

偏压对 GLC 镀层的结构及应力的影响研究

严富学,白力静,殷鹏

(西安理工大学,西安 710048)

[摘要] 采用磁控溅射离子镀技术制备了类石墨镀层(GLC),利用扫描电子显微镜(SEM)测量了镀层的厚度、X射线衍射仪(XRD)研究了材料的物相和应力,并结合透射电子显微镜(TEM)观察和分析了材料的组织结构。研究结果表明:不同偏压下得到的镀层结构相同,均为非晶为主的类石墨镀层,并且随着偏压增大,膜厚逐渐减小;在所研究的偏压下,应力变化规律是随着偏压的增加,样品与基体的复合应力先增大,后减小,其中 -65 V 时达到最大值。

[关键词] GLC 薄膜;薄膜应力;偏压

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)02-0028-03

Effects of Bias Voltage on Microstructure and Stress of GLC Films

YAN Fu-xue, BAI Li-jing, YIN Peng

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

[Abstract] The GLC(Graphite-Like Carbon) films were synthesized by the magnetron sputtering ion plating technology. The thickness of the films was measured by scanning electron microscopy (SEM), the microstructure and stress of the films were determined by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM), respectively. The results indicate that amorphous GLC films are obtained with the different bias voltage, and as the bias voltage increasing, the film thickness gradually decreases. At the same time, in the given the bias voltage, the stress value of the film first increases and then decreases along with the bias voltage increasing, which reaches the maximum value when the bias voltage value up to -65 V.

[Key words] GLC films; films stress; bias voltage

以 sp^2 为主的类石墨非晶碳膜(Graphite Like Carbon,简称 GLC)^[1]是一种具有高硬度、小摩擦因数、低磨损率等优点的材料,可以应用于生物骨骼和刀具生产行业^[2-3]。采用磁控溅射技术制备 GLC 镀层的工艺已经相对成熟,但在制备镀层时,基体材料和表层之间的结合力大小对成膜的质量好坏至关重要,因为膜在制备和后续的处理过程中固有的内应力削弱甚至破坏薄膜与基体间的附着,严重时会造成膜层产生龟裂、脱落,这会严重影响到镀膜的应用。因此有必要对镀层与基体材料之间产生的应力进行研究。其中影响力最大的因素是溅射偏压,因为偏压可为等离子体提供能量,使其加速向基体运动,利用粒子的轰击作用在提高沉积效率和膜基结合力的同时,也显著改变镀层的应力分布^[4]。对用于摩擦磨损的磁控溅射离子

镀层,基体上承受的压应力越大,镀层在使用过程中越好。

薄膜应力的测试方法有多种,主要有激光宏观变形法^[5]和 X 射线法。前者主要是利用测量基片弯曲曲率的变化方法确定应力的,后者主要是通过测量晶格变形量的大小来测量薄膜应力的,比较 2 种方法的测量结果,发现采用 X 射线衍射法测量精度高于激光法^[6]。本文即采用 X 射线法测试制备出的薄膜样品的应力。但是,X 射线法测量应力时一般要求样品是晶体,穿透深度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右,对于非晶材料和厚度在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的薄膜来说,一般认为无法采用这种方法测量应力。作者即采用测量基体材料应力变化的方法来研究薄膜应力的变化规律,对超薄非晶薄膜应力的测试方法进行探索。

[收稿日期] 2010-01-03

[基金项目] 西安理工大学青年基金资助项目(210601)

[作者简介] 严富学(1975—),男,河南人,博士研究生,西安理工大学讲师,主要从事 X 射线衍射和功能薄膜教学与研究。

1 实验

1.1 试样的制备

本实验基体材料为 W6Mo5Cr4V2 高速钢。在 5 种不同的溅射偏压下制备样品,即 -30 V , -50 V , -65 V , -90 V , -120 V 。

采用英国 Teer 公司的闭合场非平衡磁控溅射离子镀 UDP450/4 设备,背底真空度达到 $3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 时,启动 2 个 Cr 靶,加载电流,并在基体试样上加载一定的负偏压,通入氩气进行 30 min 离子清洗;改变 2 个 Cr 靶上的电流,这个阶段是用来沉积 Cr 底层,时间为 3 min;然后启动 2 个石墨靶并在靶上逐渐加载电流,而将 2 个 Cr 靶电流做以调整,调整基体偏压,这个阶段用来沉积 $\text{Cr} \rightarrow \text{C}$ 过渡层,沉积时间为 15 min;维持 2 个石墨靶的靶电流,并将 2 个 Cr 靶的靶电流改变,此时基体上的负偏压基本不变,这个阶段用来沉积表面工作层,即稳定的碳层,沉积时间为 210 min。

