

ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG TI ĐẾN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA MÀNG NANOCOMPOSITE (nc-TiC/a-C)

Lê Văn An
Bùi Xuân Lâm

ABSTRACT

This paper concerns on the influence of Ti contents on the properties of nc-TiC/a-C nanocomposite coatings deposited via co-sputtering of Ti and graphite targets. Advanced characterization techniques such as XRD, XPS, TEM, nanoindenter, etc. were employed to determine the structures and properties of the coatings. Experimental results indicated that at low Ti compositions of less than 8 at.%, Ti exists in the coatings as an amorphous phase. From 8 to 45 at.%Ti, the formations of nanocomposite were confirmed. Higher than that, the coatings were almost crystalline TiC. Nanocomposite may have a hardness comparable to that of DLC (about 33 GPa) but the residual stress is much lower. Such new nanocomposite show great potentials for engineering applications.

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Ti đến các tính chất của màng nanocomposite nc-TiC/a-C phủ bằng phương pháp magnetron sputtering với hai âm cực là Ti và graphite. Các kỹ thuật chẩn đoán cao cấp như XRD, XPS, TEM, máy đo độ cứng nano, ... đã được sử dụng để xác định cấu trúc và tính chất của màng. Kết quả thí nghiệm chỉ ra rằng khi hàm lượng Ti nhỏ hơn 8 at.% thì chưa có sự hình thành nanocomposite và Ti tồn tại trong màng như một pha vô định hình. Với hàm lượng Ti từ 8 đến at.45% thì sự hình thành nanocomposite được xác định. Khi hàm lượng Ti lớn hơn 45 at.%, màng hầu như là TiC đa tinh thể. Nanocomposite có thể đạt được độ cứng tương đương với carbon giống kim cương (33 GPa) trong khi ứng suất nội chỉ bằng một nửa. Vật liệu nanocomposite cho thấy tiềm năng ứng dụng kỹ thuật rất lớn.

I. GIỚI THIỆU

Cho đến nay, có thể phân chia các loại màng cứng chống mài mòn có cấu trúc nano thành những nhóm sau:

Màng nano nhiều lớp: những màng nano nhiều lớp được thiết kế từ hai lớp siêu mỏng trở lên (khoảng 5 - 10 nm) theo một chu kỳ đã được xác lập. Các lớp có thể là kim loại, nitride, carbide, oxide. Một số thí nghiệm đã chỉ ra rằng, màng nano nhiều lớp kim loại chưa thể đạt đến mức độ siêu cứng trong khi đó màng nano nhiều lớp nitride thì có thể đạt đến mức siêu cứng (>40GPa). Ví dụ, những màng sau đây có độ cứng từ 45 – 55 GPa: TiN/VN, 56 GPa [1]; TiN/(V_{0.6}Nb_{0.4})N, 41 GPa [2]; TiN/

CN_x, 45-55 GPa [3]. Hiện nay, chưa có nhiều những công trình nghiên cứu màng nano nhiều lớp carbide. Thực chất những màng nano nhiều lớp carbide cũng có thể đạt ngưỡng siêu cứng, ví dụ như: TiC/VC, 52 GPa [4]. Cũng chưa có nhiều dữ liệu nghiên cứu về màng nhiều lớp oxide, nguyên nhân là tốc độ phủ của các màng oxide thấp hơn rất nhiều so với các loại màng khác. Tuy nhiên, cũng đã có những công trình công bố về việc phủ các màng oxide như: Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, ... sử dụng kỹ thuật PVD DC-Sputtering [5, 6].

Có thể thấy rằng, các loại màng nano nhiều lớp rất đa dạng và chiếm một tỷ trọng đáng kể trong các loại màng có cấu trúc

nano cứng và siêu cứng đang được ứng dụng hiện nay. Tuy vậy, độ cứng của các loại màng này phụ thuộc rất lớn vào chiều dày của mỗi lớp trong màng nano nhiều lớp. Với các thiết bị phủ công nghiệp việc đảm bảo chiều dày của mỗi lớp ở cấp độ vài nm hầu như không thể thực hiện được, vì vậy, độ cứng và tính chống mài mòn của màng nano nhiều lớp không ổn định. Vấn đề này sẽ được khắc phục khi áp dụng cấu trúc màng nano một lớp – nanocomposite.

- Nanocomposite: được hình thành khi có các hạt nano tinh thể phân tán trong một nền vô định hình hoặc tinh thể khác.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo nanocomposite với các hạt tinh thể nano TiC (nc-TiC) phân tán trong nền vô định hình carbon giống kim cương (DLC) bằng phương pháp magnetron sputtering. Những ảnh hưởng của hàm lượng Ti đến cấu trúc tế vi và các tính chất của màng được nghiên cứu một cách chi tiết.

