

磁控溅射 WS₂ 薄膜的制备工艺及其性能 *

宋玉波^{1,2}, 代明江², 余志明¹, 韦春贝², 侯惠君², 肖晓玲²

(1. 中南大学, 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院, 材料表面工程研究所, 广东 广州 510651)

摘要:采用孪生中频磁控溅射的方法在低温条件下制备了 WS₂ 薄膜, 利用 X- 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDX)、显微硬度仪、划痕仪和球盘式摩擦磨损试验机对薄膜的物相结构、微观形貌以及摩擦学性能进行了研究。结果表明:所制备的 WS₂ 薄膜呈现出明显的(002)晶面择优生长, S/W 原子比 1.52, 在大气环境中摩擦系数可低于 0.01, 载荷与转速对薄膜的摩擦系数影响显著, 在一定范围内加大载荷和提高转速都会增大其摩擦系数。

关键词:WS₂ 薄膜; 中频磁控溅射; 低温; 摩擦系数

中图分类号:O484; TB43

文献标识码:B

文章编号:1002-0322(2011)02-0025-03

Tungsten disulfide films deposited by magnetron sputtering and their properties

SONG Yu-bo^{1,2}, DAI Ming-jiang², YU Zhi-ming¹, WEI Chun-bei², HOU Hui-jun², XIAO Xiao-ling²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Institute of Surface Engineering, Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The WS₂ thin films were deposited by twin-target MF magnetron sputtering process at low temperature, and their phase structure, surface micromorphology and tribological properties were investigated via SEM, EDX, XRD, microhardness gauge, scratch tester and ball-on-disc friction/wear test machine. The results showed that the films present obviously the preferential growth of (002) crystal plane and the S/W atomic ratio is 1.52. The friction coefficient of the films can be lower than 0.01 as tested in atmosphere and it goes up with increasing load and rotary speed to a certain extent.

Key words: WS₂ thin film; MF-magnetron sputtering; low temperature; friction coefficient

具有层状结构的 MoS₂、WS₂ 等过渡金属硫化物是一类优异的固体润滑材料^[1]。对于 MoS₂ 薄膜, 国内外已经做了大量的研究^[2-4]。与 MoS₂ 相比, WS₂ 具有更高的硬度、更好的抗氧化能力和更广的温度适用范围^[5], 而且它的氧化产物 WO₃ 也比 MoO₃ 具有更低的摩擦系数, 因此近年来国外主要发达国家开始着力将 WS₂ 这种新型的固体润滑薄膜材料应用在航空航天、精密仪器、超高真空环境中的摩擦付工件上, 是目前国内外在该领域中研究的主要方向之一。目前, 制备 WS₂ 薄膜常用的方法^[6]主要有射频溅射和反应磁控溅射等。其中, 射频溅射方法所需的射频电源价格比较昂贵, 反应磁控溅射方法的沉积效率较低、成本较高, 这两种方法都不适宜大规模、大面

积的成膜。而中频磁控溅射^[7]工艺过程稳定, 可以沉积化合物薄膜, 并可大面积的成膜, 具有广泛的应用价值。

1 实验方法

基体材料选用单晶硅片和 TC4 合金, 硅片用于膜层的物相成分、截面形貌等分析, TC4 合金用于测试薄膜的硬度、结合力及摩擦系数。采用多功能离子镀膜机进行镀膜, 设备具有孪生中频磁控、直流磁控、离子源三个主要模块, 如图 1 所示, 中频磁控安装 WS₂ 靶, 直流磁控为 Ti 靶, 离子源具有离子清洗和辅助沉积两种功能, 样品可以随着工件架一起转动。装炉之前, 对样品进行超声清洗, 去离子水冲洗, 烘干处理。镀制 WS₂ 薄

