

离子注入对 SiO_2 表面非晶碳薄膜的化学状态及摩擦学性能的影响

徐 洮, 杨生荣, 齐尚奎, 吕晋军, 薛群基

(中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用真空蒸镀法在 SiO_2 表面制备非晶态碳纳米薄膜, 考察了碳离子注入对非晶态碳薄膜与基体结合强度及摩擦学性能的影响, 并采用 X 射线光电子能谱表征了碳薄膜/基体的界面化学状态. 研究表明: 非晶态碳薄膜经碳离子注入处理后, 碳薄膜与基体的结合强度及其耐磨寿命均明显提高; 当碳离子注入剂量达到 $1 \times 10^{16} \text{C}^+/\text{cm}^2$ 时, 碳薄膜与基体的结合强度增加, 但碳薄膜耐磨寿命的提高幅度有限; 当注入剂量达到并超过 $5 \times 10^{16} \text{C}^+/\text{cm}^2$ 后, 碳离子注入所引起的碰撞混合和化学混合作用直接导致碳薄膜与 SiO_2 基体界面处的原子扩散以及 Si-C 键的形成, 从而大幅提高碳薄膜与基体的结合强度及其耐磨寿命.

关键词: 离子束混合; 非晶碳薄膜; 摩擦学性能

中国分类号: TG174.444

文章标识码: A

文章编号: 1004-0595(2001)01-0006-04

采用离子束混合技术, 可在低温下通过非平衡态键合作用实现薄膜与基体界面间的原子级混合, 甚至可在无相互反应和互不相容的物质之间也能实现原子级混合, 因此离子束混合增强薄膜与基体粘着效应的研究已受到广泛重视^[1-4]. Fuchs 等^[5]发现, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜经 Xe^+ 离子辐照后可在薄膜与基体界面处形成厚约 6 nm 的混合层. Galuska 等^[6]发现, 碳玻璃表面镍沉积薄膜经 Si^+ 离子注入处理后可在薄膜与基体界面处形成 Ni-Si 和 C-Si 化学键, 从而大幅增加薄膜与基体的结合强度. 文献报道, 采用离子束混合技术可提高金属薄膜与陶瓷基体的结合强度^[7,8], 但关于离子束混合技术增强非金属薄膜/陶瓷基体的结合强度及薄膜摩擦学性能的相关研究较少. 本文作者考察了碳离子注入对非晶碳薄膜的摩擦学性能以及薄膜与基体结合强度的影响, 并采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对碳薄膜与基体界面的化学结合状态进行了分析.

1 实验部分

选用表面抛光的 SiO_2 单晶片作为基体材料, 其晶面为 (100) 面; 采用真空蒸镀法制备非晶碳薄膜, 沉积速率为 $50 \text{nm}/\text{min}$, 碳薄膜厚度约为 100nm . 在

200keV 的离子注入机上进行碳离子注入, 注入能量为 110keV , 剂量为 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17} \text{C}^+/\text{cm}^2$, 靶室真空度为 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 在注入处理过程中对样品进行水冷. 采用 WS-92 型自动划痕试验机测量非晶碳薄膜从基体剥离的临界负荷, 采用 120 锥形金刚石压头, 划痕速度为 $20 \text{mm}/\text{min}$, 加载速度为 $2 \text{N}/\text{min}$. 在自制的小负荷球-盘摩擦磨损试验机上评价非晶碳薄膜的摩擦磨损性能, 试验在室温和相对湿度为 $40\% \sim 50\%$ 的空气中进行, 所用法向载荷为 0.5N , 试盘转速为 $0.4 \text{m}/\text{s}$; 偶件为 $\phi 3 \text{mm}$ 的 Si_3N_4 陶瓷球, 其硬度为 2450HV . 试验前, 所有样品均在丙酮溶剂中超声清洗 10min , 然后用热风吹干. XPS 分析在 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪上进行, 选用 $\text{MgK}\alpha$ 激发源, 通过能量为 29.35eV , 采用 C_{1s} 的电子结合能 284.6eV 作为内标; 采用 Ar^+ 离子溅射刻蚀进行 XPS 剖面分析, 溅射电压为 3kV , 溅射面积为 $1 \text{mm} \times 1 \text{mm}$.

2 结果与讨论

2.1 非晶碳薄膜的附着力及耐磨性能

图 1 示出了非晶碳薄膜的划痕临界负荷和耐磨寿命随碳离子注入剂量变化的关系曲线. 可以看出:

基金项目: 国家自然科学基金 (59702001).