1.2 试样的检测

1.2.1 物相结构的检测

1) X 射线衍射仪(XRD)。

实验采用日本岛津公司生产的 XRD-7000 型衍射仪对 GLC 镀层的物相结构和应力进行分析。

测试物相的条件为:对于薄膜镀层的物相结构,实验采用掠入射法,掠射角度为 1° ;Cu 靶;步长 0.02° ;扫描速度 $10^\circ/\text{min}$;管压 40 kV,管流 40 mA。

测试应力的实验条件为:Cr 靶;步长 0.1° ;扫描速度 $2^\circ/\text{min}$;管压 30 kV,管流 40 mA。

2) 高分辨透射电子显微镜。

实验采用日本电子公司生产的 JEM-3010 型透射电子显微镜,对 GLC 表面结构进行分析。

1.2.2 膜层厚度的检测

实验采用日本电子公司的 JSM-6700F 型扫描电子显微来测试膜的厚度。

2 结果和讨论

2.1 膜层相结构和厚度的分析

图 1 为不同偏压下镀层的 X 射线衍射分析图谱。由图 1 可见不同偏压下镀层 XRD 图谱基本相同,衍射峰相对较宽,说明 GLC 可能为非晶态镀层。从图 1 中还可以看出随着偏压的升高,衍射峰的强度越来越弱,由于其他实验条件完全相同,说明膜厚度也逐渐减小。采用场发射扫描电子显微镜,测量样品截面膜层的厚度,测量采用选取 3 个不同部位然后求平均值的办法

确定膜的厚度,测试结果见表 1。

表 1 膜厚度的测试结果

Tab. 1 The result of film thickness

偏压/V	-30	-50	-65	-90	-120
平均膜厚/ μm	1.22	1.15	1.12	1.02	0.96

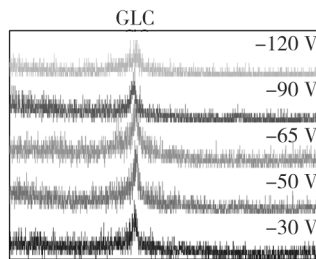


图 1 GLC 镀层的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD results of GLC coating

从表 1 的测量结果可以看出厚度变化趋势和图 1 衍射峰的高低测试结果是一致的。出现这种现象的原因是随着偏压的增大,离子对表面的轰击作用增强,但表面的反溅射作用也有所增强,所以厚度有稍有下降。为了进一步研究 GLC 膜的结构,采用透射电子显微镜对膜层进行了分析,结果见图 2。

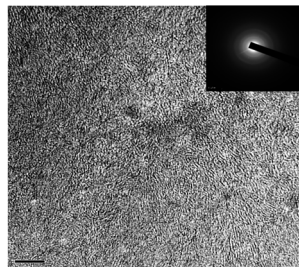


图 2 GLC 薄膜的 TEM 形貌

Fig. 2 TEM images showing morphology of GLC film

综合衍射和透射电镜的测试结果,可以认为 GLC 镀层以非晶结构为主,同时也存在少量的纳米晶或微晶,纳米晶或微晶可能是 Cr-C 过渡层产生衍射的结果。同时,采用不同的偏压时,镀层相结构没有明显变化,这说明偏压不是影响镀层相结构的因素之一。

2.2 偏压对镀层内应力的影响

采用 XRD 检测不同偏压下镀层的内应力。样品的大小为 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$,采用同倾法对样品进行测试。试样放置在测角仪的圆心处,测角仪的计数管扫描平面与试样的转动方向重合,试样转动某角度获得 ψ 角,从而得到衍射图样,本试验 ψ 角选择了 0° , 15° , 30° 和 45° 。由于镀层较薄,因此测得的内应力为镀层和基体复合内应力,但可作不同偏压下的定性比较。图 3 为内应力随偏压的变化曲线。

