

# 磁控溅射掺碳 $\text{TiB}_2$ 薄膜的 Raman 光谱与摩擦行为

Raman Spectrum and Friction Behaviors of Carbon-doped  $\text{TiB}_2$  Films Prepared by Magnetron Sputtering

许晓静, 盛新兰, 张体峰, 刘 敏, 辛喜玲

(江苏大学 先进成形技术研究所, 江苏 镇江 212013)

XU Xiao-jing, SHENG Xin-lan, ZHANG Ti-feng, LIU Min, XIN Xi-ling

(Institute of Advanced Forming Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

**摘要:** 采用磁控溅射技术, 使用 SiC 薄膜和 Ti 膜作为中间层在 Cr12MoV 钢表面制备掺碳  $\text{TiB}_2$  ( $\text{TiB}_2$ -C) 薄膜, 研究掺碳  $\text{TiB}_2$  薄膜的 Raman 光谱、纳米压痕和摩擦行为。结果表明: 溅射功率过高或过低都不利于掺入的 C 元素在薄膜中以 DLC 形式存在; C 元素掺杂降低了  $\text{TiB}_2$  薄膜的纳米硬度和弹性模量; 以 DLC 形式存在的掺入的 C 能有效降低室温干摩擦 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  球对摩件) 条件下  $\text{TiB}_2$  薄膜的摩擦因数。

**关键词:** 掺碳;  $\text{TiB}_2$  薄膜; 中间层; 摩擦因数; 磁控溅射

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)08-0030-03

**Abstract:** The carbon-doped  $\text{TiB}_2$  ( $\text{TiB}_2$ -C) film (SiC film and Ti film as interlayer) was successfully deposited on Cr12MoV steel substrate using magnetron sputtering technology. The carbon-doping effect on Raman spectrum, nano-indentation and friction behavior of  $\text{TiB}_2$  film was investigated. The results showed that higher or lower sputtering power of carbon can not lead to the doped-carbon presented in manner of DLC (diamond-like carbon). The doped-carbon decreased the nano-hardness and elastic modulus of  $\text{TiB}_2$  film. As sliding against steel balls (4mm in diameter) under room temperature and dry frictional condition, the doped carbon presented in manner of DLC can effectively decrease the friction coefficient of  $\text{TiB}_2$  film.

**Key words:** carbon-doped;  $\text{TiB}_2$  film; interlayer; friction coefficient; magnetron sputtering

$\text{TiB}_2$  具有高硬度、高熔点、低密度、优异的耐蚀性、良好的抗氧化性以及优良的导电、导热等性能<sup>[1-4]</sup>, 在耐磨耐蚀等领域有着广泛的应用前景<sup>[2,5]</sup>。但  $\text{TiB}_2$  与金属基材的结合力低, 薄膜的摩擦因数高, 限制了其应用。掺碳是提高陶瓷材料摩擦磨损性能的常用手段<sup>[6,7]</sup>。但对于在  $\text{TiB}_2$  中掺入 C 元素的研究, 国内外报导较少。

本工作采用磁控溅射技术在 4 种 C 溅射功率下制备出 4 种掺碳  $\text{TiB}_2$  薄膜, 对掺碳  $\text{TiB}_2$  薄膜的 Raman 光谱、纳米压痕和摩擦行为进行表征, 以期对  $\text{TiB}_2$  薄膜的发展提供科学依据。

## 1 实验

基体材料选用 Cr12MoV 钢, 该钢属于微变形冷

作模具钢, 其特点是具有高淬透性、高热稳定性、高抗弯强度, 其消耗量在冷作模具钢中居首位。基材经淬火处理, 经砂纸磨平、抛光后用丙酮进行超声波清洗。采用 FJL600E1 型高真空多功能离子束溅射与磁控溅射镀膜装置制备薄膜。采用 SiC 薄膜<sup>[8-11]</sup> 和 Ti 膜作为中间层, 预防  $\text{TiB}_2$  薄膜与 Cr12MoV 钢基材间不良的界面结合。靶材为 SiC,  $\text{TiB}_2$ , Ti 和石墨, 直径为 50mm。溅射薄膜前, 在进样室中对基材进行反溅清洗 20min, 以去除表面杂质。采用直流(DC)磁控溅射技术在基材表面沉积 Ti 膜; 采用射频(RF)磁控溅射技术在 Ti 膜表面沉积 SiC 薄膜; 采用直流(DC)和射频(RF)磁控共溅射技术在 SiC 薄膜表面沉积  $\text{TiB}_2$ -C 薄膜。薄膜溅射的实验参数列于表 1。

