

# 提高溅射沉积 $\text{MoS}_2$ 膜耐磨性的途径及分析

## Study on the Methods to Improve the Properties of Sputtering Deposited $\text{MoS}_2$ Films

张晓玲, 胡奈赛, 何家文 (西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

ZHANG Xiao-ling, HU Nai-sai, HE Jia-wen

(State Key Laboratory for Mechanical Properties of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**[摘要]** 分析了影响气相沉积  $\text{MoS}_2$  膜摩擦学性能的因素, 讨论了通过复合膜技术和膜的后处理技术改善  $\text{MoS}_2$  膜性能的途径。

**[关键词]** 固体润滑; 溅射沉积;  $\text{MoS}_2$  膜

**[中图分类号]** TB383 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4381 (1999) 10-0044-04

**Abstract:** In this paper, the factors that affect the lubricating properties of sputtering deposited  $\text{MoS}_2$  films were summarized, and the composite film techniques and the post-deposition treatment techniques were also discussed.

**Key words:** solid lubricant; sputtering deposition;  $\text{MoS}_2$  films

随着表面技术的发展, 相继出现了硬度越来越高的涂(镀)层, 金刚石膜即标志着表面技术向硬膜的极值挑战。从摩擦学的角度考虑, 并不总是硬度越高越好, 而要求表面既有较高的耐磨性, 又有良好的减磨性。金刚石得天独厚地兼具两方面优点。因此, 在研究硬膜的同时, 以  $\text{MoS}_2$  为代表的固体润滑膜的研究也一直受到广泛重视。

1969 年由美国 NASA, T. Spalvin 开发的  $\text{MoS}_2$  溅射镀膜技术<sup>[1]</sup>, 为  $\text{MoS}_2$  膜的研究和应用开辟了新的途径, 引起了世界范围的广泛关注。发展至今已出现了射频溅射<sup>[2,3]</sup>、磁控溅射<sup>[3]</sup>、反应溅射<sup>[4]</sup>、离子束辅助沉积 (IBED)<sup>[5]</sup>、脉冲激光沉积 (PLD)<sup>[6]</sup>等多种沉积技术。Roberts 通过改进溅射技术, 获得致密的在真空下磨损系数为 0.01 的  $\text{MoS}_2$  膜<sup>[3]</sup>, Martin 等通过控制溅射膜的杂质含量、晶粒尺寸等使  $\text{MoS}_2$  在真空下的摩擦系数降为 0.001<sup>[7]</sup>, 充分展示了  $\text{MoS}_2$  所特有的减磨、润滑的优异性能。

在低摩擦系数的同时又要求提高其耐磨性, 目前对  $\text{MoS}_2$  膜的研究, 主要是在保证获得低而稳定的摩擦系数的基础上, 提高在空气中一定湿度及温度条件下的耐

磨性。本文分述了通过复合膜技术改善  $\text{MoS}_2$  膜性能的途径。

### 1 单相膜技术

单相膜技术, 即通过控制成分、结构、晶体取向、膜厚及致密度等改善  $\text{MoS}_2$  膜的性能。

#### 1.1 晶体结构

有人认为<sup>[8]</sup>非晶态  $\text{MoS}_2$  膜对润滑不利。但也有不少研究表明, 当  $\text{MoS}_2$  膜为非晶态或结晶度很低时, 在摩擦力作用下可变为晶态, 且晶体呈基面取向, 从而仍表现出良好的润滑特性<sup>[5]</sup>。高分辨 TEM 发现, 非晶态  $\text{MoS}_2$  膜的润滑能力在于其中分布了尺寸约 5nm 沿基面取向的晶团<sup>[9]</sup>。影响  $\text{MoS}_2$  结晶状态的因素主要有:

(a) 基板表面形貌。在表面缺陷处, 膜的生长方向变得杂乱, 易形成积瘤, 影响膜层寿命<sup>[10]</sup>。

(b) 基板温度。当基板温度降低时, 到达基板上的原子迁移率减小, 难以相互扩散聚集而形成晶核。虽然在不同试验条件下, 出现非晶态的具体温度范围不同, 其总的趋势是, 低温易形成非晶态。如 Hilton<sup>[8]</sup>在 25~300℃ 底材上获得晶态  $\text{MoS}_2$ , 当温度低于 7℃ 时形成了非晶态膜。文献<sup>[11]</sup>表明, 当基板温度升至 100~300℃