收稿日期: 2010-09-22

作者简介: 宋玉波(1985-), 男, 河南省淇县人, 硕士。

* 基金项目: 广东省自然科学基金项目(07006996A)。

通讯作者: 代明江, 教授级高工。

膜之前,先用离子源对样品进行高能离子轰击清洗,用于去除样品表面的氧化皮,所加偏压为800 V,时间为10 min,再采用直流磁控溅射结合离子源辅助沉积的方法沉积一层厚约100 nm的Ti过渡层,然后停止工件架的转动,使样品停留在WS₂靶的正前方,利用中频磁控溅射沉积WS₂薄膜,工作气压为0.8 Pa,沉积温度为50℃,沉积时间为35 min,膜厚约为1.4 μm。

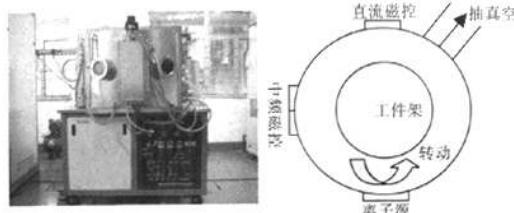


图1 多功能镀膜机的外观及其示意图

Fig.1 Schematic of multifunctional coater and its appearance

利用扫描电镜观察膜层的截面形貌并对其厚度及成分进行分析;X射线衍射(XRD)分析是在Bruker D8 Advance上完成的,扫描范围1°~80°,扫描速度1°(2θ)min⁻¹,扫描步长0.01 step s⁻¹,Cu Kα靶,管电压40 kV,管电流40 mA;采用MH-5D型显微硬度仪对薄膜的表面硬度进行测量,载荷为0.098 N,保载时间为15 s;采用HH-3000型薄膜结合强度划痕试验仪测量薄膜的结合力,加载速度为100 N/min,滑动速度为5 mm/min;在相对湿度(RH)为48%的大气环境下采用MS-T3000型摩擦磨损试验仪测量薄膜的摩擦系数,薄膜样品与Φ3 mm的GCr15钢球组成摩擦副,载荷分别为0.49 N,0.98 N,1.47 N,1.96 N转速分别为120 r/min,240 r/min,360 r/min,480 r/min,测试时间为10 min。

2 结果与讨论

2.1 WS₂薄膜的微观结构

图2为WS₂薄膜新鲜截面的扫描电镜照片,可以发现本实验所制备的膜层比较细腻、致密,利用能谱仪对薄膜表面的成分进行分析,S和W的原子比S/W约为1.52,低于WS₂化合物中S和W的化学计量比,表现出一定程度的S元素匮乏。S元素的损失^[8]一方面可能是由于WS₂化合物靶材中S和W元素的溅射产额不同,另一方面也可能是由于溅射出来的S原子易与真空室内的残余气体发生反应进而被抽出真空室。

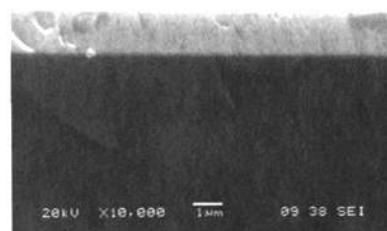


图2 WS₂薄膜的截面形貌

Fig.2 SEM image of WS₂ film's cross section

图3所示为WS₂薄膜的XRD衍射图谱,在2θ角为14°附近出现了明显的衍射峰,对应于WS₂的(002)晶面,在32°左右还出现了不太明显的(100)衍射峰。WS₂的晶体结构是六方层状结构,通常薄膜中存在两种典型的取向分布,一种是C轴平行于基面的取向称为Ⅰ型织构^[9],另一种是C轴垂直于基面称为Ⅱ型织构^[10](基面取向)。具有Ⅱ型织构的薄膜具有很强的滑动性,具有良好的润滑效果。由图3可知,WS₂薄膜主要是以(002)晶面生长的,属于Ⅱ型织构,这将有利于提高薄膜的润滑性能。

