

文章编号:1671-6833(2009)01-0124-05

## MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的制备工艺研究

宋文龙, 邓建新, 张 辉

(山东大学 机械工程学院, 山东 济南 250061)

**摘 要:**采用中频磁控溅射及多弧离子镀相结合的复合镀膜工艺,在硬质合金 YT14 基体上制备了 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜。采用扫描电子显微镜(SEM)考察了复合薄膜表面及截面的形貌,利用能谱分析(EDX)薄膜的成分组成。研究了沉积温度、基体负偏压及 Zr 电流等沉积工艺参数对复合薄膜的结合力、显微硬度、厚度等性能的影响。结果表明:沉积工艺参数对 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的性能影响很大,合理选择沉积工艺参数能够明显提高和改善复合薄膜的性能,并分析了沉积参数对性能的影响机理。在本实验条件下,最佳沉积工艺参数为:沉积温度 200 ℃,基体偏压 180 V, Zr 电流 30 A,制备的 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜结构致密,其结合力约为 60 N,厚度约为 2.4 μm,显微硬度约为 HV900。

**关键词:** MoS<sub>2</sub> 软涂层; 中频磁控溅射; 多弧离子镀; MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜; 性能

**中图分类号:** TB 383

**文献标识码:** A

### 0 引言

表面涂层是近几十年发展起来的材料表面改性技术,通过对基体表面进行涂层处理,可以提高基体的摩擦磨损特性,改善基体的磨损工况。根据材料性质的不同,涂层技术主要有两种,一种是“硬”涂层,如 TiN、TiC、TiCN 和 TiAlN 等,其优点是硬度高、耐磨性好,应用较为广泛。但随着航空航天工业的发展,出现了很多不适合硬涂层刀具加工的材料,诸如铝合金、钛合金或贵金属材料等,目前仍主要使用无涂层的高速钢或硬质合金刀具。

而软涂层的开发则较好地解决了此类材料的加工问题,其主要成分为具有低摩擦系数的固体润滑材料,如:MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、BN、CaF<sub>2</sub> 和 TaS<sub>2</sub> 等,在特殊使用条件下具有优良的摩擦学特性,如:摩擦系数低、承载极限高、高温下化学稳定性好、能适应很宽的工作温度范围,适于在高温、高速和大载荷等特殊环境条件下使用<sup>[1-4]</sup>。

在软涂层中,MoS<sub>2</sub>具备良好的固体润滑效果应用最为广泛。但是其在潮湿空气中容易吸湿导致润滑性能急剧下降,且抗氧化能力较弱<sup>[5]</sup>,主要应用于真空及太空环境中<sup>[6]</sup>。目前的一些研究表明,在 MoS<sub>2</sub> 涂层与基体间加入过渡层能够显

著改善 MoS<sub>2</sub> 涂层与基体的结合能力及薄膜耐磨性<sup>[7]</sup>;而在 MoS<sub>2</sub> 涂层中加入其他元素,如 Au、Ag、Ti、Zr、Cr 等<sup>[8-10]</sup>,可有效提高薄膜的性能。

中频交流磁控溅射技术是一种新发展起来的薄膜沉积技术,具有诸多优点:工况稳定,无阳极“消失”效应和阴极“中毒”问题,可沉积二硫化钼绝缘材料。目前,国内外对中频磁控溅射镀膜工艺研究得不是很多,但是已经开始受到重视。

本实验采用中频交流磁控溅射与多弧离子镀复合镀膜技术在硬质合金 YT14 基体上沉积 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜。观察分析了 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜表面和断面的形貌及结构组成,考察了沉积温度、基体偏压、Zr 电流等沉积工艺参数对薄膜结合力、硬度及厚度等性能的影响,得到复合薄膜的最佳制备工艺参数。

