

用 AES 研究离子溅射 TiC 薄膜^①

朱 勇 戚震中

(中国科学院固体物理研究所)

摘 要

用 AES 研究了离子溅射 TiC 薄膜的成分分布及表面碳偏析。对升温过程中出现的表面碳偏析和游离态碳钛交互作用机理进行了分析,给出了偏析热力学的实验结果表达式。

关键词: TiC 薄膜 AES 碳偏析 交互作用

离子溅射制膜是近年来发展起来的一种新技术。由于所获得的溅射膜有许多优点,在防腐、耐磨、装饰、制备新材料等方面得到了越来越广泛的应用^[1]。

作为耐磨 TiC 溅射薄膜,表面碳含量是十分重要的,它直接影响在接触摩擦过程中的摩擦行为。在实际摩擦过程中,接触表面有一定的温升。本文用 AES 研究了铜箔上 TiC 溅射薄膜深度方向的成分变化和升温过程中表面的碳偏析,试图对其偏析机理及膜中游离碳、钛在升温过程中的交互作用进行探讨。升温过程中出现的碳偏析现象,可能对改善薄膜的摩擦学性能有较好的作用。

1 实 验

TiC 溅射薄膜利用 JS₃-450 型三极溅射设备制作,基体为 0.02 mm 的铜箔。铜箔经清洁处理后置于设备内,预先抽真空至 4×10^{-3} Pa,然后通入高纯氩气,充氩至 0.4 Pa。溅射时基体温度最高可达 250 °C,溅射 2 h 后,用称重法测得膜厚约 1 μ m。

将所制得的样品在 LAS-600 型多功能表面分析谱仪上进行分析。分析时,主真空室真空度为 5×10^{-7} Pa。俄歇分析时入射电子束能量为 3 keV。深度剖面分析时用氩离子刻蚀,系

统充高纯氩气至 0.7×10^{-3} Pa,刻蚀时氩离子能量为 4 keV。采用原位加热使样品升温,观察升温过程中 AES 谱的变化。

2 实验结果

试样经氩离子轰击清洁处理后,进行俄歇分析,确定其表面成分。如图 1 所示,薄膜表面主要由碳、钛及氧组成。样品在仪器内原位加热,升温速率为 3~5 °C/min。当样品温度升高时,其 AES 谱峰发生变化,亦即碳峰逐渐增加,而钛峰逐渐降低。图 2 为 $T < 340$ °C 时及 $T > 340$ °C 时碳、钛的 AES 谱。以表面碳、钛的相对原子百分含量(at.-%)的自然对数对温度的倒数作图见于图 3(测量 AES 谱峰—峰值,按灵敏度因子法求相对原子百分含量)。可见存在两个不同的温度区间,在第一区间,从室温到 340 °C,温度升高,碳的相对含量增加,且在 50 °C 左右即出现明显的碳偏析;第二区间,温度升高到 340 °C 附近表面碳含量有一个突变,温度继续升高,表面碳的相对含量下降,碳的 AES 谱(272 eV)峰形发生变化(图 2)。升温至 500 °C 后缓慢冷却,然后再按第一次同样的方式升温,其碳的偏析行为与第一次升温过程中的碳的偏析行为几乎完全相合,可见这类表面碳的偏析现象是可逆的(图 3)。

① 1992 年 9 月 6 日收到初稿

用氩离子刻蚀对 TiC 溅射薄膜进行深度剥离, 可由 AES 分析看出化学成分沿膜剖面的变化趋势。最外表面, 碳的相对含量偏高。清洁处理前, 表面碳的原子百分率高达 70%。即使用 4 keV 氩离子轰击 2 h, 其含量也高达 66% (如图 1)。氧的相对含量也偏高。随着深度的增加, 碳、氧含量下降, 碳、钛比趋于一定稳定值 (图 4)。(由于制备样品时, 溅射设备真空室内的影响, 薄膜中含微量的铁) 经过这一稳定区间后, AES 谱上出现铜峰 (图 5), 并逐渐增加, 碳、钛含量逐渐降低。在 TiC 薄膜与铜基体间存在一定宽度的过渡层。

深度剖面分析时, 碳的 AES 谱峰 (272 eV) 也随深度发生峰形变化 (图 1、图 4、图 5)。这种变化与升温过程中 340 °C 以后碳峰形的变化极为相似。