收稿日期: 2000-03-14; 修回日期: 2000-05-24/联系人徐洮

作者简介: 徐 洮, 男, 1964 年生, 博士, 目前主要从事材料表面改性及其摩擦学研究

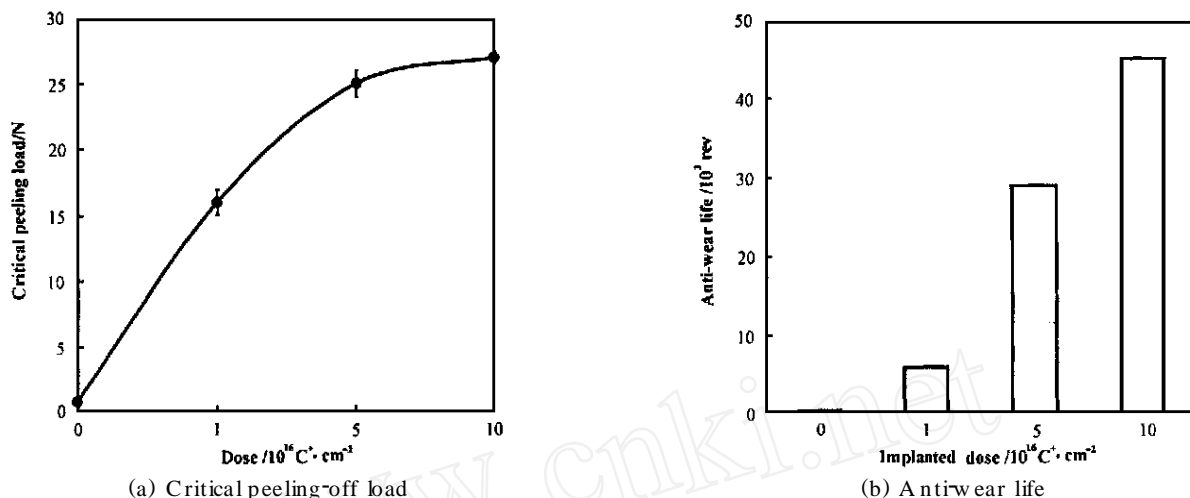


Fig 1 Critical peeling-off load and antiwear life of amorphous carbon film vs C⁺ doses

图 1 非晶碳薄膜的划痕临界负荷和耐磨寿命随 C⁺ 离子注入剂量变化的关系曲线

离子注入前非晶碳薄膜与基体的附着力很低, 当划痕临界载荷达到 0.7 N 时, 非晶碳薄膜即与底材脱离; 经过碳离子注入后, 非晶碳薄膜与基体的附着力明显提高, 特别是当注入剂量达到 $5 \times 10^{16} \text{ C}^+ / \text{cm}^2$ 后, 划痕临界载荷达到 25 N, 比离子注入前提高了近 30 倍; 但当注入剂量进一步增加到 $1 \times 10^{17} \text{ C}^+ / \text{cm}^2$ 时, 划痕临界载荷并未进一步提高。从图 1 同时还可以看出: 碳离子注入对非晶碳薄膜的耐磨寿命同样有很大影响; 离子注入前, 由于薄膜与基体间的附着力很低,

非晶碳薄膜的耐磨寿命很短; 经过碳离子注入处理后, 碳薄膜的耐磨寿命开始提高, 当注入剂量达到 $1 \times 10^{17} \text{ C}^+ / \text{cm}^2$ 时, 非晶碳薄膜的耐磨寿命比离子注入前提高了近 50 倍。

2.2 机理分析

为了揭示碳离子注入引起非晶碳薄膜的耐磨寿命及与基体的结合强度大幅提高的原因, 我们用 XPS 对非晶碳薄膜与 SiO₂ 基体界面处元素的化学状态进行了考察。图 2 示出了非晶碳薄膜经碳离子注入