### 1 实验材料与方法

基体材料为硬质合金 YT14。首先将试样表面预先研磨抛光至镜面,其表面粗糙度 R<sub>a</sub> 约为 0.05 μm;然后用无水乙醇和丙酮各超声清洗 20 min,清洗后试样吹干。装入镀膜机,利用中频磁控溅射法及多弧离子镀合成镀膜 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜。在真空中放置了一对中频磁控溅射靶

收稿日期:2008-09-15;修订日期:2008-10-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50675120);教育部博士点基金资助课题(20070422012)

作者简介:宋文龙(1981-),男,山东烟台人,山东大学博士研究生,主要从事刀具表面涂层技术及其性能研究。

Email:wlsong@mail.sdu.edu.cn

(MoS<sub>2</sub>), 一对多弧靶(其中包括 1 个 Zr 靶和 1 个 Ti 靶). 利用一个单击脉冲 DC 电源控制基体负偏压和基体偏流; 在 Ar 离子清洗期间占空比为 40%, 随后沉积过程占空比均为 20%. 利用两个 40 kHz 脉冲中频 AC(交流)电源控制 MoS<sub>2</sub> 溅射靶材的工艺参数, 采用恒流模式, 即将靶电流设置为恒定值. 通过机械泵粗抽到 8.0 Pa, 扩散泵精抽到  $7.0 \times 10^{-3}$  Pa 达到需要的真空度. 将试样加热到设定温度, 保温 30 min, 真空室真空度保持在  $7.0 \times 10^{-3}$  Pa 左右. 保温结束后, 在 -800 V 偏压和 1.5 Pa 氩气的条件下, 利用偏压及离子源清洗试样表面, 除去基体表面的残留杂质及吸附气体, 增强基体表面吸附涂层薄膜的能力. 然后保持工作气压 0.5 Pa, 调节工艺参数沉积 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜, 沉积时间为 120 min, 图 1 为 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜结构图.

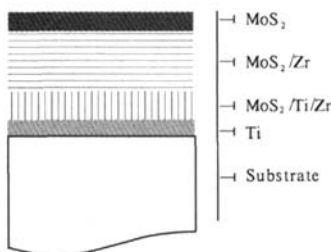


图 1 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜结构图

Fig. 1 Structure of MoS<sub>2</sub>/Zr composite film

薄膜沉积主要包括以下过程: ①Ti 过渡层: 启动一个多弧 Ti 靶在试样表面沉积厚度约为 0.2 μm 的 Ti 过渡层, 提高薄膜与基体的附着性能; ②MoS<sub>2</sub>/Ti/Zr 过渡层: 利用两个多弧靶(1 个 Ti 靶、1 个 Zr 靶)和两个中频溅射靶共溅射在 Ti 过渡层上沉积厚度约为 0.2 μm 的复合层 MoS<sub>2</sub>/Ti/Zr; ③沉积 MoS<sub>2</sub>/Zr 层: 利用 1 个 Zr 靶和 2 个中频溅射 MoS<sub>2</sub> 靶沉积厚度约为 2.0 μm 的 MoS<sub>2</sub>/Zr 层; ④沉积 MoS<sub>2</sub> 表面层: 利用两个中频磁控溅射 MoS<sub>2</sub> 靶溅射厚度约为 0.2 μm 的 MoS<sub>2</sub> 表面层, 增加复合薄膜的润滑效果.

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察分析 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的表面及截面形貌, 用能谱分析仪 (EDX) 分析复合薄膜的组成成分. 利用 MFT-4000 多功能材料表面性能试验仪测试复合薄膜的厚度及薄膜与基体之间的结合力, 在 MH-6 显微硬度计上测试薄膜的显微硬度, 所得实验结果皆为 3 次实验数据平均值. 实验时, 保持沉积温度 (200 °C)、基体负偏压 (250 V)、Zr 电流 (60 A) 中的两个参数不变, 改变其中的一个值, 考察沉积参

数变化对薄膜结合力、硬度及厚度等性能的影响.