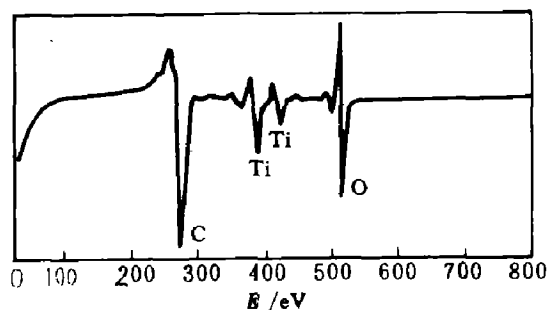


图 1 氩离子轰击清洗 2 min 后 TiC 膜表面的 AES 谱

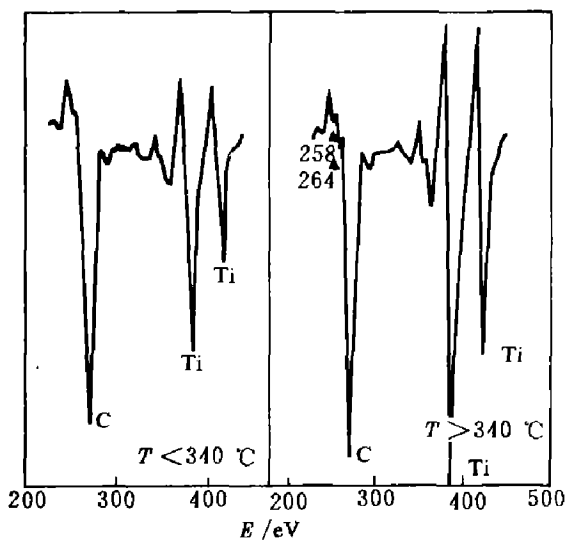


图 2 升温过程中 TiC 膜表面 C 和 Ti 的 AES 谱的变化

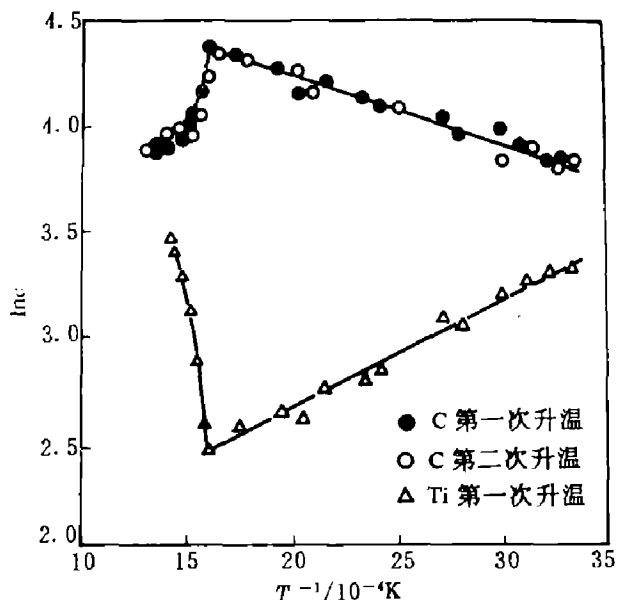


图 3 升温过程中表面 C 和 Ti 的相对浓度 (C) 变化

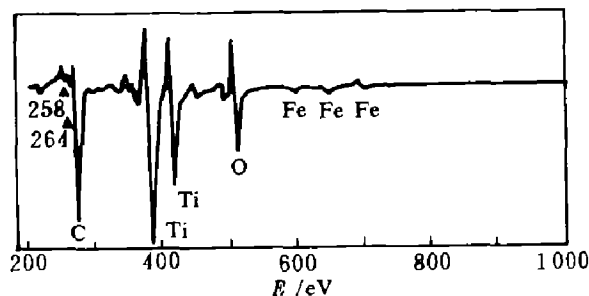


图 4 深度剖面分析时 TiC 膜稳定区间的 AES 谱

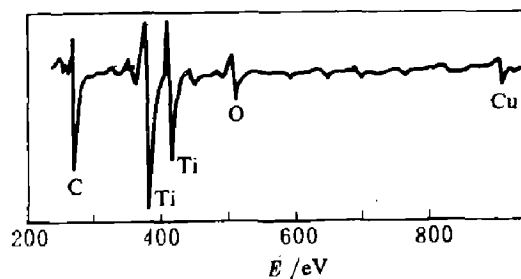


图 5 深度剖面分析时, TiC 膜过渡区的 AES 谱

3 讨论

3.1 碳的峰形变化

样品表面物质的化学状态和物理状态的变化, 引起 AES 谱上出现某些元素的化学位移和

精细结构的变化。从图1可以看出,在进行升温或深度分析前,碳的AES谱(272 eV)在低能端较平滑,表面上主要是吸附和偏析碳,可以认为这是游离态的碳的峰形。随着氩离子轰击,最表层除去吸附和偏析物,碳的AES谱峰(272 eV)在低能端出现两小峰,其能量值为258 eV和264 eV。这种峰形变化,是由于内部主要由碳的钛化合物组成所引起的。X射线衍射分析结果证明这一化合物为TiC。因此可以认为这是化合态碳(与钛化合)的AES谱峰形。在升温过程中,碳的AES谱峰形也发生变化。经过离子轰击清洁处理后开始升温,一直到340℃前,碳的AES谱峰低能端都很平滑。而在340℃后,碳的峰形低能端又慢慢出现258 eV和264 eV两个小峰,但不像有深度分析时出现的那样整齐、明显。因此,可以初步断定,在340℃以后,亦即表面碳偏析的第二阶段,偏析在表面的碳与钛有交互作用,形成Ti—C弱键。