**[收稿日期]** 1998-03-21; **[修订日期]** 1999-08-06

时易获得基面膜, 温度低于 100℃ 时得到非晶态结构。

(c) 水分压。Buck<sup>[12]</sup>认为, 水分压是影响溅射 MoS<sub>2</sub> 膜晶体结构的重要因素。随着水分压升高, MoS<sub>2</sub> 膜会由基面取向变为棱面取向, 直至形成非晶态。此外, 离子轰击、共沉积离子等因素也会影响膜晶体结构。值得注意的是, 非晶态 MoS<sub>2</sub> 膜也表现出良好的润滑性, 故应进一步研究。

### 1.2 晶粒取向及膜层致密度

当 MoS<sub>2</sub> 的 (002) 面与基板表面平行取向时称为基面膜。与棱面膜相比, 基面膜具有低的摩擦系数和高的耐磨寿命<sup>[5]</sup>。基面膜结构致密, 易于防止吸潮氧化; 也有利于增加有效膜厚, 延长耐磨寿命。

但由于 MoS<sub>2</sub> 的棱面界面能高, 其生长速度大于基面, 当溅射膜厚度大于 0.1 μm 左右时, 主要以棱面方式生长<sup>[13]</sup>形成柱状或针状疏松组织, 既影响其润滑性能, 又易吸潮、氧化和剥落。

### 1.3 S/Mo 比

由于选择溅射、气相反应和被氧原子置换等原因, 气相沉积 MoS<sub>2</sub> 膜一般表现为 S 不足, S/Mo 比通常为 1.6~1.8, S/Mo 比变化对耐磨性的直接影响还研究得不多。曾证明 MoS<sub>x</sub> 中<sup>[14]</sup>, 当  $x \geq 1.2$  就有可能形成六方结构, 这种结构随  $x$  值的增大而增多。对溅射 MoS<sub>2</sub> 的化学计量比分析发现<sup>[11]</sup>, 当 S/Mo 比为 1.2~1.5 时易得基面膜, 过大时将出现棱面膜取向, 控制 Ar 分压有助于获得基面取向。

用 IBED 技术沉积 MoS<sub>2</sub> 时, 获得基面膜的首要控制因素是<sup>[15]</sup>: 沉积过程中离子与原子之比  $R$ , 其次是基板温度  $T$ 。当  $0.03 < R < 0.05$  和  $T > 423\text{K}$  时, 基面衍射强度最高而膜厚和基板成分对此不产生影响。

### 1.4 杂质含量

沉积 MoS<sub>2</sub> 膜的杂质元素主要有氧, 碳和氢, 其中溅射膜的杂质含量可达 ~40at%, 而 IBED 膜的杂质含量一般小于 10at%。氧在膜中可能形成氧化物, 也可能置换硫。当氧作为置换元素时, 可使 MoS<sub>2</sub> 膜致密性提高, 硬度增加, 有利于耐磨寿命的延长。形成 MoS<sub>2-x</sub>O<sub>x</sub> 固溶体时, 晶体在  $C$  轴方向距离增加, 使摩擦系数减小<sup>[16]</sup>, 但也发现其脆性增加, 使耐磨性下降<sup>[17]</sup>。

### 1.5 膜厚

减摩膜一般存在厚度的临界值, 当膜厚适中时, 摩擦系数最低。对 MoS<sub>2</sub> 膜而言, 若以柱状晶生长时, 摩擦一开始, 顶部的膜就被磨去成为磨屑, 从而增加了摩擦阻力。就摩擦过程而言, 对寿命真正起作用的是有效膜厚, MoS<sub>2</sub> 此值范围为 0.07~2 μm, 通常为 0.2~0.6 μm<sup>[18]</sup>。不过, 对共沉积 MoS<sub>2</sub> 膜的研究发现, 耐磨寿

命随膜厚的增加不断提高。

### 1.6 膜基结合力

MoS<sub>2</sub> 与大部分的金属都有较强的粘附性, 影响膜基结合力的主要因素有基体清洁度、表面形貌、膜层生长方式以及杂质含量等。与溅射膜相比, IBED 膜存在界面共混、杂质含量少、晶粒细等特点, 故膜基结合强度高。

## 2 复合膜技术

到目前为止, 就单相膜技术而言, 虽然在控制膜的结晶方式、晶粒取向从而获得低摩擦等方面取得了较大进展, 但对改善 MoS<sub>2</sub> 的耐湿性、提高其耐磨寿命的作用是有限的, 且工艺控制难度较大。相比之下, 复合膜技术则显示了非常诱人的发展前景。

### 2.1 共沉积技术

#### 2.1.1 共沉积物质

金属: Au, Ag, Cu, Ni, Pb, Ta 等。

非金属: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>O, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, 石墨, BN, PTFE