## 2 实验结果及分析

### 2.1 沉积温度对复合薄膜性能的影响

图 2 为沉积温度对 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的性能影响曲线. 可见, 在小于 200 °C 温度范围内, 随着沉积温度的增加, 复合薄膜的性能明显得到改善; 但随着温度的进一步升高, 薄膜的结合力等性能反而有所下降. 分析原因: 沉积温度过低, 形成薄膜的原子活性较低, 沉积粒子在基体表面上流动性变差, 扩散能力也较低, 形成薄膜结构不致密, 薄膜质量较差; 而随着沉积温度升高, 基体表面活性增强, 形核密度变大, 沉积速率增加, 界面孔隙减少, 薄膜/基体界面结合较强, 附着性变好, 薄膜质量改善.

但基体温度过高会使薄膜晶粒粗大, 薄膜中热应力增大, 薄膜开裂及剥落倾向变大, 从而降低薄膜的质量及使用性能. 因此要综合考虑沉积温度的影响, 选择合适的基体温度, 得到较好性能参数的薄膜. 在本实验条件下, MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜最佳的沉积温度范围为 180 ~ 220 °C.

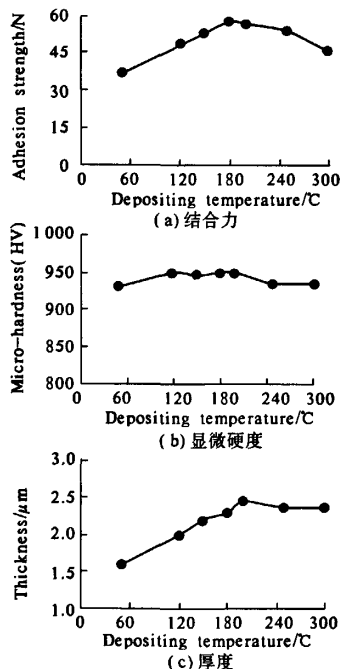


图 2 沉积温度对 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的性能影响曲线

Fig. 2 Influence of depositing temperature on properties of MoS<sub>2</sub>/Zr composite film

### 2.2 基体负偏压对复合薄膜性能的影响

图 3 为基体负偏压对 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜性能的影响曲线. 可见, 在本实验条件下, 随着基体偏

压的增加,薄膜与基体的结合性能是先增加后降低;薄膜的显微硬度则是呈逐渐增大的趋势,且当沉积偏压超过 400 V 后薄膜显微硬度接近基体硬度;而薄膜的厚度则基本上随着偏压增加成递减的趋势. 分析原因:在一定的范围内,随着基体负偏压的升高,沉积粒子的能量增加,对基体的轰击作用增强,基体上形核的活性变强;同时基体表面温度提高,沉积粒子活性增加,扩散能力提高,薄膜与基体结合性增强,薄膜结合力及显微硬度变大. 此时,偏压对薄膜厚度影响不是很大.

然而,当基体偏压进一步升高时,溅射粒子能量很高,导致薄膜表面局部温度过大,且轰击效应引起表面晶格畸变、缺陷等增多,涂层内应力提高,降低了薄膜与基体结合性能,使薄膜性能下降;同时过高的溅射粒子能量,强化了粒子对基体表面已沉积薄膜的二次溅射作用,即偏压的提高,增强了薄膜溅射剥离作用,使沉积在基体上的薄膜二次溅射增多,薄膜的厚度反而下降. 在本实验条件下,MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜较佳的基体偏压范围为 150 ~ 200 V.

