

摩擦磨损与润滑

带有反向正脉冲的 HiPIMS 技术制备
ta-C 膜及性能研究

何哲秋, 冯利民, 李建中*, 石俊杰, 高宣雯

(东北大学 a.多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室 b.冶金学院, 沈阳 110819)

摘要: **目的** 提高切削刀具和耐磨零件的表面硬度和摩擦性能, 延长工具的使用寿命。**方法** 基于高功率脉冲磁控溅射技术 (HiPIMS), 在每个脉冲周期尾部施加反向正脉冲, 控制 ta-C 沉积过程, 通过电镜测试、拉曼测试、XPS 测试、纳米压痕硬度测试、摩擦磨损实验分别分析脉冲频率、反向正脉冲能量对 ta-C 薄膜沉积速度、膜结构、硬度、结合强度、耐磨性能的影响。**结果** 采用钨钢为基体进行实验, 将频率从 4 000 Hz 到 1 500 Hz 依次降低, 制备涂层。在频率为 4 000 Hz 的处理条件下制备涂层时, ta-C 膜层的厚度为 479.2 nm, 通过 XPS 可知, 此时 sp^3 的原子数分数达到 59.53%, 硬度为 32.65 GPa, 且得到的薄膜在 12.7 N 时失效, 耐磨性较差, 摩擦因数约为 0.163。在频率为 1 500 Hz 的处理条件下制备涂层时, 涂层各项性能均有所提升, ta-C 膜层的厚度为 488.6 nm, 通过 XPS 可知, 此时 sp^3 的原子数分数达到 63.74%, 硬度为 40.485 GPa, 且薄膜在 14.9 N 时失效, 耐磨性较优, 摩擦因数约为 0.138。**结论** 通过调节脉冲频率, 可以有效提高 ta-C 薄膜的沉积效率, 改善膜的结构和性能。随着沉积 ta-C 薄膜频率的降低, 薄膜中 sp^3 的含量呈现增大趋势, 摩擦因数也随之降低, 有效改善了 ta-C 膜的耐磨性。

关键词: 高功率脉冲磁控溅射技术; 类金刚石膜; 脉冲频率; 结合力; 硬度; 耐磨性

中图分类号: TG115.5⁺8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)13-0096-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.13.010

Preparation of ta-C Coating by HiPIMS Technology with Reverse
Positive Pulse and Study on Its Properties

HE Zheqiu, FENG Limin, LI Jianzhong*, SHI Junjie, GAO Xuanwen

(a. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores, Ministry of Education,

b. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

ABSTRACT: HiPIMS technology is a magnetron sputtering technology that uses higher pulse peak power and lower pulse duty cycle to produces high sputtering ionization rate, which has significant advantages in the application of hard coatings. Due to the problems in the discharge during HiPIMS deposition process, the coating performance is poor. The ta-C deposition process is controlled by applying reverse positive pulse at the end of each pulse period. The deposition rate, film structure, hardness, binding properties and wear resistance of ta-C film are effectively improved.

收稿日期: 2023-07-14; 修订日期: 2023-11-15

Received: 2023-07-14; Revised: 2023-11-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFE0123900)

Fund: National Key Research and Development Plan (2019YFE0123900)

引文格式: 何哲秋, 冯利民, 李建中, 等. 带有反向正脉冲的 HiPIMS 技术制备 ta-C 膜及性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(13): 96-103.
HE Zheqiu, FENG Limin, LI Jianzhong, et al. Preparation of ta-C Coating by HiPIMS Technology with Reverse Positive Pulse and Study on Its Properties[J]. Surface Technology, 2024, 53(13): 96-103.

*通信作者 (Corresponding author)

YG6 tungsten cobalt carbide (size 19 mm×19 mm×5.5 mm) was deposited as the test material ta-C film, and the reverse voltage range of 50-550 V and the frequency range of 200-5 000 Hz were applied at the tail of each pulse cycle by high-power pulse magnetron sputtering technology. For other process conditions, the main gas source was argon, the power was 5 kW, the matrix bias was -150 V, the fixed pulse width was 50 μ s, and the pulse frequency was set to 1 500, 2 400, 3 200, 4 000 Hz, respectively. Then the furnace was heated and vacuumed, and the target was cleaned by ion etching. Then the transition layer was deposited according to the set procedure and finally ta-C was deposited. Each experiment lasted for 10 hours, and finally the sample was cooled at room temperature. Then, the surface cross section morphology of the ta-C thin film was observed by ZEISS Gemini 300 field emission scanning electron microscope, the bond bonding in the ta-C thin film was analyzed by laser Raman spectrometer, and the surface structure of the thin film was analyzed by X-ray photoelectron spectrometer. The hardness of coating was obtained by nano-indentation and the wear resistance of coating was obtained by UMT multifunctional friction and wear testing machine.

For the ta-C film prepared by HiPIMS technology with reverse positive pulse, the optimal experimental equipment parameters were to set the pulse frequency to 1 500 Hz, reduce the frequency from 4 000 Hz to 1 500 Hz successively to prepare the coating under the condition of 4 000 Hz frequency treatment. The thickness of ta-C film was 479.2 nm. The content of sp^3 could reach 59.53% by XPS. Its hardness was 32.65 GPa and the resulting film failed at 12.7 N. At this time, the wear resistance was poor, and the friction coefficient was about 0.163. Under the treatment condition of 1 500 Hz, all the properties of the coating were improved, and the thickness of ta-C film was 488.6 nm. The content of sp^3 could reach 63.74% by XPS. Its hardness was 40.485 GPa and the resulting film failed at 14.9 N. At this time, the wear resistance was also relatively excellent, and the friction coefficient was about 0.138. The results show that the pulse frequency can effectively improve the deposition efficiency of ta-C films, improve the structure and properties of the films. As the deposition frequency of ta-C films decreases, the content of sp^3 bond in the films increases. The friction coefficient is also reduced, which effectively improves the wear resistance of ta-C film.