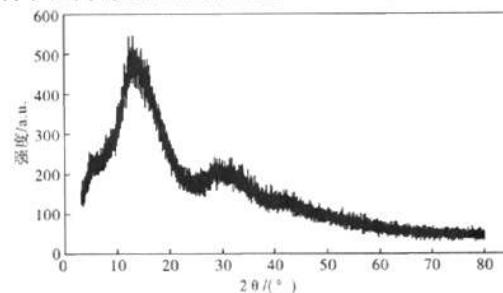


图3 WS₂薄膜的XRD衍射图谱

Fig.3 XRD pattern of WS₂ film

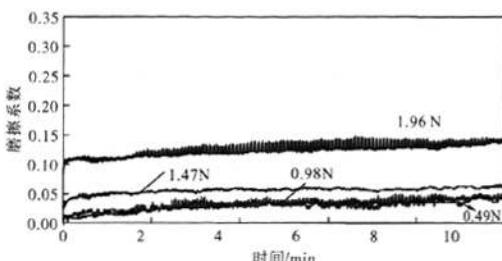
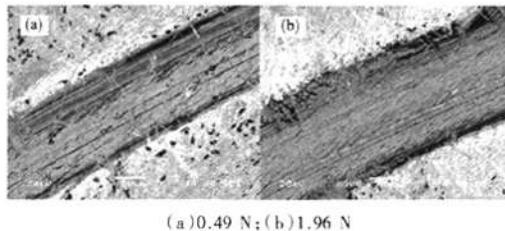
2.2 WS₂薄膜的硬度及结合力

WS₂薄膜的显微硬度约为270 Hv,测试条件为10 g载荷,保载15 s。采用HH-3000型薄膜结合强度划痕试验仪测量薄膜的结合力,并在光学显微镜下观察划痕,以出现大面积剥落时确定为临界载荷L_c,并以此作为薄膜与基体的结合强度,本实验所制备薄膜的结合强度约为40 N。

2.3 载荷与转速对WS₂薄膜摩擦系数的影响

图4所示为50℃沉积的WS₂薄膜在不同载荷下与GCr15钢球对磨的摩擦系数变化曲线,转速均为120 r/min,测试时间为10 min。在0.49 N和0.98 N的载荷下,WS₂薄膜的摩擦系数曲线基本重合,约为0.03,然后随着载荷的升高,摩擦系数开始增大,在1.47 N时约为0.05,而在1.96 N时则达到了0.1239。这是由于纯WS₂薄膜的硬度较低,承载能力比较差。图(5)为0.49 N和1.96 N载

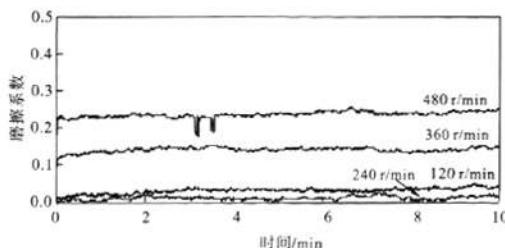
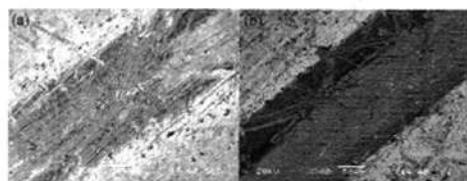
荷下 WS₂ 薄膜磨痕放大 300 倍的扫描电镜照片, 我们发现, 薄膜在 0.49 N 载荷条件下的磨痕宽度明显小于 1.96 N 载荷的磨痕, 对比高、低两种载荷条件下磨痕的形貌, 可以观察到在高载荷下, 磨痕的边缘处已经出现了细小的裂纹, 由于磨痕深度太浅, 很难计算出其磨损率而进行比较。

图 4 载荷对 WS₂ 薄膜摩擦系数的影响Fig.4 Influence of load on the friction coefficient of WS₂ film

(a) 0.49 N; (b) 1.96 N

图 5 WS₂ 薄膜的磨痕形貌Fig.5 Wear surface morphology of WS₂ film

图 6 给出了 WS₂ 薄膜在不同转动速度下的摩擦系数随时间的变化曲线, 所加载荷为 0.49 N, 转动速度对薄膜的摩擦系数影响比较显著, 240 r/min 的转速下摩擦系数低至 0.0095, 360 r/min 时上升到 0.1399, 而 480 r/min 时则高达 0.2359, 四种不同转速条件下薄膜的摩擦系数都比较稳定, 没有出现太大的波动和突变。对比图 (7) 中 240 r/min 和 480 r/min 两种转速条件下薄膜的磨痕形貌, 发现在较低转速下薄膜表面只是被轻微擦拭, 此时的平均摩擦系数低于 0.01, 而在较高转速时, 薄膜的磨痕轮廓非常清晰, 磨痕深度也比较深。