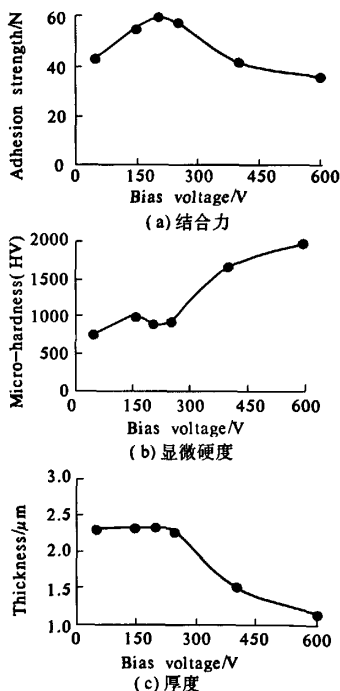


图3 基体偏压对 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的性能影响曲线  
Fig. 3 Influence of bias voltage on properties of MoS<sub>2</sub>/Zr composite film

### 2.3 Zr 电流对复合薄膜性能的影响

由图 4 Zr 电流对 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜性能的影响曲线可见,Zr 元素的加入可以明显改善纯 MoS<sub>2</sub>薄膜的性能. 纯 MoS<sub>2</sub>薄膜的结合力不足 30

N、显微硬度为 HV 300,厚度为 1.6 μm,而通过共沉积 Zr 得到的 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的结合力达到约 50 N、显微硬度 HV 900 以上、厚度 2.0 μm 以上. 随着 Zr 含量的增加,薄膜的结合力先增大再降低,而显微硬度及厚度则一直呈增大趋势. 分析原因:通过共沉积 Zr 得到 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜可以提高薄膜的致密度和抗变形能力,且在一定的范围内,Zr 含量越高,复合薄膜的强化效应越强,薄膜的性能改善. 但是 Zr 沉积电流过高一方面会使沉积粒子动能大大增加,过高的离子能量会产生较大的基底热效应,还会对薄膜造成损伤,使薄膜/基体间结合性能下降;另一方面,复合薄膜中 Zr 含量过多,将导致 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的润滑性能减弱,实际应用效果降低甚至丧失. Zr 电流的增加使复合薄膜中 Zr 含量增加,因此,薄膜的显微硬度及厚度也随之增加. 在本实验条件下,较佳的沉积 Zr 电流范围为 30 ~ 60 A.

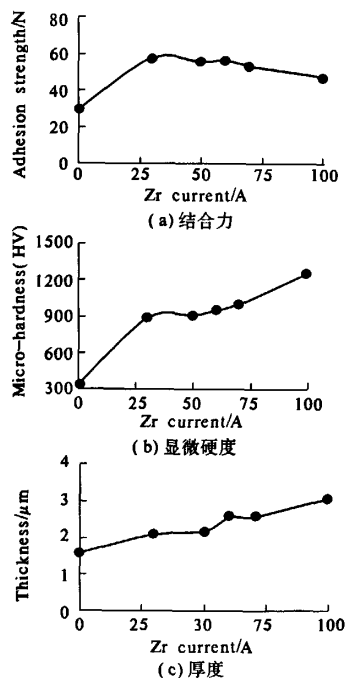


图4 Zr 电流对 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的性能影响曲线  
Fig. 4 Influence of Zr current on properties of MoS<sub>2</sub>/Zr composite film

### 2.4 复合薄膜的结构

选择工艺参数—沉积温度 180 ℃、基体负偏压 200 V、Zr 电流为 30 A,在硬质合金 YT14 基体上制备了 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜,其形貌如图 5 所示. 其中图 5(a)为复合薄膜的表面形貌,图 5(b)为薄膜的截面 SEM 照片. 可以看出,薄膜与基体之间结合很紧密,而且薄膜没有形成耐磨性能较差

的柱状结构.涂层与基体之间有 Ti 过渡层,而且成分渐变到 MoS<sub>2</sub>/Zr,涂层结构致密.

图 6 为涂层截面线扫描分析照片.图 6(a), (b)和(c)分别为截面 Mo, S, Zr 元素的能谱 EDX 分析照片.可以看出,距薄膜表面约 2.5 μm 处 Mo, S, Zr 等元素含量急剧增加.最表面是 MoS<sub>2</sub> 层, Mo, S 元素信号增强, Zr 元素在接近最表层处元素信号开始下降,元素信号强弱和前面所述的溅射工艺是一致的.由于基体中含有 Ti 元素,这里未列出 Ti 元素的分析照片.

