力, 即薄膜完全

剥落时的力的大小, 得到无过渡层与有 Ti/Al 过渡层的 DLC 薄膜平均临界载荷 L_{c3} 分别为 54.5、67.2 N, 添加过渡层使 Ti/Al-DLC 薄膜的结合力提高了 19%。结合划痕试验过程中薄膜的剥落形貌显示, 薄膜添加过渡层后的承载能力最优。添加过渡层可在界面处生成较薄的过渡结合区域, 有效缓解膜/基间因热膨胀系数差异而引起的内应力聚集, 从而提高结合力。

图 9 为含过渡层的 Ti/Al-DLC 薄膜在不同测试条件下的划痕形貌。测试条件: 载荷为 100 N, 测试速度分别为 3、5 mm/min, 划痕长度为 3 mm。结果表明, 薄膜在压头作用下, 受力变化的趋势大致相同。当溅射电流为 2 A 时, 3 mm/min 和 5 mm/min 测试速度下的膜基结合力分别为 52 N 和 58 N。随着溅射电流的进一步增加, 膜基结合力下降。这主要是由于掺杂金属含量的增加, 使薄膜三维网络结构破坏程度逐渐增加, 且硬质相碳化钛纳米晶的形成和长大降低了薄膜的韧性, 使薄膜脆性增大, 更易破裂, 导致结合力降低。

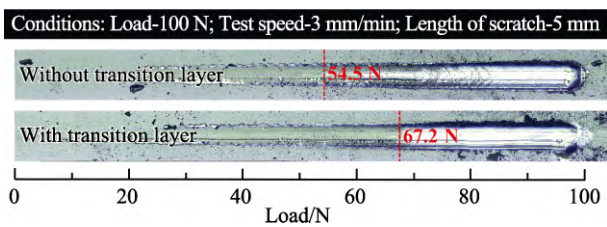
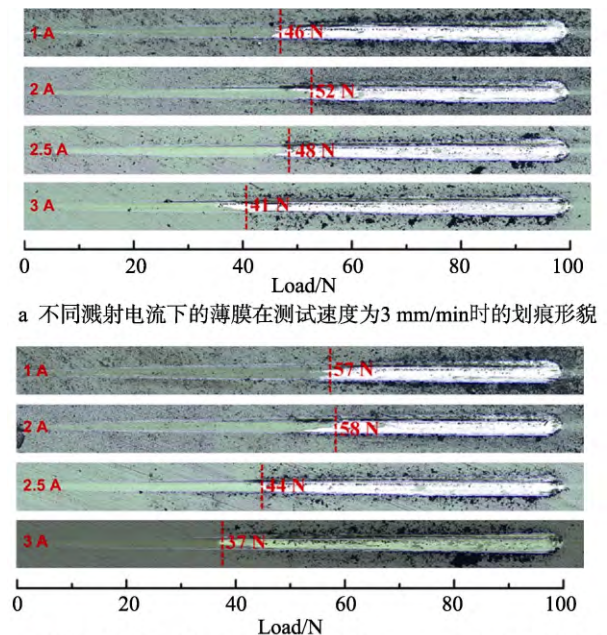


图 8 溅射电流为 2.5 A 的有、无 Ti/Al 过渡层的 Ti/Al-DLC 薄膜划痕形貌

Fig.8 Scratch morphologies of Ti/Al-DLC films with Ti/Al transition layer and without transition layer at a sputtering current of 2.5 A



a 不同溅射电流下的薄膜在测试速度为 3 mm/min 时的划痕形貌

b 不同溅射电流下的薄膜在测试速度为 5 mm/min 时的划痕形貌图

图 9 含 Ti/Al 过渡层的 Ti/Al-DLC 薄膜的划痕形貌
Fig.9 Scratch morphologies of Ti/Al-DLC films with Ti/Al transition layer: a) scratch profiles of 3 mm/min at different sputtering currents; b) scratch profiles of 5 mm/min at different sputtering currents

3 结论

采用线性离子束混合磁控溅射技术制备了添加 Ti/Al 过渡层的共掺杂 DLC 薄膜, 并分析了其结构与性能的变化。得到以下主要结论:

1) 当溅射电流大于 2.5 A 时, 掺杂金属 Ti 原子开始与 C 结合, 形成硬质碳化物纳米颗粒相, 并镶嵌在非晶碳网络结构中。随着掺杂金属含量增加, 薄膜特征逐渐由碳化钛相特征占主导, 而 Al 以单质和氧化态存在, 与未添加过渡层的情况相类似。