由图 3 可以看出随着偏压的变化镀层内应力变化

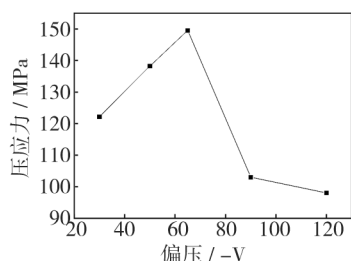


图3 不同偏压下的内应力

Fig. 3 The internal stress of different bias voltage

较大。随偏压的升高压应力绝对值先增加,到-65 V 达到最大值后又下降。偏压对压应力的影响主要是因为偏压控制着轰击离子的能量。C. A. Davis^[7]认为,当镀层在沉积过程中同时受到高能粒子(离子或原子)轰击时,镀层应力的大小与镀层材料、基底材料、镀层沉积速率、能流密度以及离子能量有关,并给出了如下的计算式:

$$\sigma \propto \frac{\frac{Y}{1-\nu} E^{1/2}}{\frac{R}{j} + K E^{5/3}}$$

式中: E 为离子能量; K 为与材料相关的系数; R 为沉积速率; j 为能流密度; Y 为镀层的杨氏模量; ν 为是镀层的泊松比。从上式可以推导出,应力与离子能量之间的变化分为2个区域。当离子能量较小时,随着离子能量的增加,镀层应力呈增加趋势。当离子能量过大时,随着离子能量的增加,镀层应力相应地减小。这和实验结果是一致的。而-65 V 时基体所受的压应力最大,这也和镀层在此时的摩擦磨损性能最佳的规律是相复合的^[8]。

3 结论

1) 偏压对 GLC 碳膜的相结构无明显影响,但随

着偏压增大,膜厚逐渐减小。

2) 不同偏压下的应力变化规律是随着偏压的增加,基体的应力先增大,后减小,其中-65 V 时达到最大值。

[参 考 文 献]

- [1] 杜军,何家文.类石墨碳膜的制备及其与类金刚石碳膜的区分[J].中国表面工程,2005,18(4):6-8.
- [2] Kulikovskiy V, Metlov K, Kurdyumov A, et al. Study of the Structure of Hard Graphite-like Amorphous Carbon Films by Electron Diffraction[J]. Diamond and Related Materials, 2002, (11): 1467-1471.
- [3] Yang S, Teer D G. Investigation of Sputtered Carbon/Chromium Multi-layered Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 131: 412-416.
- [4] 白力静,张国君,蒋百灵.偏压对 CrTiAlN 镀层组织形貌及磨损性能的影响[J].材料热处理学报,2006,27(5):100-103.
- [5] 杭凌侠, Y Yin, 徐均琪,等.非平衡磁控溅射 DLC 薄膜应力研究[J].光电工程,2005,32(10):1-5.
- [6] 王成,张贵彦,马莹,等.薄膜应力测量方法研究[J].激光与光电子学进展,2004,41(9):28-32.
- [7] Davis C A. A Simple Model for the Formation of Compressive Stress in Thin Films by Ion Bombardment[J]. Thin Solid Films, 1993, 226(1): 30-34.
- [8] 马婕,蒋百灵,张永宏. Cr 靶电流对 Cr 改性类石墨薄膜摩擦磨损性能的影响[J].磨擦学学报,2007,27(5):437-440.

(上接第6页)

度、导电性和透气性能等服用性能进行了检测。分析表明:

1) 化学镀镍后,织物的强度降低,可能的原因是前处理工艺对织物有腐蚀作用。

2) 化学镀镍后,织物的电阻值降低,导电性能明显增强。

3) 化学镀镍后,织物的透气量略有降低,原因是由于表面形成一层金属镍,使织物纤维加粗,纤维之间的空间减小。

[参 考 文 献]

- [1] 孙斌,刘超锋.不同织物化学镀镍镀层形貌对比研究[J].表面技术,2008,37(6):10-11.
- [2] 张辉,刘荣立.涤纶织物铜-银双层化学镀研究[J].表面技术,2008,37(2):21-22.
- [3] 俞丹,何瑾馨,马跃辉,等.新型电磁屏蔽纺织品化学镀前处理活化膜的制备及表征[J].印染助剂,2009,26(2):24-27.
- [4] 王岚岚,吴之传,刘良中.针织腈纶织物化学镀铜的研究[J].丝绸,2009,(1):20-22.