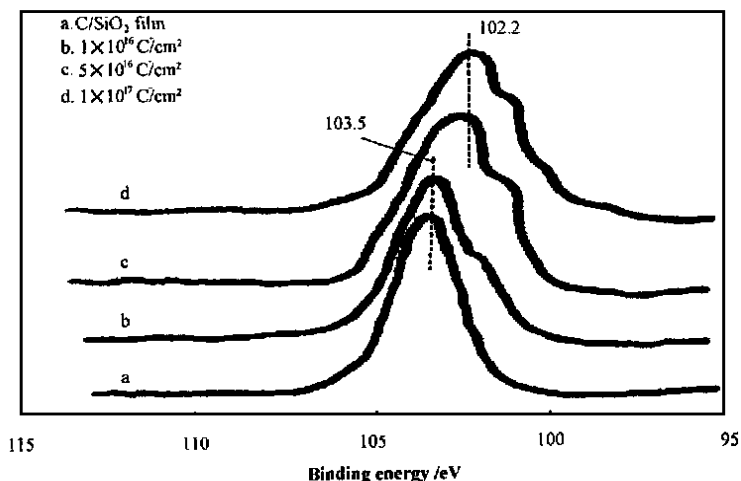


Fig 2 XPS spectrum of Si_{2p} at the interface of C/SiO₂

图 2 碳薄膜与 SiO₂ 基体界面处 Si_{2p} 的 XPS 图谱

前、后, 碳薄膜与 SiO₂ 基体界面处 Si_{2p} 的 XPS 图谱可见: 离子注入前, 在薄膜与基体界面处, Si_{2p} 的结合能为 103.5 eV (见图 2 曲线 a), 这与 SiO₂ 的标准值一致; 经 $1 \times 10^{16} \text{ C}^+ / \text{cm}^2$ 碳离子注入后, Si_{2p} 的主峰未

发生位移 (图 2 曲线 b), 表明该条件下碳离子注入处理并未引起碳薄膜与基体界面处的化学状态变化; 但在 102.4 eV 处出现了 Si_{2p} 小肩峰, 这可能是由于注入离子将部分 O-Si-O 键打断, 进而形成 Si-O 键所

致图 2 中曲线(c 和 d)显示,经注入剂量为 $5 \times 10^{16} \text{C}^+/\text{cm}^2$ 和 $1 \times 10^{17} \text{C}^+/\text{cm}^2$ 的碳离子注入后,碳薄膜与基体界面处的 Si_{2p} 的 XPS 谱峰向低端位移且宽化,其结合能由注入前的 103.5 eV 降低为 102.2 eV,说明在这 2 种条件下离子注入处理使得碳薄膜与基体界面处 Si 的化学结合状态发生了变化。这可由图 3 所示的图 2 中曲线 d 的拟合图谱得到进一步证实。从图 3 可见,在碳薄膜与基体界面处 Si 以 3 种不同的

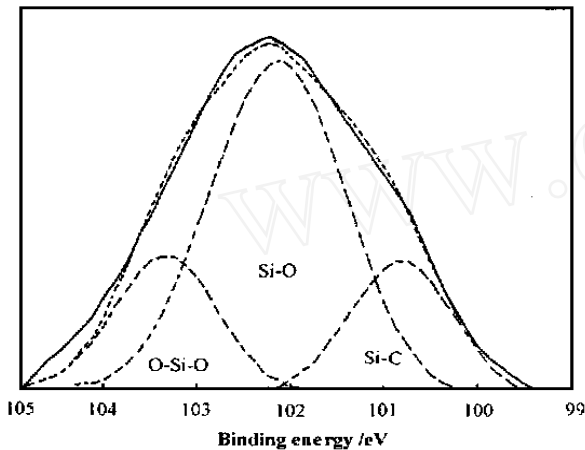


Fig 3 The fitted spectrum of Si_{2p} obtained at the interface of C/ SiO_2 sample implanted at a dose of $1 \times 10^{17} \text{C}^+/\text{cm}^2$

图 3 注入剂量为 $1 \times 10^{17} \text{C}^+/\text{cm}^2$ 时,碳薄膜与 SiO_2 基体界面处 Si_{2p} 谱的拟合图谱

化学状态存在,分别为结合能 103.6 eV 的 O-Si-O 键、结合能 102.6 eV 的 Si-O 键和结合能 100.9 eV 的 Si-C 键。这表明高剂量碳离子注入可导致碳薄膜与 SiO_2 基体界面处发生化学反应,注入碳离子与基体中部分 Si 结合,在碳薄膜与基体界面处形成 Si-C 化合物,从而使得碳薄膜与基体结合强度大幅度提高。随着碳薄膜与基体结合强度的明显提高,在与 Si_3N_4 球的摩擦过程中,通过偶件接触表面施加到非晶碳薄膜上的横向剪切应力不致于使碳薄膜与基体分离,碳薄膜始终起到保护底材的作用,因此经较高剂量的碳离子注入处理后,非晶碳薄膜的耐磨寿命明显延长。然而,在与 Si_3N_4 球的摩擦过程中,非晶碳薄膜自身的润滑性和耐磨性能毕竟有限,经过一定时间的摩擦后,部分非晶碳薄膜将因磨损而脱落,此时在碳薄膜与基体界面处生成的 Si-C 化合物层将对提高耐磨寿命起决定性的作用。这是因为 Si-C 化合物层具有很高的硬度和耐磨性能,在部分非晶碳薄膜因磨损而脱落后, Si-C 化合物层能很好地保护底材,从而使得经高剂量碳离子注入处理后的非晶碳薄膜的耐磨寿命大幅提高。