采用雷尼绍(Renishaw) In Via 型激光拉曼(Raman)光谱仪对薄膜进行化学结构分析, 激光激发波长

表 1 薄膜溅射的实验参数  
Table 1 Deposition parameters of the films

Film system	Background pressure/Pa	Substrate temperature	Magnetron sputtering technology	Working gas (argon) pressure/Pa	Argon gas mass flow rate/sccm	Power/W	Time/min	Target-substrate distance/mm
Ti	$2.5 \times 10^{-5}$	Room temperature	DC	1.6	65	100	30	70
SiC	$2.5 \times 10^{-5}$	Room temperature	RF	2.0	65	200	60	70
TiB <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-5}$	Room temperature	RF	2.0	65	400	300	70
C	$2.5 \times 10^{-5}$	Room temperature	DC	2.0	65	0,34,56,67	300	70

为 514.5nm,光斑直径约为 1~2 $\mu$ m,氩离子激光器光源,输出功率 300mW,扫描时间 60s,分辨率<2cm<sup>-1</sup>,扫描步长 13.7cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>,波数范围为 200~2000cm<sup>-1</sup>。采用纳米压痕仪(针尖为 Berkovich 金刚石三角锥压头,半径为 50nm)测量薄膜纳米压痕行为,载荷为 1000~2500 $\mu$ N,最大压入深度不超过薄膜厚度的 10%,纳米压痕性能取 4 次测量的平均值。采用 CE-TR UMT-2 型球-盘式摩擦磨损仪测试薄膜摩擦磨损性能,摩擦对偶件采用直径为 4mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球,旋转直径为 3mm,旋转速率为 200r/min,室温干摩擦。

2 结果与讨论

2.1 Raman 光谱分析

图 1 为 Cr12MoV 钢表面磁控溅射 C 元素掺杂

TiB<sub>2</sub> 薄膜(掺杂功率分别为 0,34,56W 和 67W)的 Raman 光谱。可以看出,图 1(c)在 1360cm<sup>-1</sup> 和 1580cm<sup>-1</sup>附近出现了明显的 D 峰(sp<sup>3</sup>C—C)和 G 峰(sp<sup>2</sup>C—C),说明该薄膜中存在大量的 DLC 成分,即掺入的 C 元素以 DLC 形式存在,而同样是掺 C 的图 1(b)和图 1(d)中并没有出现明显的 sp<sup>3</sup>C—C 和 sp<sup>2</sup>C—C。图 1(b)中未出现与 C 有关的衍射峰,其原因有待于进一步研究探讨,可能是溅射功率太低,C 元素未被充分溅射所致。图 1(d)也未出现与 C 有关的衍射峰,其原因可能是溅射 C 能量高,与薄膜中的其他元素发生化学反应形成了碳化物,这与蒋百灵<sup>[12]</sup>等发现随着 C 靶电流增大,薄膜中并没有出现明显与 C 有关衍射峰的结果一致。比较图 1(b)~(d)与图 1(a)可以看出,TiB<sub>2</sub> 峰向右发生移动,这可能是 C 固溶于 TiB<sub>2</sub> 中所致。