2) Ti/Al-DLC 薄膜添加的过渡层呈现典型柱状晶结构, 可促进膜基界面间的机械互锁, 薄膜与基体间的结合力比不含过渡层的薄膜提高了 19%, 且当溅射电流为 2.0 A 时, 界面结合力最好。

3) 随溅射电流增加, 薄膜残余应力和硬度都呈现先减小后增加的趋势。与单纯 Ti/Al 掺杂改善薄膜性能相比, 添加过渡层使得涂层的残余应力进一步降低了 80%, 这归因于 Ti/Al 过渡层可显著降低因基体和 Ti/Al-DLC 薄膜晶格匹配差异和热膨胀系数不同而导致的高界面应力, 从而进一步释放薄膜的残余应力, 同时不损伤薄膜优异的力学性能。

参考文献:

- [1] VETTER J. 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications[J]. Surface & coatings technology, 2014, 257: 213-240.
- [2] BEWILOGUA K, HOFMANN D. History of diamond-like carbon films—From first experiments to worldwide applications[J]. Surface & coatings technology, 2014, 242(4): 214-225.
- [3] DWIVEDI N, KUMAR S, CAREY J D, et al. Influence of silver incorporation on the structural and electrical properties of diamond-like carbon thin films[J]. Acs applied materials & interfaces, 2013, 5(7): 2725-2732.
- [4] BAYON R, IGARTUA A, GONZALEZ J J, et al. Influence of the carbon content on the corrosion and tribocorrosion performance of Ti-DLC coatings for biomedical alloys[J]. Tribology international, 2015, 88: 115-125.
- [5] NIU J, LIU D, OU Y, et al. Deposition of large-area and protective diamond-like carbon coatings on glass substrates by low-pressure dielectric barrier discharges[J]. Chemical vapor deposition, 2010, 16(7-9): 203-205.
- [6] BASMAN N, UZUN R, GOCER E, et al. Electrodeposition of Si-DLC nanocomposite film and its electronic application[J]. Microsystem technologies, 2018, 24(5): 2287-2294.
- [7] 邓乔元, 张腾飞, 武冰洁, 等. 类金刚石薄膜在人工关节摩擦副表面改性的应用[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 1-7.
- [7] DENG Q Y, ZHANG T F, WU B J, et al. Diamond-like carbon film and its application on articular surface of arti-