#### 2.1.2 共沉积的作用

(1) 避免氧化吸潮: 溅射沉积 MoS<sub>2</sub> 膜组织疏松, 在空气中存放后易出现表面氧化, 而 MoS<sub>2</sub>-Ag 共沉积膜未氧化, 耐磨性可达纯 MoS<sub>2</sub> 膜的 24 倍<sup>[18]</sup>。MoS<sub>2</sub> 与 PTFE 共沉积, 在相同条件下, 摩擦系数从 0.2~0.3 降到 0.1, 寿命延长 10 倍, 抗湿性能好, MoS<sub>2</sub>-石墨共沉积膜也具有有良好的抗湿性能<sup>[18]</sup>。

(2) 改善膜层结构: 从热力学角度考虑, 共沉积物质趋于占据 MoS<sub>2</sub> 的活性面, 有利于基面膜的形成, 一般共沉积膜比纯 MoS<sub>2</sub> 膜结构致密<sup>[8]</sup>, 借助 X 射线及拉曼分析发现 Pb-Mo-S 膜为非晶态, 在摩擦力作用下表层几十纳米发生再结晶, 从而保持了低摩擦特性。

(3) 弥散强化: 文献 [10] 证明 MoS<sub>2</sub>-Au 膜中 Au 在其中均匀分布。用 X 射线衍射分析证明 MoS<sub>2</sub>-Au 膜中 Au 以结晶状态存在<sup>[16]</sup>。共沉积物质分散于 MoS<sub>2</sub> 膜中可抑制 MoS<sub>2</sub> 的剪切变形, 提高裂纹形成和扩展阻力, 提高耐磨寿命, 但对其机理的深入研究还未见报道。

(4) 降低摩擦系数、提高寿命: 所选择共沉积膜的摩擦系数一般比纯 MoS<sub>2</sub> 低<sup>[6,19]</sup>或保持不变, 如 Pb-Mo-S 膜中, 当 Pb < 26at% 时, 可降低摩擦系数, 使耐磨寿命提高 2 倍。当 Pb > 50at% 时, 磨损寿命低, 摩擦系数高。文献 [19] 指出, 共沉积膜中金属元素的加入量应为 5%~8%。前已提及, 与单相膜不同, 共沉积膜的寿命随膜厚的提高而增加<sup>[10]</sup>。

共沉积技术可以从化学、物理等方面,通过合理地选择共沉积物质及工艺参数,实现摩擦学性能最佳设计,随着其研究的深入,将为  $\text{MoS}_2$  膜的合理利用和开发开辟更加广阔的前景。

## 2.2 多层膜技术

在纳米或亚微米范围内由  $\text{MoS}_2$  与其它金属交替成膜。Hilton 等<sup>[18,20]</sup>将  $\text{MoS}_2/\text{Ni}$  或  $\text{MoS}_2/\text{Au}-20\%\text{Pd}$  交替成膜得到了致密的、基面取向结构,提高了耐磨性。文献 [21] 采用 10nm 厚  $\text{MoS}_2$  与 1nm 厚 Ni 交替成膜,得到了致密的硬度为 HV570 的膜。

## 2.3 中间层

膜基间加入薄而硬的中间层(如 B,  $\text{TiB}_2$ , BN),可使  $\text{MoS}_2$  与钢的摩擦系数降低 50%。 $\text{TiC}$  和  $\text{CrSi}$  中间层可延长钢球轴承上溅射  $\text{MoS}_2$  使用寿命,在 404 钢底材上加  $5\mu\text{m}$  钼中间层后,溅射  $\text{MoS}_2$  与  $\text{MoS}_2\text{-Au}$  与红宝石球摩擦时寿命均大大提高<sup>[18]</sup>。文献 [22] 证明,  $\text{TiN}$  可作为  $\text{MoS}_2$  与基体间的扩散阻挡层。可见,中间层的加入是对材料抗磨性与减摩性综合应用的有益探索,这种硬膜与软膜的有机结合,也为摩擦研究注入了新的内容。

## 3 膜的后处理技术

### 3.1 离子轰击

离子轰击溅射  $\text{MoS}_2$  膜可提高其致密度,促进界面原子扩散混合,提高膜基结合力,并出现非晶态结构。采用 75keV  $\text{Ar}^+$  轰击后,  $\text{MoS}_2$  膜的摩擦系数由 0.05 提高到 0.16,寿命提高 10 倍<sup>[23]</sup>。采用 75MeV Ni 离子轰击  $0.8\mu\text{m}$   $\text{MoS}_2$  膜,刮削试验证明膜基结合力由 55N 提高到 121N<sup>[24]</sup>。