KEY WORDS: high power impulse magnetron sputtering; ta-C; pulse frequency; adhesion; hardness; abrasion resistance

高功率脉冲磁控溅射技术 (HiPIMS) 是一种采用高脉冲功率、小占空比实现高溅射率的磁控溅射法^[1-3], 它不仅具有沉积温度低、离子束流不含大颗粒、表面光滑和离化率高等特点^[4-7], 还能在涂层微结构的控制过程中获得优异的膜基结合力, 有效降低了涂层的内应力, 在提高涂层致密性、均匀性等方面也具有显著的技术优势。在涂层制备过程中, 利用该技术控制微结构, 可以使涂层具备优异的性能, 为达到更好的应用效果奠定了基础。

HiPIMS 技术是由 Kouznetsov 及其团队于 1999 年首次提出^[8], 他们采用一种高功率脉冲电源作为磁控溅射的供电模式, 成功沉积了 Cu 薄膜。Bugaev 等^[9]利用 HiPIMS 制备了类金刚石薄膜 (DLC), 研究发现, 该薄膜中 sp^3 的原子数分数达到了 50%~60%, 比常规薄膜的 sp^3 含量高 30%, 同时还显著提高了薄膜的力学性能和耐磨性。Alami 等^[10]利用 HiPIMS 制备了钼镀层, 研究发现, 该方法具有较高的离化率, 可在常温下获得较低电阻的 α -Ta, 而采用常规磁控溅射方法仅能在常温下获得高电阻的 α -Ta。Bobzin 等^[11]利用 HiPIMS 技术制备了 TiAlSiN 纳米复合涂层, 利用其高流速的离子束, 通过离子轰击促进其表面 Spinodal 相分离, 在较低温度条件下实现了 2 个相的充分分散, 以及非晶/纳米复合涂层的快速凝

固, 提高了材料的硬度、韧性, 同时延长了刀具涂层的使用寿命。Wang 等^[12]利用高功率脉冲磁控溅射技术制备了 TiO₂ 薄膜, 通过调节脉冲参数、偏置电压, 可控制制备了具有不同配比的锐钛矿、高温红石相的薄膜, 实现了不同的功能。这主要是因为 HiPIMS 的峰值功率比常规磁控溅射高 100 倍 (1 000~3 000 W/cm²), 等离子体密度可达到 10¹⁸ m⁻³ 量级, 且具有较高的离化率, 进一步提高了薄膜的致密度和综合性能。

综上可知, 将 HiPIMS 技术应用于硬质涂层具有显著优势, 取得了较大进展, 但在制备四面体非晶碳膜 (ta-C 膜) 领域鲜有报道。与 DLC 膜相比, ta-C 膜中 sp^3 杂化键的占比超过了 50%^[13-15], 它具有硬度高、耐磨性好、热导率高、热膨胀系数小、化学稳定性好等特点^[16-18], 在航空航天、国防、生物医药、机械加工等方面有着广阔的应用前景^[19-21]。

HiPIMS 在沉积过程中放电时, 由于靶材离子的“靶回吸”现象较严重, 因此影响了沉积速率^[22-25]。基于此, 本文以刀具用硬质合金为基体, 采用带有反向正脉冲的 HiPIMS 技术, 有效克服“靶回吸”现象, 充分发挥 ta-C 膜的 sp^3 特性, 提高离子沉积速率, 解决制备 ta-C 薄膜存在的大颗粒污染问题, 进而提高类金刚石膜的性能。同时, 对于提高加工刀具的表面硬

度和摩擦性能, 延长其使用寿命具有重要的实际意义。

1 实验

1.1 材料与工艺

选择 YG6 钨钴类硬质合金, 其化学成分 (均用质量分数表示): WC 94.0%, Co 6.0%。该材料具有高强度, 以及较好的耐冲击韧性、耐磨性等优点, 此类材料是刀具行业较常用的材料。基体材料为 19 mm×19 mm×5.5 mm 的长方体样块, 平均硬度为 89.5HRA。

实验所用设备为上海新弧源涂层技术有限公司生产的 QPlex 型磁控溅射系统。QPlex 磁控溅射设备安装有 4 个靶位, 采用非平衡闭合磁场布局, 如图 1 所示。其中, HiPIMS 电源为交流电源, 偏压电源为直流电源。在实验中, 分别在 1 号和 4 号靶位安装石墨靶、Cr 靶。

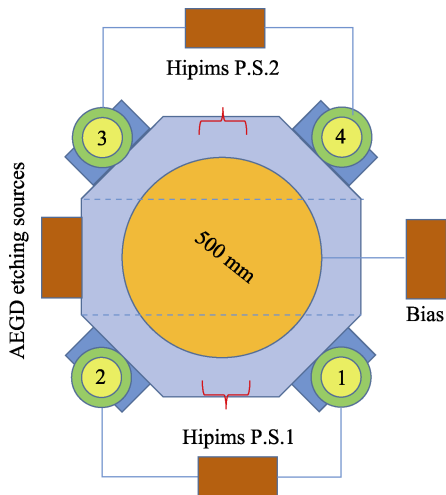


图 1 设备布局 and 外观
Fig.1 Device layout and appearance

在 WC 硬质合金表面沉积 ta-C 膜, 在每个 HiPIMS 电源的脉冲周期尾部施加反向正脉冲。高功率脉冲磁控溅射技术的反向电压范围为 50~550 V, 频率范围为 200~5 000 Hz。其他工艺条件: 主要气体源为氩气, 功率为 5 kW, 基体偏压为 -150 V, 固定 HiPIMS 电源的脉冲宽度为 50 μs。由于 ta-C 涂层的制备主要靠 C 靶作用, 所以在此基础上研究 HiPIMS 电源 1 的脉冲频率对 WC 硬质合金表面 ta-C 膜性能的影响。具体工艺步骤: 加热抽真空—离子刻蚀—清洗靶材—过渡层 (CrN 层、CrC 层) 沉积—ta-C 沉积 (HiPIMS 电源 1 的脉冲频率分别为 1 500、2 400、3 200、4 000 Hz), 其中在进行 CrN 层沉积时需通入氩气和氮气 (其体积比约为 2:1), 过渡层 Cr 靶的功率为 10 kW, 基体偏压保持在 -80 V, 其他工艺条件与 ta-C 沉积相同。在设备运行时, 靶面会产生带正电的离子, 其中包括碳离子, 且在正脉冲电压作用