3.2 深度剖面分析

在溅射薄膜的表面,碳、氧的相对含量偏高,这是由于吸附和偏析的结果。在制备薄膜时,温度在250℃左右,所以在溅射过程中,即可出现碳的偏析现象。在较快速度冷却后,仍有极少部分偏析碳保留在表面,同时在表面上还有大量的吸附碳。在溅射过程中,由于温度的影响及背底真空度较低,氧可与表面作用;薄膜从制备装置中取出后,空气中的碳、氧等气体也可与薄膜表面作用,致使表面碳、氧含量偏高。溅射薄膜经离子剥离后,钛、碳、氧均达到一稳定值,稳定区间的AES谱如图4所示。

经过这一稳定区间后,在AES谱上出现铜的谱峰。铜出现在溅射薄膜中,可以认为是铜基体反溅射的结果。由AES分析结果得出,在铜基体与薄膜间,有一混合过渡层。这一混合层含有碳、钛、氧、铜等成分(图5)。由于离子溅射过程中,TiC被氩离子轰击出来后具有较高的能量(约4 eV)。这些TiC粒子与表面作用形成这种混合过渡层。附着力测试表明,由于它的存在,膜与基体的附着力增大^[2]。

3.3 升温过程中的表面碳偏析机理

TiC溅射薄膜在升温过程中出现表面碳的偏析,50℃左右就有这种现象,这个温度不足以使碳化钛分解,所以,这时出现的偏析碳为薄膜内处于游离态的碳。溅射制膜时,采用的靶材是TiC,但在溅射过程中,在等离子柱内氩离子轰出靶,不仅有中性及带电的TiC,也有中性和带电的碳、钛粒子。因此,在溅射薄膜中,其主要组成除碳化钛外,还有游离态的碳、钛。偏析过程的第一阶段,可用类似于平衡偏析热力学的方程式来描述^[3]

$$\ln[C] = -\frac{\Delta S}{k} + \frac{\Delta H}{kT} \quad (1)$$

式中 [C]—碳的相对原子百分含量(at.-%);
T—绝对温度; ΔS —碳的偏析熵的增量; ΔH —碳的偏析焓的增量; k —波尔兹曼常数。这是一个碳原子向表面运动占主导地位的过程。所以,整个过程表面碳的相对含量逐渐增加,按AES定时灵敏度因子法的计算结果:

$$\ln[C] = 4.7 - 285.7T^{-1} \quad (2)$$

温度高于340℃时,表面碳的含量从随温度升高而升高的趋势变为下降。如前所述,这时AES谱上碳的峰形也发生变化,即碳峰(272 eV)低能端出现258 eV和264 eV峰,也即是碳钛交互作用有弱键形成,此时表面碳含量降低。对这一过程可作如下假设(假设依据为在超高真空中样品加热后碳偏析过程的可逆性,因为在这种环境中,升温表面除碳是清洁处理表面的有效方法,如果是吸附碳,那么经过处理后,吸附碳含量应降低很多,且过程不能重复),由于温度升高,不仅在表面有碳钛交互作用出现,膜内的游离碳,在有过剩的游离钛的情况下,也会有碳钛的交互作用。这样内部的游离碳很难向表面运动,即这一过程使表面碳含量不再增加。随之,由于膜内的游离碳形成Ti—C弱键后,仍有剩余的游离钛。这样,温度愈升高,表面碳愈不稳定,由于膜内游离钛的存在,碳在膜内与钛作用成键比在表面稳定。由于热运动碳向膜内扩散,表面碳含量下降(正是因为这一过

(下转42页)

二甲苯极性大,有利于萃合物溶解,因而萃取能力增强。

4 结 论

(1)与相应的羧酸相比, α -氯代羧酸萃取金属能力增强,其 $\text{pH}_{0.5}$ 向酸性区移动 $0.8 \sim 2$ pH 单位,并能避免萃取金属过程中的乳化现象;

(2)对直链的 α -氯代脂肪酸而言,随着碳原子数的增加,萃取能力也随之增加,分离系数 β_{LaY} 增大,且以 α -氯代月桂酸性能最好;

(3)直链的 α -氯代脂肪酸及相应的脂肪酸萃取稀土顺序为: $\text{Y}^{3+} < \text{La}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Sm}^{3+}$ 。

具有支链的 C_8 酸和环烷酸及相应的 α -氯代酸萃取稀土的顺序为: $\text{La}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Sm}^{3+}$;

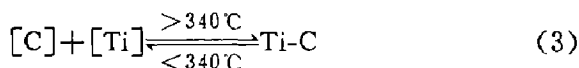
(4)具有较大的空间效应的 α -氯- α -丙基戊酸对 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 有良好的分离能力。由于 Fe^{3+} 离子半径很小,在低 pH 下有高的萃取率,故可在较酸的体系中分离出杂质铁。

参考文献

- 1 Гаврилов З ф, Макариук Т Л, Пятницкий Н В. Укр Физ Ж. 1982, (8): 840.
- 2 Preston J S. Hydrometallurgy, 1985, (14): 171.
- 3 成本诚, 欧阳晖, 洪 涌. 化学通报, 1991, (4): 17.
- 4 成本诚, 夏鹏飞, 彭卫红. 应用化学, 1992, (2): 83.
- 5 洪 涌, 成本诚. 稀有金属与硬质合金, 1990, (2): 1.
- 6 彭卫红, 成本诚. 中南矿业学院学报, 1990, 21(3): 330.

(上接37页)

程可重复),因而 Ti-C 间的成键过程是可逆的:



这一反应的化学势增量为 $\Delta\mu$, 这时表面碳浓度可用下式描述:

$$\ln[C] = -\frac{\Delta S}{k} + \frac{\Delta H}{kT} + \left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right)^2 \quad (4)$$

式中 第一项为表面碳的有序度的影响;第二项为碳的运动动能的影响;第三项是碳钛交互作用的影响。按 AES 结果

$$\ln[C] = 4.7 - 2282.8 T^{-1} + 1223548 T^{-2} \quad (5)$$

在第一阶段,只有碳的运动,碳钛间的交互作用可忽略不计, $\Delta\mu \approx 0$ 。这样(4)式就成为(1)式。所以整个过程可用(4)式来描述。

4 结 论

(1)薄膜表面由钛、碳、氧等组成,薄膜有一稳定区间,薄膜与基体间有一混合过渡层;

(2)升温过程中出现表面碳偏析,在 $T < 340^\circ\text{C}$, 偏析碳的来源是膜内的游离碳,这是第一阶段。第二阶段, $T > 340^\circ\text{C}$, 由于表面及膜内的碳钛交互作用,使表面碳含量由于温度升高反而降低。这种碳钛交互作用有弱键形成;

(3)升温过程中的表面碳的行为是可逆的,在缓慢加热和冷却后可重复再现。

参考文献

- 1 Yamashina T, Aida H, Kawamoto O. Thin Solid Film, 1983 (108): 395.
- 2 王玉琦. 硕士论文,中国科学院固体物理研究所, 1985.
- 3 Blakely J M. Surface Science, 1980, (91): 199.