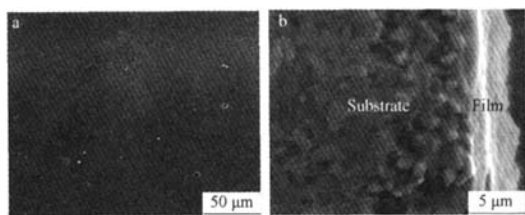


图 5 复合沉积 MoS<sub>2</sub>/Zr 薄膜的表面形貌及横截面形貌

Fig. 5 Surface (a) and cross - section (b) morphologies of MoS<sub>2</sub>/Zr composite deposited film

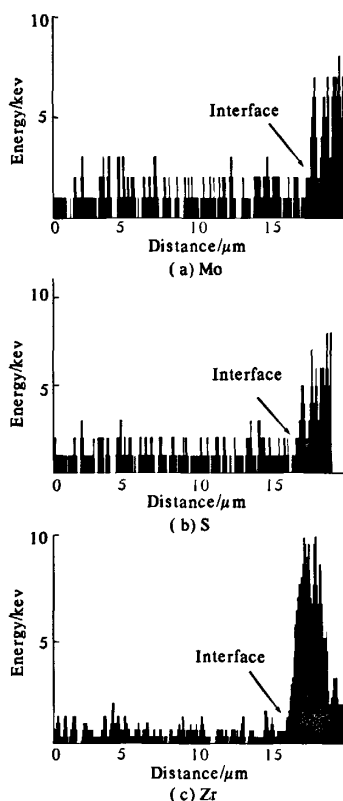


图 6 涂层横截面元素扫描能谱分析

Fig. 6 Analysis of EDX for cross - section of coating

### 3 结论

(1) 在制备 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的过程中,沉积温度起到重要作用.适当的沉积温度可以明显增强沉积粒子活性,使沉积速率增加,薄膜/基体界面结合增强,附着性变好,薄膜质量改善.

(2) 合适的基体负偏压,使沉积粒子的能量增加,对基体的轰击作用增强,粒子形核的活性变强,扩散能力提高,薄膜与基体结合性增强,薄膜结合力及显微硬度变大.

(3) 恰当的 Zr 电流,可以提高薄膜的致密度和抗变形能力,且在一定的范围内, Zr 含量越高,复合薄膜的强化效应越强,薄膜的性能显著改善.

(4) 沉积工艺参数对 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜的性能影响很大,合理选择沉积工艺参数能够明显提高和改善复合薄膜的性能.在本实验条件下,最佳沉积工艺参数为:沉积温度 200 ℃,偏压 180 V, Zr 电流 30 A,制备的 MoS<sub>2</sub>/Zr 复合薄膜结构致密,其结合力约为 60 N,厚度约为 2.4 μm,显微硬度约为 HV 900.

### 参考文献:

- [1] 石森森. 固体润滑技术[M]. 北京:中国石化出版社,1997.
- [2] 邓建新,葛培琪,艾兴. 切削加工的润滑技术研究进展与展望[J]. 摩擦学学报,2003,23(6):546-550.
- [3] 邓建新,钮平章,王景海. 软涂层刀具的发展与应用[J]. 工具技术,2005,39(3):10-12.
- [4] 钱苗根,姚寿山,张少宗. 现代表面技术[M]. 北京:机械工业出版社. 2001.
- [5] ROBERTS E W. Thin solid lubricant films in space[J]. Tribology International, 1990, 23:95-104.
- [6] AUBERT A, NABOT J P, PENAUX P. Preparation and properties of MoS<sub>x</sub> films grown by direct current magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 1990, 41:127-134.
- [7] XU G Z, ZHOU Z R, LIU J J, et al. An investigation of fretting behavior of ion-plated TiN, magnetron-sputtered MoS<sub>2</sub> and their composite coatings[J]. Wear, 1999, (225-229):46-52.
- [8] RENEVIER N M, FOX V C, TEER D G, et al. Coating characteristics and tribological properties of sputter-deposited MoS<sub>2</sub>/metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating[J]. Surface and Coating Technology, 2000, 127:24-37.