下被加速沉积在工件表面。通过示波器观察 HiPIMS 电源 1 不同频率下的电流电压波形, 确定正脉冲峰值电流和峰值电压, 如图 2、3 所示。当 HiPIMS 电源 1 的频率从 1 500 Hz 逐渐升高到 4 000 Hz 时, 峰值电流逐渐降低 (如表 1 所示)。由此, 可控制离子沉积能量, 进而调控 ta-C 膜层的结构和成分。

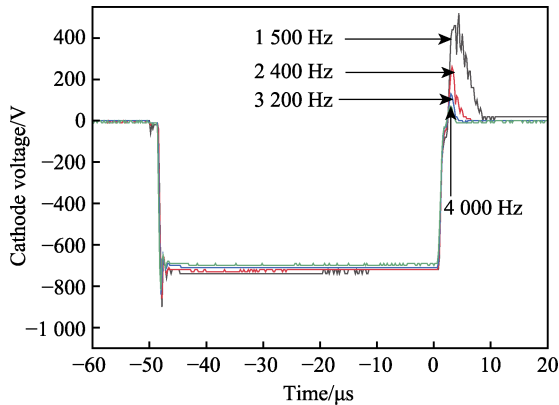


图 2 不同频率下目标电压波形
Fig.2 Positive voltage target voltage waveform at different frequencies

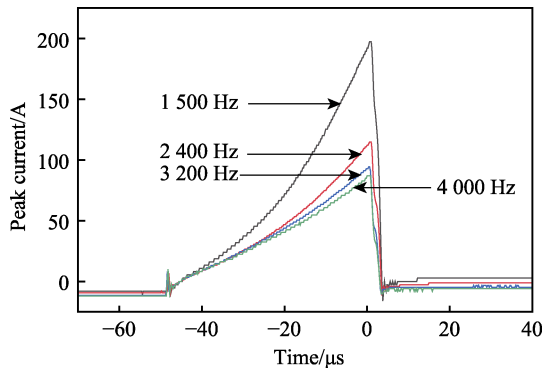


图 3 不同频率下峰值电流的演变
Fig.3 Evolution of peak current at different frequencies

表 1 不同频率下的 HiPIMS 参数
Tab.1 HiPIMS parameters at different frequencies

Frequency/Hz	Peak current/A	Peak voltage/V
4 000	86	70
3 200	94	130
2 400	114.67	260
1 500	197.33	520

1.2 材料表征

实验使用德国 ZEISS Gemini 300 场发射扫描电子显微镜, 观察 ta-C 薄膜表面截面的形貌。利用日本 Horiba Lab RAM HR Evolution 激光拉曼光谱仪分析 ta-C 薄膜中键的结合情况, 设定激光波长为 514 nm, 光谱测量范围为 700~2 000 cm⁻¹, 扫描步长为 2 cm⁻¹。对拉曼光谱进行高斯拟合, 可以通过 I_D/I_G 来表征 sp²

与 sp^3 的比例。采用美国赛默飞公司生产的 K-Alpha 多功能 X-射线光电子能谱仪分析薄膜表面结构, 工作时的真空度约为 40 mPa, X 光源为单色化的 Al K α 源 (Mono Al K α), 能量为 1 486.6 eV, 灯丝电流为 6 mA, 工作电压为 12 kV, 束斑直径为 400 μ m。通过纳米压痕仪可精确控制压入深度和载荷, 避免基体对薄膜产生影响, 常用于测量薄膜材料的硬度和弹性模量。实验采用美国安捷伦公司的 Nano Indenter G200 型纳米压痕仪测量薄膜的力学性能, 该设备配备了 Berkovich 压头。使用该仪器前需将薄膜的泊松比设置为 0.25, 为了减少误差, 需要将每个样品随机压入 5 次, 同时选择静态载荷作为压入模式, 将最大压入加载力设置为 8 mN, 并且保证每次压入时保载 10 s, 避免不必要因素的影响。采用 UMT 型多功能摩擦磨损实验机, 可获得摩擦因数与摩擦时间的关系, 摩擦条件: 干摩擦, 利用直径为 4 mm 的陶瓷球, 载荷为 5 N, 频率为 2 Hz, 摩擦距离为 5 mm, 采用线性往复的摩擦形式, 摩擦时间为 10 min。

2 结果与讨论

2.1 脉冲频率对 ta-C 膜表面形貌的影响

不同频率对 ta-C 膜表面形貌的影响如图 4 所示, 可知脉冲频率对 ta-C 膜表面均匀性及小颗粒数量均有显著影响。随着脉冲频率的降低, ta-C 膜表面的小颗粒尺寸和数量逐渐减小。利用 Image J 软件计算颗粒数量和面积占比, 当频率为 4 000 Hz 时, 颗粒数量