### 3.2 激光处理

溅射  $\text{MoS}_2$  膜经激光处理后,表面硬度提高,摩擦系数变化不大,使低载荷下耐磨寿命提高,但降低了高载荷下的耐磨寿命。文献 [25] 证明,激光处理对  $\text{MoS}_2$  膜组织结构的影响不大,可降低其中  $\text{MoO}_3$  含量。

### 3.3 扩散处理

在含 S 气氛中于  $500\sim 800\text{C}$  下扩散处理后,得到  $\text{MoS}_2$  层+扩散层深度为  $10\sim 100\mu\text{m}$ ,使膜基结合强度提高,并提高了耐磨性<sup>[26]</sup>。

## 4 结束语

减摩与抗磨是摩擦学研究的主要内容,前者对应着摩擦过程中接触、变形、粘着等,后者则取决于裂纹的形成、扩散、连接等过程,二者不是直接对应的,有时

甚至是相反的。

以往的研究往往只偏重于某一方面,而不能使减摩与抗磨兼得。目前对  $\text{MoS}_2$  膜的研究是对减摩与抗磨合理搭配的有益尝试。对此开展深入研究,无论在理论上还是在实践上都具有重要意义。

## 参考文献

- [1] T. Spalvins. Deposition of  $\text{MoS}_2$  Films by Physical Sputtering and their Lubrication Properties in Vacuum [J]. ASLE Trans. 1969, 12: 36.
- [2] 朱才录,徐锦芬. 射频溅射涂敷  $\text{MoS}_2$  润滑膜及其结构润滑性能的研究 [J]. 固体润滑, 1982, 1: 16.
- [3] E. W. Roberts. Ultralow Friction Films of  $\text{MoS}_2$  for Space Application [J]. Thin Solid Films, 1989, 181: 461~473.
- [4] Jacob A. Obeng, Fleng. L. Schrader. Reactive sputtering of molybdenum sulfide thin films. Surf. Coat. Technol. 1994, 68/69: 422~426.
- [5] E. Seitzman, R. N. Bolster and I. L. Singer. Relationship of Endurance to Microstructure of IBAD  $\text{MoS}_2$  Coatings [J]. Tribol. Trans. 1995, 38 (2): 445.
- [6] J-P. Hirvonen, J. Koskinen, J. R. Jervis et al. Present progress in the development of low friction coatings [J]. Surf. Coat. Technol. 1996, 80: 139~150.
- [7] J. M. Martin, H. Pascal, C. Donnet et al. Superlubricity of  $\text{MoS}_2$ : Crystal Orientation Mechanisms [J]. Surf. Coat. Technol. 1994, 68/69: 427.
- [8] M. R. Hilton, R. Bauer and P. D. Fleischauer. Tribological Performance and Deformation of Sputter-Deposited  $\text{MoS}_2$  Solid Lubricant Films during Sliding Wear and Indentation Contact [J]. Thin Solid Films, 1990, 188: 219.
- [9] J. L. Grosseau-Poussard, H. Gareme and P. Moine. High Resolution transmission electron microscopy study of quasi-amorphous  $\text{MoS}_2$  coatings [J]. Surf. Coat. Technol. 1996, 78: 19~25.
- [10] 王其明,徐锦芬,党鸿辛.  $\text{MoS}_2\text{-Au}$  共溅射膜的结构与性能之研究 [J]. 固体润滑, 1990, 10 (2): 84~95.
- [11] F. Levy, J. Moser. High-resolution cross-sectional studies and properties of molybdenite coatings [J]. Surf. Coat. Technol. 1994, 68/69: 433~438.
- [12] V. Buck. Preparation and properties of different types of sputtered  $\text{MoS}_2$  films [J]. Wear, 1987, 114: 263~274.
- [13] M. R. Hilton and P. D. Fleischauer. TEM lattice imaging of the nanostructure of early-growth sputter-deposited  $\text{MoS}_2$  solid lubrication films [J]. J. Mater. Res. 1990, 5 (2): 406.
- [14] A. Aubert, J. Ph. Nabot, J. Ernault et al. Preparation