此外, XPS 剖面分析结果表明,未经注入处理的非晶碳薄膜与 SiO_2 基体界面的典型元素的化学状态存在明显的突变现象,这说明界面处未发生原子扩散现象,碳薄膜仅通过分子间范德华力作用而附着在 SiO_2 基体表面,因而薄膜与基体间的附着力较差,同时薄膜中存在的残余应力使得薄膜与基体的结合强度进一步降低。在与 Si_3N_4 球的干摩擦过程中,这种结合强度较低的非晶碳薄膜容易在法向载荷和横向剪切应力的作用下从基体脱落,因而耐磨寿命较短。而经碳离子注入处理后,碳薄膜与基体的界面出现宽化现象,这说明在注入离子的碰撞作用下,碳薄膜与基体界面处的原子发生了扩散,结果使得碳薄膜与基体的结合强度增加,碳薄膜的耐磨寿命也随之提高;同时注入离子在薄膜中所产生的压应力又可消除薄膜中的残余张应力,这也是碳薄膜与基体结合强度得以提高的原因之一。

3 结论

a 经下碳离子注入处理后,非晶碳薄膜与基体的结合强度及其耐磨寿命明显提高。当注入剂量达到 $1 \times 10^{16} \text{C}^+/\text{cm}^2$ 时,碳薄膜与基体的界面处发生原子扩散,使碳薄膜与基体的结合强度增大,但相应的碳薄膜的耐磨寿命变化不大。

b 当注入剂量达到并超过 $5 \times 10^{16} \text{C}^+/\text{cm}^2$ 后,注入离子引起的碰撞和扩散混合作用进一步加强并伴随化学混合作用的发生,结果导致在碳薄膜与 SiO_2 基体界面处形成 Si-C 化合物,从而大幅提高非晶碳薄膜与基体的结合强度及其耐磨寿命。

参考文献:

- [1] Cortis T, Traverse A, Bolse W. Ion beam mixing of ceramic/metal interface[J]. Nucl Instr and Meth B, 1993, 80/81: 167 ~ 171.
- [2] 徐洮,薛群基,田军. 氮离子注入 SiO_2 单晶磨损机理的 SEM 研究[J]. 摩擦学学报, 1999, 19 (4): 189~ 293.
- [3] Galuska A A, Uht J C, Adams P M. Reactive and non-reactive ion mixing of Ti film on carbon substrates[J]. J Vac Sci Technol A, 1988, 6: 99~ 109.
- [4] 王齐祖,陈玉峰. 离子束混合及注入陶瓷材料表面改性研究概述[J]. 核技术, 1994, 17 (9): 569~ 576.
- [5] Fuchs G, Abonneau E, Treilleux M. Ion Beam mixing of Cu- Al_2O_3 interfaces for enhanced adhesion[J]. Mater Sci and Eng A, 1989, 109: 83~ 88.
- [6] Galuska A A. Ion-enhanced adhesion of Ni film on glassy carbon[J]. Applied Surface Science, 1989, 40: 41~ 51.
- [7] Tian Jun, Wang Q izu. Effect of interfacial mixing by N^+ im-

plantation on the adhesion and friction of Ti film on SiN_4 [J]. J Adhesion Sci Technol, 1998, 12: 1 071~ 1 080

al-engineering ceramic interfaces[J]. Nucl Instr and Meth B, 1993, 73: 496~ 502

[8] Massouras G, Baba K. Ion beam induced modification of met-

Effect of Ion Implantation on the Interface Chemical States and Tribological Behavior of Amorphous Carbon Film on SiO_2 Substrate

XU E Q un-ji, XU Tao, Q I Shang-kui, LU Jinjun, YANG Sheng-rong
(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The effect of ion mixing by C^+ implantation on the tribological behavior and adhesion strength of amorphous carbon film on SiO_2 substrate was investigated by means of ball-on-disc friction and wear testing and X-ray photoelectron spectroscopic analysis of the film/substrate interface. The results show that the antiwear life and adhesion strength of amorphous carbon films on SiO_2 substrate are significantly increased by C^+ ion implantation, especially at a dose of C^+ ion $1 \times 10^{17} \text{C}/\text{cm}^2$. The improvement in the adhesion strength and antiwear life of the amorphous carbon film on SiO_2 substrate is attributed to the atomic diffusion and chemical changes at the film/substrate interface in the presence of C^+ ion implantation. Especially, Si-C of high mechanical strength and good wear-resistance is formed at the interface after C^+ ion implantation of the amorphous carbon film at relatively high doses, which contributes to resist wear after partial destruction of the amorphous carbon film at extended sliding duration.

Key words: ion beam mixing; amorphous carbon film; tribological behavior