约为 133 个, 平均粒径约为 40.489 nm, 颗粒占总面积的 0.738%; 当频率为 3 200 Hz 时, 颗粒数量约为 114 个, 平均尺寸约为 11.684 nm, 颗粒约占总面积的 0.151%; 当频率为 2 400 Hz 时, 颗粒数量约为 108 个, 平均尺寸约为 9.38 nm, 颗粒约占总面积的 0.086%; 当频率为 1 500 Hz 时, 颗粒数量约为 80 个, 平均尺寸约为 2.138 nm, 颗粒约占总面积的 0.023%。随着频率的降低, 其表面的液滴颗粒尺寸越小, 数量由 4 000 Hz 时的 133 个降至 1 500 Hz 时的 80 个, 平均尺寸由 4 000 Hz 时的 40.489 nm 降至 1 500 Hz 时的 2.138 nm。原因可能是, 当频率降低时, 脉冲电压和电流增大, 电离产生的排斥力增大, 可穿过鞘层的大颗粒数量减少, 所以此时大颗粒沉积得较少, 同时因电流较大, 发生了反溅射效应, 粒子冲击基体, 将颗粒击碎, 使得表面趋于光滑、均匀。

在不同频率下, 涂层的厚度如图 5 所示。可以看出, 膜层与 WC 基体存在明显界面, 膜层分为 3 层, 分别为 CrN 层、CrC 层、ta-C 薄膜, 过渡层与 ta-C 之间也存在清楚的界面分层。过渡层的厚度为 1 250~1 450 nm。ta-C 膜层的厚度随频率的变化不大。从图 5 可知, ta-C 层的厚度分别为 479.2、480.7、484.2、488.6 nm。在高频率下, 沉积的占空比较高, 一般会得到相对高的沉积速率。然而, 在较高频率下得到的峰值电流和反向脉冲电压较低, 从靶材表面产生的带电粒子及有效传输到工件表面的粒子数量比在低频率下少。同时, 在较低频率下产生的带电粒子数量高于高频率下, 且在反向正电压作用下沉积能量也高于

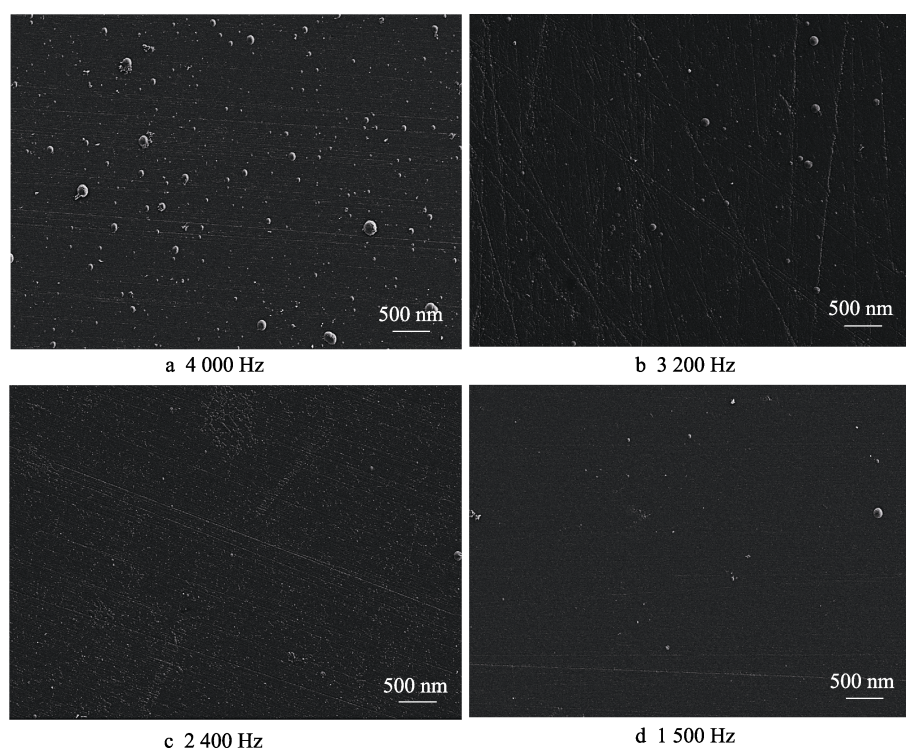


图 4 不同频率对 ta-C 薄膜沉积表面形貌的影响

Fig.4 Effects of different frequencies on surface morphology of ta-C thin film deposition