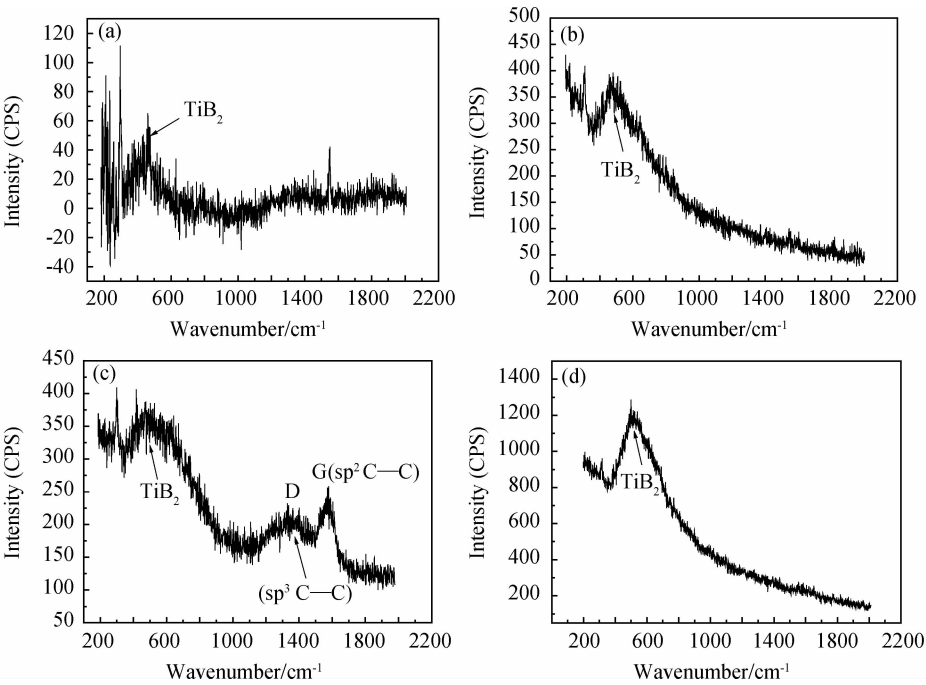


图 1 不同 C 溅射功率的 TiB<sub>2</sub>-C 薄膜的拉曼光谱  
(a)0W;(b)34W;(c)56W;(d)67W  
Fig. 1 Raman spectra of TiB<sub>2</sub>-C films doped with C in different sputtering power  
(a)0W;(b)34W;(c)56W;(d)67W

2.2 纳米压痕行为

图 2 为 C 元素掺杂 TiB<sub>2</sub> 薄膜的代表性的纳米压痕载荷-位移曲线。表 2 为 4 次测量的纳米硬度和弹性模量的平均值。可以看出,掺 C 降低了 TiB<sub>2</sub> 薄膜的硬度和弹性模量。

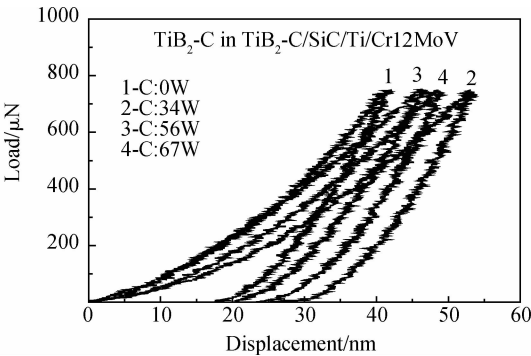


图 2 不同 C 溅射功率的 TiB<sub>2</sub>-C 薄膜纳米压痕载荷-位移变化曲线

Fig. 2 Nano-indentation loads vs displacement curves of TiB<sub>2</sub>-C films doped with C in different sputtering power

表 2 TiB<sub>2</sub>-C 薄膜纳米硬度(H)和弹性模量(E)

Table 2 Nano-hardness (H) and Young's modulus (E) of TiB<sub>2</sub>-C films

Film	Sputtering power of C/W	H/GPa	E/GPa
TiB <sub>2</sub> -C	0	12.92	186.09
	34	7.78	149.66
	56	8.78	151.81
	67	8.68	169.18

2.3 摩擦行为

图 3 为室温干摩擦(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球对摩件)时不同载荷下的摩擦因数随磨损时间变化的曲线。可以看出,当 C 靶的溅射功率为 56W 时,TiB<sub>2</sub>-C 薄膜的摩擦因数均很低。载荷为 50g、时间为 10min 时,摩擦因数的平均值约为 0.171;载荷为 100g、时间为 5min 时,摩擦因数的平均值约为 0.154。当 C 靶的溅射功率为 34W 和 67W 时,TiB<sub>2</sub>-C 薄膜的摩擦因数值很高,载荷为 50g、时间为 10min 时,摩擦因数的平均值分别约为 0.928 和 0.648,其原因是掺入的 C 元素在 TiB<sub>2</sub> 薄膜中未呈现 DLC 薄膜的特性(图 1(b)和(d)),C 元素未起到固体润滑作用。

值得注意的是,当 C 靶的溅射功率为 56W 时,掺入的 C 元素以 DLC 形式存在,此时 C 起到固体润滑作用。在载荷为 50g、磨损时间为 10min 时,摩擦因数的平均值约为 0.171,与文献[13]中 CN<sub>x</sub> 薄膜(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球为对摩件干摩擦条件下,摩擦因数约为 0.159)具有极为相似的摩擦因数,这充分说明掺碳后以 DLC 形式