- and properties of MoS<sub>2</sub> films grown by d. c. magnetron sputtering [J]. Surf. Coat. Technol., 1990, 41: 127~134.
- [15] L. E. Sertzman, R. N. Bolster and I. L. Singer. Effects of temperature and ion-to-atom ration on orientation of IBAD MoS<sub>2</sub> coatings [J]. Thin Solid Films, 1995, 265: 143~147.
- [16] Q. Cong, D. Yu, J. Wang et al. Primary study of structures of r. f. -sputtered MoS<sub>2</sub> films [J]. Thin Solid Films, 1992, 209: 1~8.
- [17] V. Buck. Microanalysis and modeling of tribological coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 1993, 57: 163~168.
- [18] 顾则鸣. 二硫化钼基共溅射膜摩擦性能的研究 [J]. 固体润滑, 1987, 7 (4): 216~222.
- [19] Stupp, B. C. Synergistic Effects of Metals Co-Sputtered with MoS<sub>2</sub> [J]. Thin Solid Films, 1981, 84: 257~266.
- [20] M. R. Hilton, Fracture in MoS<sub>2</sub> solid lubricant films [J]. Surf. Coat. Technol., 1994, 68/69: 407~415.
- [21] S. H. Loewenthal, R. G. Chou, G. B. Hopple et al. Evaluation of Ion-Sputtered Molybdenum Disulfide Bearings for Spacecraft gimbals [J]. Tribol. Trans., 1994, 37: 505~515.
- [22] L. E. Seitzman, Z. L. Singer and R. N. Bolster et al. Effect of a titanium nitride interlayer on the endurance and composition of a molybdenum disulfide coating prepared by ion-beam-assisted deposition [J]. Surf. Coat. Technol., 1992, 51: 232~236.
- [23] Xushou Zhang, Pingyu Zhang, Iiuiwen Liu et al. The Microstructure and Tribology of MoS<sub>x</sub> Films Modified by Ion Beam Bombardment [J]. Thin Solid Films, 1983, 229: 58~62.
- [24] Amitabn Jain, sangeeta srivastav. Treatment of MoS<sub>2</sub> films by high-energy heavy ion beams [J]. Thin Solid Films, 1996, 277: 128~131.
- [25] T. R. Jervis, M. Nastasi, R. Bauer et al. Laser surface Processing of Molybdenum disulfide Thin Films [J]. Thin Solid Films, 1989, 181: 475~483.
- [26] E. Kovalev, M. Ignatiev, I. Smurov et al. Wear behaviour of molybdenum disulfide diffusion coatings under vacuum conditions [J]. Surf. Coat. Technol., 1996, 80: 157.

【作者简介】 张晓玲 (1958-), 女, 山东工业大学副教授, 现为西安交通大学博士生。联系地址: 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室 (邮编: 710049)

\* \* \* \* \*

(上接第 43 页)

率, 皮带中含有高强度的纤维组织, 这使得皮带可以自由弯曲, 但不能发生弹性变形, 因此起不到减缓振动的作用。

微动磨损的过程主要是: 磨损刚开始阶段由于表面膜破碎, 接触电阻保持不变或略微下降, 随着磨损的继续, 将会出现磨损颗粒, 并发生界面和磨损颗粒的氧化, 从而造成接触电阻上升。而图 3a 试验结果为, 开始阶段接触电阻即增加了很多, 这是因为微动磨损试验以微动频率 0.1Hz、振幅 30 $\mu$ m 进行时, 电机每秒种要步进 200 步, 由此造成的振动严重影响了触头与平板的良好接触, 从而造成了接触电阻的急剧升高。当采用橡胶棒连接时, 由于橡胶棒具有的能量转化等作用消除了冲击造成的干扰现象, 使得磨损过程控制在试验条件下, 真正反映了材料的微动磨损状况, 如图 3b 的结果。

#### 4 结论

(1) 微动磨损装置采用国产步进电机驱动、直接或皮带连接传动时, 电机振动对试验结果影响很大; 采用软橡胶棒传动, 消除了步进电机振动造成的干扰, 取得

了很好的效果。

(2) 通过采用数据采集卡和微机监测电信号的瞬间变化, 为装置改进提供了参考。同时, 这也是一种测定低频振动频率的简易方法。

#### 参考文献

- [1] M. Antler. Survey of contact fretting in electrical connectors [C]. Proc. 19th Holm Conf. on Electrical Contacts, 1984, 3.
- [2] Anthony Lee and Michael S. Mamrick. IEEE Transation on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology [J], 1987, (1): 63.
- [3] 邵淳波. 不同镀层表面的微动效应 [C]. 第十届全国电接触学会论文集, 北京, 1996, 101.

致谢: 在试验机的改造过程中, 得到了曹志坚和曹乃祥二位老师的极大帮助, 在此深表感谢。

【作者简介】 王晓震 (1965-), 男, 工程师, 主要从事精密仪表材料方面的研究。联系地址: 北京市 81 信箱 14 分箱 (100095) 电话 62456622-5145 E-mail: xiaozhen.wang@biam.ac.cn