- [9] SIMMONDS M C, SAVAN A, PFLUGER E, et al. Mechanical and tribological performance of  $\text{MoS}_2$  co-sputtered composites [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 126: 15 - 24.
- tribological properties of  $\text{MoS}_2$ /metal composite coatings deposited by closed field magnetron sputtering [J]. Surface and Coating Technology, 1997, (94 - 95): 572 - 577.
- [10] TEER D G, HAMPSHIRE J, FOX V C, et al. The

## Study on Preparation of $\text{MoS}_2$ /Zr Composite Coating

SONG Wen-long, DENG Jian-xin, ZHANG Hui

(Department of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** The complex deposited process which fitted medium-frequency magnetron sputtering together with multi-arc ion plating, was utilized to prepare the  $\text{MoS}_2$ /Zr composite coating on the surface of cemented carbides YT14. SEM was adopted to observe and analyze the surface and cross-section morphologies of composite film. EDX was used to analyze the surface and cross-section component of the composite film. The influence of deposited process parameters, such as depositing temperature, negative bias voltage, Zr current, on the composite coating properties, including adhesion strength, micro-hardness and thickness were analyzed. The results show that proper processing parameter values could significantly improve the properties of composite coating. The effect mechanism of depositing parameter on coating properties were also put forward. The optimal parameter values with excellent properties of coatings were presented under this experiment conditions; depositing temperature is  $180^\circ\text{C}$ , negative bias voltage is 180 V, and Zr current is 30 A. The composite film is dense, the adhesion strength is about 60 N, the thickness is about  $2.4\ \mu\text{m}$ , and the micro-hardness is about HV900.

**Key words:**  $\text{MoS}_2$  soft coating; medium-frequency magnetron sputtering; multi-arc ion plating;  $\text{MoS}_2$ /Zr composite coating; property

(上接第 123 页)

## Effects of Te/Cu/Ni Contact Heat-treatment on Performance of CdTe Solar Cells

WANG Wen-wu, ZHENG Jia-gui, FENG Liang-huan, CAI Ya-ping,  
LEI Zhi, ZHANG Jing-quan, LI Bing, WU Li-li, LI Wei

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chendu 610064, China)

**Abstract:** Te/Cu/Ni as back contact, which was a simple technology, was used to improve the performance of back contact of CdTe solar cells. The CdTe solar cells were annealed at different conditions. The performance parameter and the dark  $I \sim V$ ,  $C \sim V$  curves were measured. Then the effects of Te/Cu/Ni heat-treatment on the performance of CdTe solar cells were analyzed. The results show there are important effects of Te/Cu/Ni heat-treatment on the performance of CdTe solar cells. The heat-treatment of Te/Cu/Ni back contact could increase the efficiency of CdTe solar cells and make the efficiency of CdTe solar cells higher than that of the CdTe solar cells whose annealing temperature was higher after Cu evaporated, if the annealing temperature was  $130^\circ\text{C}$  or  $160^\circ\text{C}$  after Cu evaporated. While the heat-treatment could make the performance of CdTe solar cells poor, if the annealing temperature was  $190^\circ\text{C}$  after Cu evaporated. And the higher temperature of heat-treatment was, the poorer performance the CdTe solar cell had. Experiments proved that Te/Cu/Ni as back contact annealed at fit condition can improve cells performance.

**Key words:** CdTe; Te/Cu/Ni; heat treatment