存在的陶瓷薄膜与 CN<sub>x</sub> 薄膜具有类似的摩擦化学。

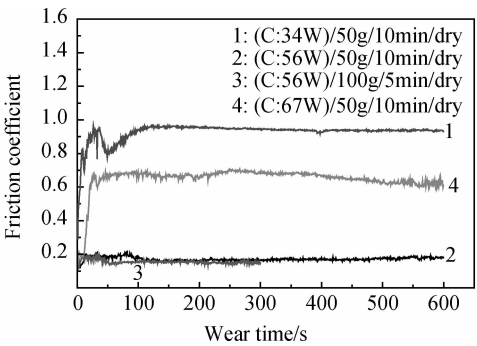


图 3 摩擦因数随磨损时间变化的曲线

Fig. 3 Variations of friction coefficient with wear time

3 结论

(1)采用磁控溅射技术,并使用 SiC 薄膜和 Ti 膜作为中间层,成功地在金属 Cr12MoV 钢表面制备出了掺碳 TiB<sub>2</sub> (TiB<sub>2</sub>-C)薄膜。

(2)C 靶溅射功率过高或过低,均不利于掺入的 C 以 DLC 形式存在。

(3)C 元素掺杂降低了 TiB<sub>2</sub> 薄膜的纳米硬度和弹性模量。

(4)C 靶溅射功率为 56W 时,在载荷为 50,100g,氮化硅球(半径为 2mm)为对摩件室温干摩擦条件下,掺碳 TiB<sub>2</sub> 薄膜的摩擦因数分别约为 0.171 和 0.154,与 CN<sub>x</sub> 薄膜(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球为对摩件干摩擦条件下,摩擦因数约为 0.159)具有类似的摩擦化学。薄膜中出现明显的 sp<sup>3</sup>C—C 和 sp<sup>2</sup>C—C,掺入的碳以 DLC 形式存在。

(5)掺入的 C 以 DLC 形式存在,是掺入 C 起到固体润滑作用从而降低摩擦因数的关键因素。

参考文献

[1] YE J, ULRICH S, SELL K, et al. Correlation between plasma particle fluxes, microstructure and properties of titanium diboride thin films [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174—175: 959—963.

[2] 杨晓豫,蔡珣,李莹,等. Ti-B 超硬薄膜的合成及其显微结构和显微硬度的研究 [J]. 真空科学与技术学报, 1998, 18(3): 170—175.

[3] MURTHY T S R CH, SUBRAMANIAN C, FOTEDAR R K, et al. Preparation and property evaluation of TiB<sub>2</sub> + TiSi<sub>2</sub> composite [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(3): 629—636.

[4] MARIÁN MIKULA, BRANISLAV GRANČIĆ, VILMA BURŠIKOVÁ, et al. Mechanical properties of super hard TiB<sub>2</sub> coatings prepared by DC magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2007, 82(2): 278—281.

(下转第 38 页)