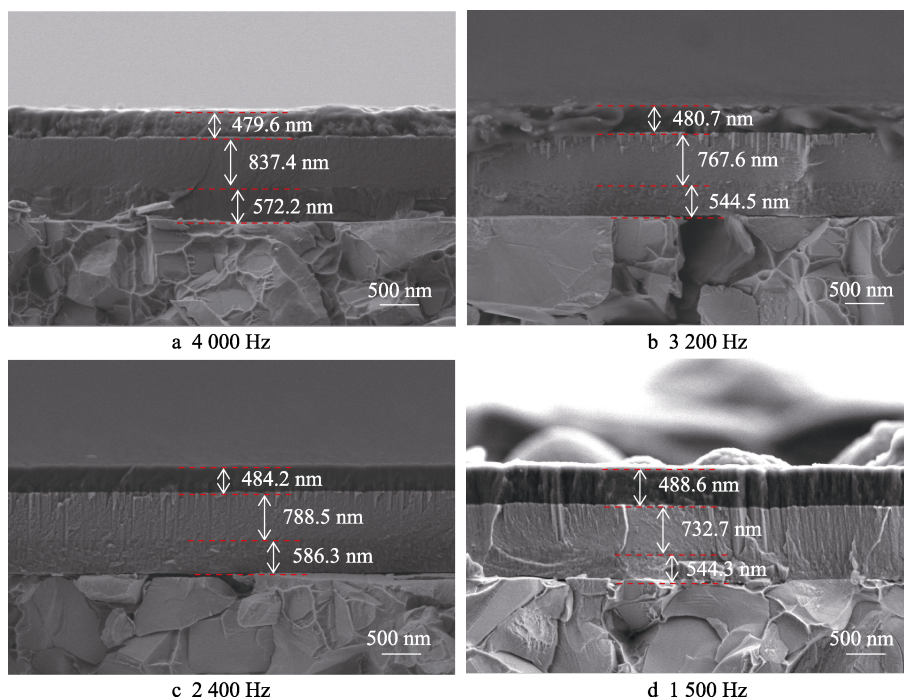


图 5 不同频率对 ta-C 薄膜沉积厚度的影响

Fig.5 Effect of different frequencies on thickness of ta-C film deposition

高频率下。当沉积能量过大时,在工件表面沉积的涂层会发生反溅射现象,即后面的大能量粒子可能将前面沉积的涂层再次溅射出去,进而影响沉积涂层的厚度。在上述几种因素的综合作用下,得到的 ta-C 的厚度大体相同。

在沉积时间为 300 min 时,根据薄膜厚度可以得到不同频率下 ta-C 薄膜的沉积速率,如图 6 所示。由图 6 可知,随着频率的增加,沉积速率由 1.62 nm/min 降至 1.597 nm/min。结合表 1 可知,在频率为 1 500 Hz 时,峰值电流和反向电压均达到最大值。在频率为 1 500 Hz 时,峰值电流达到 197.33 A,反向电压达到 520 V。在输入功率和脉冲宽度固定的情况下,脉冲频率降低,即占空比降低。当频率降低时,其峰值电流大幅提升。一般认为,峰值电流反映了产生带

电离子的数量。峰值电流越高,产生的带电离子数量越多^[26]。在更低的频率下可以得到较高的峰值电流,在每个脉冲周期产生的带电粒子数量更多。同时,在较低的频率下反向正脉冲的电压更高,对产生 C^+ 的加速作用更明显,沉积能量更大。

2.2 脉冲频率对 ta-C 膜结构的影响

在不同频率下,ta-C 薄膜的拉曼光谱的高斯拟合如图 7 所示。由图 7 可知,在 1 500 Hz 频率下,ta-C 薄膜拉曼光谱的 D 峰在 $1\,365.9\text{ cm}^{-1}$ 处,G 峰在 $1\,542.1\text{ cm}^{-1}$ 处;在 2 400 Hz 下,ta-C 薄膜拉曼光谱的 D 峰在 $1\,370.5\text{ cm}^{-1}$ 处,G 峰在 $1\,551.7\text{ cm}^{-1}$ 处;在 3 200 Hz 下,ta-C 薄膜拉曼光谱的 D 峰在 $1\,345.6\text{ cm}^{-1}$ 处,G 峰在 $1\,555.8\text{ cm}^{-1}$ 处;在 4 000 Hz 下,ta-C 薄膜拉曼光谱的 D 峰在 $1\,387.4\text{ cm}^{-1}$ 处,G 峰在 $1\,559.2\text{ cm}^{-1}$ 处。结合表 2 可知,随着频率的升高,拉曼光谱的 D 峰和 G 峰积分强度之比 (I_D/I_G) 从 1 500 Hz 时的 0.91 升至 4 000 Hz 时的 1.27,G 峰位从 $1\,542.1$ 升至 $1\,559.2$,G 峰半高宽从 214.3 逐渐降至 179.8。一般而言,较小的 I_D/I_G 和较高的 G 峰半峰宽表明该涂层的 sp^2 团簇较小,也说明 sp^3 的含量在涂层中的比例较大。可见,涂层 sp^3 的含量随着频率的增加逐渐减少。这是由于在较低脉冲频率下制备的涂层会得到更高的脉冲峰值电压,峰值电压的增大使得阴极位降区的电场作用增强,气体离子加速向阴极靶转移,大幅提高了离子入射时的能量,从靶材上溅射出的碳离子和团簇也随之增多,使得更多的碳离子以高能碳离子的形式进入亚表层,生成 sp^3 。可见,在频率较低时, I_D/I_G 较大。

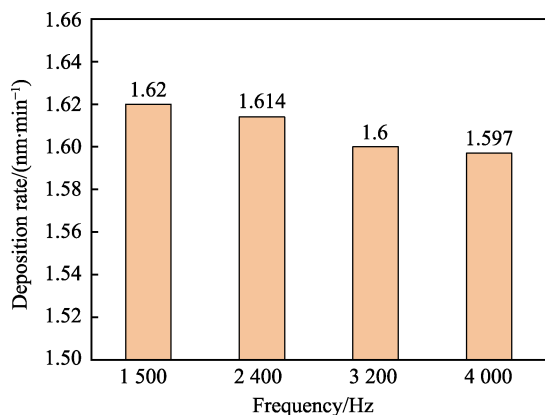


图 6 不同频率下 ta-C 薄膜的沉积速率

Fig.6 Deposition rates of ta-C films at different frequencies

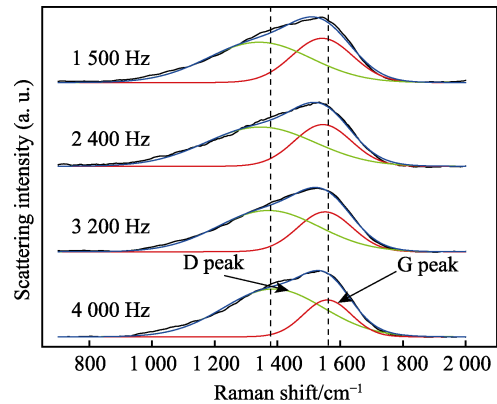


图 7 不同频率下 ta-C 薄膜拉曼光谱的高斯拟合
Fig.7 Raman spectra and Gaussian fitting of ta-C films at different frequencies