图 6 转速对 WS₂ 薄膜摩擦系数的影响Fig.6 Influence of rotary speed on the friction coefficient of WS₂ film

(a) 240 r/min; (b) 480 r/min

图 7 WS₂ 薄膜的磨痕形貌Fig.7 Worn surface morphology of the WS₂ film

3 结论

(1) 通过中频磁控溅射的方法在较低温度条件下沉积了结构致密、且具有(002)基面取向的 WS₂ 薄膜, 膜 / 基结合强度可达 40 N。

(2) 测试条件对 WS₂ 薄膜的摩擦系数影响显著, 在低载荷、低转速条件下薄膜的摩擦系数极低, 可低至 0.01。在一定范围内, 加大载荷或提高转速都会使 WS₂ 薄膜的摩擦系数上升, 0.49 N 载荷、480 r/min 时薄膜的摩擦系数达到 0.2 以上。薄膜的磨痕形貌与摩擦系数存在着一定的对应关系, 较高摩擦系数对应的磨痕也比较明显。

参考文献

- [1] Prasad S, Zabinski J. Super slippery solids [J]. Nature, 1997, 387:761-763.
- [2] Kubart T, Polcar T, Kopeck Y L, Novak R, Novakova D. Temperature dependence of tribological properties of MoS₂ and MoSe₂ coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 193:230-233.
- [3] Vadhiraj A, Kamraj M. Comparative wear behavior of MoS₂ and WS₂ coating on plasma-nitrided SG iron [J]. Journal and Materials Engineering and Performance, 2010, 19(2): 166-170.
- [4] Renevier N M, Hampshire J, Fox V G, Wits J, Allen T, Teer D G. Advantages of using self-lubricating, hard wear-resistant MoS₂-based coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 142-144: 67-77.
- [5] Scharf T W, Prasad S V, Dugger M T, Kotula P G, Goeke R S, Grubbs R K. Growth, structure, and tribological behaviour of atomic layer-deposited tungsten disulphide solid lubricant coatings with applications to MEMS[J]. Acta materialia, 2006, 54:4731-4743.
- [6] 巴德纯, 杜广煜, 王晓光. 硫化钨薄膜制备方法的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(1): 73-77.
- [7] 余东海, 王成勇, 成晓玲等. 磁控溅射镀膜技术的发展[J]. 真空, 2009, 46(2): 19-25.
- [8] 杜广煜, 巴德纯, 王晓光等. 射频溅射法制备硫化钨固体润滑薄膜的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(3): 277-281.
- [9] Sadale S B, Patil P S. Synthesis of type-I textured tungsten disulfide thin films on quartz substrate [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 286: 481-486.
- [10] Sadale S B, Barman S R, Patil P S. Synthesis of type-II textured tungsten disulfide thin films with bismuth interfacial layer as a texture promoter [J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 2935-2942.

磁控溅射WS₂薄膜的制备工艺及其性能

作者:

宋玉波, 代明江, 余志明, 韦春贝, 侯惠君, 肖晓玲, SONG Yu-bo, DAI Ming-jiang, YU Zhi-ming, WEI Chun-bei, HOU Hui-jun, XIAO Xiao-ling

作者单位:

宋玉波, SONG Yu-bo(中南大学, 材料科学与工程学院, 湖南, 长沙, 410083; 广州有色金属研究院, 材料表面工程研究所, 广东, 广州, 510651), 代明江, 韦春贝, 侯惠君, 肖晓玲, DAI Ming-jiang, WEI Chun-bei, HOU Hui-jun, XIAO Xiao-ling(广州有色金属研究院, 材料表面工程研究所, 广东, 广州, 510651), 余志明, YU Zhi-ming(中南大学, 材料科学与工程学院, 湖南, 长沙, 410083)

刊名:

真空  

英文刊名:

VACUUM

年, 卷(期):

2011, 48(2)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_zk201102007.aspx