- ficial joint for increasing wear resistance[J]. Surface technology, 2016, 45(5): 1-7.
- [8] SHI W L, WEI X T, ZHANG W, et al. Developments and applications of diamond-like carbon[J]. Applied mechanics & materials, 2017, 864: 14-24.
- [9] PMM H, MNM N, BASSO F G, et al. Analyses of biofilm on implant abutment surfaces coating with diamond-like carbon and biocompatibility[J]. Brazilian dental journal, 2017, 28(3): 317-323.
- [10] 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: 447.
- XUE Q J, WANG L P. Diamond-like carbon-based film material[M]. Beijing: Science Press, 2012: 447.
- [11] LEJEUNE M, BENLAHSEN M, BOUZERAR R. Stress and structural relaxation in amorphous hydrogenated carbon films[J]. Applied physics letters, 2004, 84(3): 344-346.
- [12] GASSNER G, MAYRHOFER P H, MITTERER C, et al. Structure-property relations in Cr-C/a-C:H coatings deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2005, 200(1-4): 1147-1150.
- [13] GASSNER G, MAYRHOFER P H, PATSCHEIDER J, et al. Thermal stability of nanocomposite CrC/a-C:H thin films[J]. Thin solid films, 2007, 515(13): 5411-5417.
- [14] WANG A Y, LEE K R, AHN J P, et al. Structure and mechanical properties of W incorporated diamond-like carbon films prepared by a hybrid ion beam deposition technique[J]. Carbon, 2006, 44(9): 1826-1832.
- [15] DAI W, ZHENG H, WU G, et al. Effect of bias voltage on growth property of Cr-DLC film prepared by linear ion beam deposition technique[J]. Vacuum, 2010, 85(2): 231-235.
- [16] DAI W, KE P, MOON M W, et al. Investigation of the microstructure, mechanical properties and tribological behaviors of Ti-containing diamond-like carbon films fabricated by a hybrid ion beam method[J]. Thin solid films, 2012, 520(19): 6057-6063.
- [17] PU J, ZHANG G, WAN S, et al. Synthesis and characterization of low-friction Al-DLC films with high hardness and low stress[J]. Journal of composite materials, 2013, 49(2): 199-207.
- [18] AHMED M H, BYRNE J A. Effect of surface structure and wettability of DLC and N-DLC thin films on adsorption of glycine[J]. Applied surface science, 2012, 258(12): 5166-5174.
- [19] DAMASCENO J C, JR S S C, JR F L F, et al. Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates[J]. Surface & coatings technology, 2000, 133(11): 247-252.
- [20] DAI Y F, JIANG M F, YANG Y S, et al. Influence of source gas flow ratio on the proteins adsorbability of F-DLC film[J]. Acta physica sinica, 2011, 60(11): 2509-2515.
- [21] NOSHIRO J, WATANABE S, SAKURAI T, et al. Deposition of WS₂/DLC nanocomposite films and their tribological properties[J]. Journal of the surface finishing society of Japan, 2005, 56(9): 535-540.
- [22] TAKENO T, ABE S, ADACHI K, et al. Deposition and structural analyses of molybdenum-disulfide (MoS₂)-amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) composite coatings[J]. Diamond & related materials, 2010, 19(5): 548-552.
- [23] YANG S, CAMINO D, JONES A H S, et al. Deposition and tribological behavior of sputtered carbon hard coatings[J]. Surface & coatings technology, 2000, 124(2): 110-116.
- [24] CHANG C L, YANG F C, CHANG T M, 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(9): 977-984.
- [25] 卓国海, 柯培玲, 李晓伟, 等. 不同过渡层对 DLC 薄膜力学性能和摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 39-47.
- ZHUO G H, KE P L, LI X W, et al. Influences of different interlayers on mechanical and tribological properties of DLC films[J]. China surface engineering, 2015, 28(6): 39-47.
- [26] BEWILOGUA K, COOPER C V, SPECHT C, et al. Effect of target material on deposition and properties of metal-containing DLC (Me-DLC) coatings[J]. Surface & coatings technology, 2000, 127(2): 223-231.
- [27] DAI M J, WEI C B, ZHOU K S, et al. Properties of W/DLC/W-S-C composite films fabricated by magnetron sputtering[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015, 25(9): 3002-3011.
- [28] LI X W, GUO P, SUN L, et al. Ti/Al co-doping induced residual stress reduction and bond structure evolution of amorphous carbon films: An experimental and ab initio study[J]. Carbon, 2017, 111: 467-475.
- [29] KONG C, GUO P, SUN L, et al. Tribological mechanism of diamond-like carbon films induced by Ti/Al co-doping[J]. Surface & coatings technology, 2018, 342: 167-177.
- [30] LEE K R, EUN K Y, KIM I, et al. Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels[J]. Thin solid films, 2000, 377-378: 261-268.
- [31] ZHANG G, YAN P, WANG P, et al. The preparation and mechanical properties of Al-containing a-C:H thin films[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2007, 40(21): 6748-6753.
- [32] HAN X, ZHENG J, ZHANG S, et al. Microstructure and tribological properties of Al-DLC coatings in water[J]. Tribology, 2017, 37(3): 310-317.
- [33] WANG Q, ZHOU F, ZHOU Z, et al. Influence of Ti content on the structure and tribological properties of Ti-DLC coatings in water lubrication[J]. Diamond & related materials, 2012, 25(18): 163-175.
- [34] GUO T, KONG C, LI X, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti/Al co-doped DLC films: Dependence on sputtering current, source gas, and substrate bias[J]. Applied surface science, 2017, 410: 51-59.
- [35] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials science & engineering reports, 2002, 37(4): 129-281.
- [36] SAKHAROVA N A, FERNANDES J V, OLIVEIRA M C, et al. Influence of ductile interlayers on mechanical behaviour of hard coatings under depth-sensing indentation: A numerical study on TiAlN[J]. Journal of materials science, 2010, 45(14): 3812-3823.
- [37] TANG C, STEINBRUECK M, STUEBER M, et al. Deposition, characterization and high-temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti₂AlC-coated zircaloy-4[J]. Corrosion science, 2018, 135: 87-98.