表 2 不同频率下 ta-c 薄膜的高斯拟合结果
Tab.2 Gaussian fitting results of ta-c films at different frequencies

Frequency/ Hz	D peak position/ cm ⁻¹	D FWHM/ cm ⁻¹	G peak position/ cm ⁻¹	G FWHM/ cm ⁻¹	I _D /I _G
4 000	1 387.4	375.8	1 559.2	179.8	1.27
3 200	1 345.6	410.9	1 555.8	191.3	0.94
2 400	1 370.5	383.2	1 551.7	205.8	0.92
1 500	1 365.9	283.0	1 542.1	214.3	0.91

如图 8 所示, 对不同频率下制备的 ta-C 薄膜进行 XPS 分析, C 1s 位于 284.8 eV, 并对该样品的 C 元素进行分峰拟合。样品中, C 1s 轨道可以分为 sp^2 C、 sp^3 C、C—O、C=O 等组分, 其结合能分别位于 284.56、285.2、286.12、288.5 eV。通过 XPS 分析, 可以具体了解 ta-C 薄膜中 C 1s 化学键 sp^2 C、 sp^3 C、C—O、C=O 的相对含量, 如表 3 所示。研究表明, 在 1 500 Hz 下获得的 sp^3 的含量最多, 随着频率的升高, 所能提供的最大脉冲电压减小, 同时阴极位降区的电场效应减弱, 入射离子的能量也随之降低, 导致碳离子无足够能量到达亚表层, 形成 sp^3 , 最终以 sp^2

杂化的形式附着在膜层上, 因此 sp^3 的含量减小, sp^2 的含量增多。这与拉曼拟合的 I_D/I_G 结果相吻合, 可知在频率为 1 500 Hz 时 ta-C 薄膜的性能更接近于金刚石膜的性能, 其性能较优异, 硬度更理想。

2.3 脉冲频率对 ta-C 膜力学性能的影响

在不同频率下, ta-C 膜的纳米压痕如图 9 所示。由图 9 可知, 当压头达到最大载荷 (8 mN) 时, 频率 1 500 Hz 下的 ta-C 膜的压痕深度最大 (109.8 nm), 而频率 4 000 Hz 下的 ta-C 膜的压痕深度最大值达到 121.2 nm。根据纳米压痕可知, 在频率 1 500 Hz 下, ta-C 涂层的硬度约为 40.485 GPa; 在频率 4 000 Hz 下, ta-C 涂层的硬度约为 32.65 GPa。表明在频率 1 500 Hz 下制备的 ta-C 薄膜的压痕更浅, 韧性较好, 力学性能更好。

在不同频率下制备的 ta-C 薄膜的划痕测试图如图 10 所示。由图 10 可知, 在频率 4 000 Hz 下制备的 ta-C 薄膜在 1.07 mm 处出现断裂, 此时加载力为 12.7 N, 即薄膜在 12.7 N 时完全失效; 在频率 1 500 Hz 下制备的 ta-C 薄膜在 1.18 mm 处出现断裂, 且加载力为 14.9 N, 即薄膜在 14.9 N 时完全失效。结合形貌图可以看出, 在频率较低时, ta-C 涂层划痕周围的脱落面积较小, 未出现块状剥落现象。说明随着频率的降低, 峰值电流随之增大, 涂层内部的应力较小, 当受到外部压力时, 涂层受力均匀。

在不同频率下, ta-C 涂层的摩擦因数曲线如图 11 所示, 可知 ta-C 膜的摩擦因数相对较低。在摩擦前期, 摩擦因数波动较大, 主要原因是此时处于摩擦磨合期, 摩擦过程中 ta-C 膜表面的晶粒在剪切力的作用下会发生一定量的断裂, 且部分会形成转移膜, 待稳定后为实际的摩擦因数。由图 11 可以看出, 当频率为 4 000 Hz 时涂层的摩擦因数为 0.163; 当频率降至 1 500 Hz 时涂层的摩擦因数降至 0.138。说明在 1 500 Hz 下 ta-C 涂层的耐磨性能较优异, 此结果与之前测试的硬度及薄膜性能的结果相吻合, 均说明

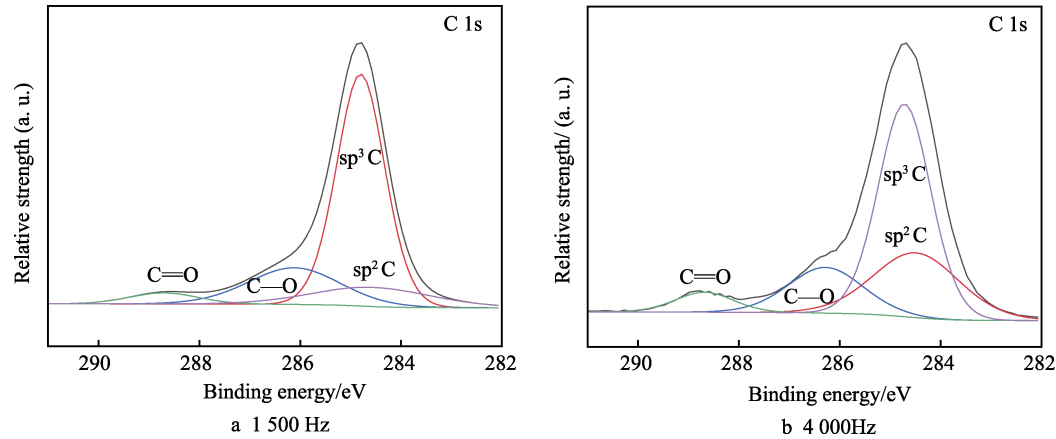


图 8 不同频率下薄膜的 XPS 的 C 谱
Fig.8 C-spectrum of XPS of thin films at different frequencies