- 303(1):236—240.
- [5] 傅恒志,郭景杰,刘林,等. 先进材料定向凝固[M]. 北京:科学出版社,2008. 593—594.
- [6] WEI J, ZHANG H, ZHENG L L, et al. Modeling and improvement of silicon ingot directional solidification for industrial production systems [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, 93(9): 1531—1539.
- [7] 刘秋娣,林安中,林喜斌. 多晶硅锭的制备及其形貌组织的研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(6): 416—419.
- [8] YUGE N, HANAZAWA K, KATO Y, et al. Removal of metal impurities in molten silicon by directional solidification with electron beam heating [J]. Mater Trans JIM, 2004, 45(3): 850—857.
- [9] KVANDER, MJØSØ, RYNINGEN B. Growth rate and impurity distribution in multicrystalline silicon for solar cells [J]. Mater Sci Eng A, 2005, 413—414: 545—549.
- [10] GANESH R B, MATSUO H, KAWAMURA T, et al. Estimation of growth rate in unidirectionally solidified multicrystalline silicon by the growth-induced striation method [J]. J Cryst Growth, 2008, 310(11): 2697—2701.
- [11] HOFSTERTTER J, LELIEVRE J F, DELCANIZO C, et al. Acceptable contamination levels in solar grade silicon: from feedstock to solar cell [J]. Mater Sci Eng B, 2006, 134(2—3): 282—286.
- [12] FUJIWARA K, OBINATA Y, UJIHARA T, et al. In-situ observations of melt growth behavior of polycrystalline silicon [J]. J Cryst Growth, 2004, 262 (1—4): 124—129.
- [13] FRANKE D, RETTELBACH T, HÄßLER C, et al. Silicon ingot casting: process development by numerical simulations[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2002, 72(1—4): 83—92.
- [14] DELANNOY Y, BARVINSCHI F, DUFFAR T. 3D dynamic mesh numerical model for multi-crystalline silicon furnaces[J]. J Cryst Growth, 2007, 303(1): 170—174.
- [15] VIZMAN D, FRIEDRICH J, MUELLER G. 3D time-dependent numerical study of the influence of the melt flow on the interface shape in a silicon ingot casting process [J]. J Cryst Growth, 2007, 303(1): 231—235.
- [16] 胡庚祥,蔡珣,戎咏华. 材料科学基础[M]. 上海:上海交通大学出版社, 2006. 290—298.
- [17] BROWN R A, KIM D H. Modelling of directional solidification: from Scheil to detailed numerical simulation [J]. J Cryst Growth, 1991, 109(1—4): 50—65.
- 
- 基金项目:**辽宁省重大科技攻关资助项目(2006222007);大连市科技项目资助(20090231)
- 收稿日期:**2010-11-16; **修订日期:**2012-02-28
- 作者简介:**谭毅(1961—),男,博士,教授,主要从事多晶硅材料的研制,超高温材料的研究,以及超细粉体的分级与应用研究,联系地址:大连理工大学三束实验室新楼 210(116024)。
- 通讯作者:**董伟,男,博士,副教授,主要从事冶金法提纯多晶硅及均一粒径球形微粒子的制备,联系地址:大连理工大学三束实验楼 208(116024), E-mail: w-dong@dlut.edu.cn
- 
- \*\*\*\*\*
- (上接第 32 页)
- [5] 刘思鹏,亢原彬,王晖,等. 调制周期对 TiB<sub>2</sub>/TiAlN 纳米多层膜机械性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(S1): 26—28.
- [6] ZHANG G J, LI B, JIANG B L, et al. Microstructure and tribological properties of TiN, TiC and Ti(C, N) thin films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating [J]. Applied Surface Science, 2009, (255): 8788—8793.
- [7] 胡鹏飞,蒋百灵,李洪涛. 碳靶电流对 CrCN 镀层摩擦因数的影响 [J]. 功能材料, 2011, 42(1): 175—181.
- [8] 许晓静,夏登福,卓刘成,等. 镁基材表面磁控溅射 DLC/SiC 薄膜的摩擦磨损性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(S2): 547—551.
- [9] XU X J, WANG H, CHENG X N. Improvement of tribological behaviour of biomedical nanocrystalline titanium by magnetron sputtered DLC/SiC double layer films [J]. Materials Science Forum, 2009, 610—613: 1026—1033.
- [10] XU X J, XIA D F. Friction and wear properties of magnetron sputtered DLC/SiC films on magnesium alloy [J]. Materials Science Forum, 2009, 610—613: 853—858.
- [11] 许晓静,宗亮,卓刘成,等. 纳米晶体 Ti 表面磁控溅射 CN<sub>x</sub>/SiC 薄膜的干摩擦磨损性能 [J]. 真空科学与技术学报, 2010, 30(2): 201—204.
- [12] 蒋百灵,胡鹏飞,李洪涛. 基于磁控溅射技术的 CrCN 镀层中碳元素的存在状态 [J]. 材料热处理学报, 2010, 31(12): 134—138.
- [13] 许晓静,宗亮,卓刘成,等. 纳米晶体 Ti 表面磁控溅射 CN<sub>x</sub>/SiC 双层薄膜的干摩擦磨损性能 [J]. 真空科学与技术学报, 2010, 30(2): 201—204.
- 
- 基金项目:**江苏大学“拔尖人才工程”培育基金资助项目(1211110001);江苏省摩擦学重点实验室基金资助项目(kjsmex06005)
- 收稿日期:**2011-08-11; **修订日期:**2012-02-12
- 作者简介:**许晓静(1967—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事先进材料制造、性能表征及摩擦学方面的研究,联系地址:江苏省镇江市江苏大学先进成形技术研究所(212013), E-mail: xjxu67@ujs.edu.cn
-