表 3 ta-C 薄膜中 C 1s 各化学键的相对含量
Tab.3 Relative content of C 1s bonds in ta-C films

Frequency/Hz	Atomic percentage/%			
	sp ² C	sp ³ C	C—O	C=O
1 500	12.81	63.74	19.15	4.34
4 000	20.08	59.53	14.98	5.41

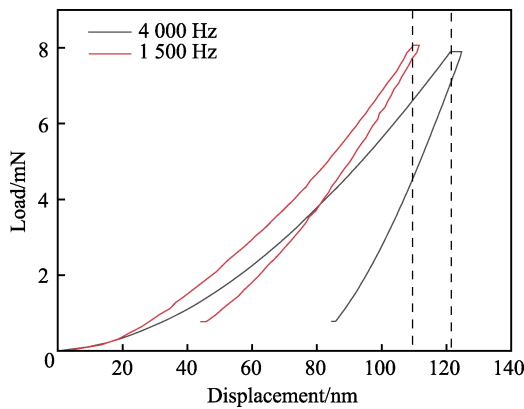


图 9 不同频率下 ta-C 膜纳米压痕
Fig.9 Diagram of ta-C nanoindentation at different frequencies

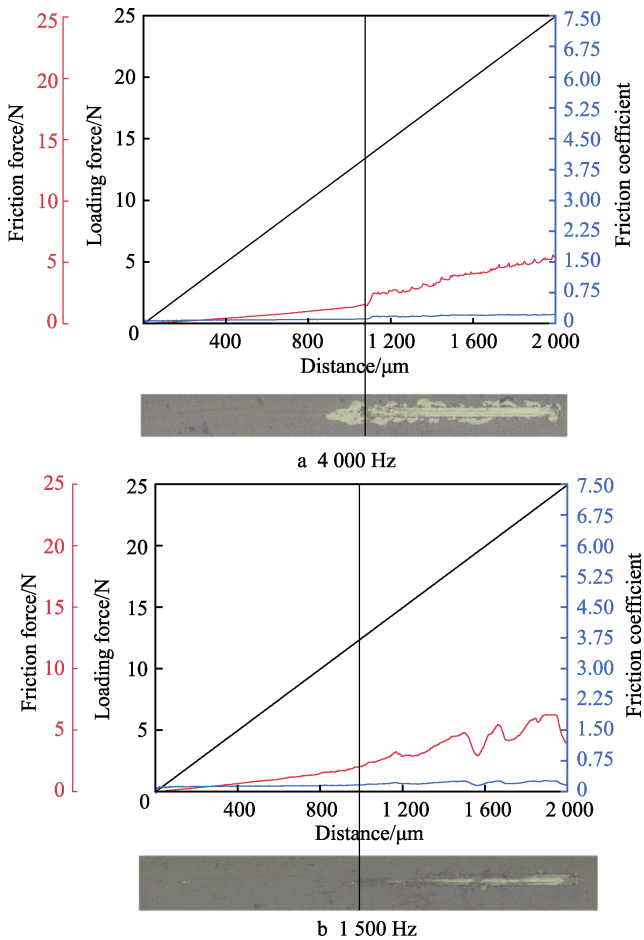


图 10 不同频率下 ta-C 划痕图
Fig.10 Diagram of ta-C scratch at different frequencies

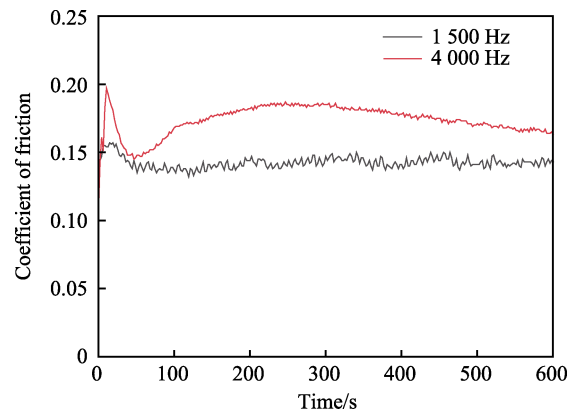


图 11 不同频率下 ta-C 涂层的摩擦因数
Fig.11 Coefficient of friction of TA-C coating at different frequencies

在 1 500 Hz 下制备的 ta-C 涂层具有较好的性能。

3 结论

采用 HiPIMS 技术在 WC 硬质合金基体表面沉积 ta-C 膜,在通入相同气体的条件下,保持基体偏压为 -150 V、沉积功率为 5 kW、HiPIMS 电源脉冲宽度为 50 μs 的镀膜工艺条件,研究了 HiPIMS 电源 1 在 1 500、2 400、3 200、4 000 Hz 频率下对 ta-C 薄膜性能的影响机制,主要得出如下结论。

1) 降低频率可以在一定程度上提高 ta-C 薄膜的沉积速率。在 1 500 Hz 频率下,薄膜的沉积速率最快,ta-C 膜层的厚度由 479.2 nm(4 000 Hz)增至 488.6 nm。

2) 频率对 ta-C 膜结构具有显著影响。随着频率的降低,ta-C 膜的拉曼光谱中 G 峰向高波数段逐渐偏移。随着频率的降低,ta-C 薄膜的 I_D/I_G 随之升高。由 XPS 的 C1s 分析结果可知,在频率为 1 500 Hz 下 ta-C 膜的 sp³ 的原子数分数可达 63.74%。

3) 通过降低频率可提高制备 ta-C 膜的峰值电流,从而提高薄膜的力学性能。当频率从 4 000 Hz 降至 1 500 Hz 时,ta-C 薄膜的硬度从 32.65 GPa 提高到 40.485 GPa,摩擦因数从 0.163 降至 0.138,有效改善了 ta-C 膜的耐磨性。

参考文献:

- [1] LUNDIN D, SARA KINOS K. An Introduction to Thin Film Processing Using High-Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(5): 780-792.
- [2] 左潇,孙丽丽,汪爱英,等. 高功率脉冲磁控溅射制备非晶碳薄膜研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 53-63. ZUO X, SUN L L, WANG A Y, et al. Research Progress on Preparation of Amorphous Carbon Thin Films by High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2019, 48(9): 53-63.

- [3] BOHLMARK J, LATTEMANN M, GUDMUNDSSON J T, et al. The Ion Energy Distributions and Ion Flux Composition from a High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1522-1526.
- [4] GUDMUNDSSON J T, BRENNING N, LUNDIN D, et al. High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2012, 30(3).
- [5] HELMERSSON U, LATTEMANN M, BOHLMARK J, et al. Ionized Physical Vapor Deposition (IPVD): a Review of Technology and Applications[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 513(1/2): 1-24.
- [6] SAMUELSSON M, LUNDIN D, JENSEN J, et al. On the Film Density Using High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(2): 591-596.
- [7] SARAOKINOS K, ALAMI J, KONSTANTINIDIS S. High Power Pulsed Magnetron Sputtering: a Review on Scientific and Engineering State of the Art[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(11): 1661-1684.
- [8] KOUZNETSOV V, MACÁK K, SCHNEIDER J M, et al. A Novel Pulsed Magnetron Sputter Technique Utilizing very High Target Power Densities[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 122(2/3): 290-293.
- [9] BUGAEV S P, PODKOVRVYOV V G, OSKOMOV K V, et al. Ion-Assisted Pulsed Magnetron Sputtering Deposition of Ta-C Films[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 389(1/2): 16-26.
- [10] ALAMI J, EKLUND P, ANDERSSON J M, et al. Phase Tailoring of Ta Thin Films by Highly Ionized Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(7/8): 3434-3438.
- [11] BOBZIN K, BRÖGELMANN T, BRUGNARA R H, et al. Influence of HPPMS Pulse Parameters on the Reactive Gas N₂ and on the Properties of (Cr, Al)N Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 293: 28-34.
- [12] WANG Q M K, HUI S H, KIM K N, et al. Synthesis and Properties of Crystalline TiO₂ Films Deposited by a HiPIMS Technique (Conference Paper)[J]. *The International Journal & Abstracting Service for Vacuum Science & Technology*, 2013, 89: 90-95.
- [13] CHARITIDIS C A. Nanomechanical and Nanotribological Properties of Carbon-Based Thin Films: a Review[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2010, 28(1): 51-70.
- [14] 张而耕, 黄彪, 何澄, 等. 新型 Ta-C 涂层铣刀切削性能研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(6): 125-130.
- ZHANG E G, HUANG B, HE C, et al. Machinability of New Type Ta-C Coating Milling Cutter[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(6): 125-130.
- [15] BEWILOGUA K, HOFMANN D. History of Diamond-Like Carbon Films - From First Experiments to Worldwide Applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 242: 214-225.
- [16] CHHOWALLA M, ROBERTSON J, CHEN C W, et al. Influence of Ion Energy and Substrate Temperature on the Optical and Electronic Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C) Films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(1): 139-145.
- [17] HAUERT R. An Overview on the Tribological Behavior of Diamond-Like Carbon in Technical and Medical Applications[J]. *Tribology International*, 2004, 37(11/12): 991-1003.
- [18] RONKAINEN H, VARJUS S, KOSKINEN J, et al. Differentiating the Tribological Performance of Hydrogenated and Hydrogen-Free DLC Coatings[J]. *Wear*, 2001, 249(3/4): 260-266.
- [19] STRELETSKIY O A, ZAVIDOVSKIY I A, BALABANYAN V Y, et al. Antibacterial Properties of Modified A-C and Ta-C Coatings: The Effects of the sp²/sp³ Ratio, Oxidation, Nitridation, and Silver Incorporation[J]. *Applied Physics A*, 2022, 128(10): 929.
- [20] 成云平, 王爱玲, 魏源迁, 等. 类金刚石膜的制备及应用[J]. *超硬材料工程*, 2008, 20(5): 38-41.
- CHENG Y P, WANG A L, WEI Y Q, et al. Fabrication and Applications of Diamond-Like Film[J]. *Superhard Material Engineering*, 2008, 20(5): 38-41.
- [21] WONGPANYA P, SILAWONG P, PHOTONGKAM P. Adhesion and Corrosion of Al-N Doped Diamond-Like Carbon Films Synthesized by Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(14): 20743-20759.
- [22] 祝土富, 沈丽如. 类金刚石膜的性能、制备与应用(一)[J]. *真空*, 2007, 44(6): 24-29.
- ZHU T F, SHEN L R. Properties, preparation and Applications of Diamond-Like Carbon Films[J]. *Vacuum*, 2007, 44(6): 24-29.
- [23] 艾猛, 李刘合, 韩明月, 等. 高功率脉冲磁控溅射等离子体放电特性研究现状[J]. *表面技术*, 2018, 47(9): 176-186.
- AI M, LI L H, HAN M Y, et al. Discharge Characteristics of Plasma Made by High Power Pulse Magnetron Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(9): 176-186.
- [24] TIRON V, URSU E L, CRISTEA D, et al. Overcoming the Insulating Materials Limitation in HiPIMS: Ion-Assisted Deposition of DLC Coatings Using Bipolar HiPIMS[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 871-879.
- [25] MISHRA A, KELLY P J, BRADLEY J W. The Evolution of the Plasma Potential in a HiPIMS Discharge and Its Relationship to Deposition Rate[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2010, 19(4): 045014.
- [26] ANDERS A. Tutorial: Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering (R-HiPIMS)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(17): 171101.