II. CÁC THIẾT BỊ THÍ NGHIỆM

1. Phủ màng

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo màng nanocomposite với nền DLC bằng phương pháp magnetron sputtering sử dụng hai âm cực (graphite và Ti) cùng một lúc. Hệ thống sử dụng là E303A (Singapore). Sơ đồ của hệ thống được trình bày trong tài liệu [7]. Mật độ năng lượng trên graphite là $10,5 \text{ W/cm}^2$, mật độ năng lượng trên Ti sẽ được thay đổi để tạo ra các hàm lượng Ti khác nhau. Áp suất quá trình phủ được giữ cố định ở $0,6 \text{ Pa}$ và nhiệt độ trên vật cần phủ là 150°C . Các màng được phủ lên các tấm Si [100] (đường kính 100 mm , bề dày $450 \mu\text{m}$, độ nhám bề mặt $R_a=2 \text{ nm}$). Trước khi đưa vào buồng, các miếng Si được làm sạch bằng siêu âm trong dung dịch acetone, sau đó tiếp tục được làm sạch trong ethanol trong vòng 15 phút. Sau khi được đưa vào buồng phủ, chúng được nung nóng đến 150°C trong vòng 30 phút để đảm bảo thải hết khí bị hấp thụ trên bề mặt vật cần phủ.

2. Thiết bị chẩn đoán cấu trúc và thành phần hoá học

- **XRD**: các pha trong màng được xác định nhờ vào thiết bị nhiễu xạ tia X (Philips PW1710 với nguồn phát tia X là CuK 40 kV/30kA (bước sóng $0,1506 \text{ nm}$)). Kích thước trung bình của các hạt tinh thể được tính toán bằng công thức Debye-Scherrer [8]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{nm}) \quad (1)$$

Trong đó: D là kích thước trung bình của tinh thể theo phương vuông góc với vật thể nhiễu xạ ($K=0,91$ và $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), và β tính bằng radian là bề rộng của đỉnh tại vị trí một nửa chiều cao trên phổ nhiễu xạ tia X, θ là góc Bragg.

- **XPS**: cấu trúc hóa học của màng được nghiên cứu bằng thiết bị phổ electron tia X (XPS) sử dụng phổ kế Kratos – Axis với nguồn phát ra tia X là AlK ($1486,71 \text{ eV}$). Độ chân không trong buồng phủ XPS là $2 \times 10^{-9} \text{ torr}$ ($2,66 \times 10^{-7} \text{ Pa}$). Phổ được nghiên cứu trong khoảng từ 0 đến 1100 eV . Bước nhảy là 1 eV đối với phổ thông thường và $0,1 \text{ eV}$ đối với phổ có độ chính xác cao dùng để xác định thành phần hóa học. Để khớp đường cong, phần mềm sử dụng hàm Gauss/Lorentz sau khi đã trừ phần nền Shirley với quy luật bình phương tối thiểu. Để loại bỏ lớp tạp chất (thường là oxide) bám trên bề mặt của màng, trước khi phân tích, các dòng ion Ar được bắn phá lên bề mặt của màng để loại bỏ các tạp chất. Súng ion Ar được sử dụng là loại Kratos Macro Beam với điện thế để gia tốc các ion là 4 KeV . Quá trình loại bỏ các tạp chất trên bề mặt màng được thực hiện ở $1,33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$.

- **TEM**: để quan sát hình ảnh cấu trúc nano, kính hiển vi điện tử xuyên qua TEM (JEOL 4000 EX/II, hoạt động với thế điện 400 kV) được sử dụng. Để chuẩn bị những mẫu cho TEM thì những màng mỏng được phủ lên các viên KBr (đường kính 8 mm , bề dày $1,2 \text{ mm}$). Các viên này được tạo bằng cách nén bột KBr. Bề dày của màng phủ trên các viên KBr được ước lượng 50

nm cho tất cả các mẫu. Sau khi phủ xong các viên KBr được bỏ vào trong nước cất, KBr sẽ dần dần tan đi, màng nổi lên mặt nước được vớt ra làm khô và được đưa vào TEM để quan sát.

- **Laser Tencor**: ứng suất bên trong của màng được xác định thông qua việc thay đổi bán kính cong của miếng Si [100] trước và sau khi phủ màng bằng thiết bị quét laser Tencor. Giá trị của ứng suất được xác định bằng công thức sau [9]:

Trong đó: $E_s/(1-\nu_s)$ là mô đun lưỡng cực (180,5 GPa với Si [100] [10]), t_s và t_c lần lượt là bề dày của miếng Si và của màng, R1 và R2 là bán kính cong của miếng Si trước và sau khi phủ màng.

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_c} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (\text{GPa}) \quad (2)$$

- **Nanoindenter**: độ cứng và mô đun đàn hồi được xác định bằng thiết bị đo độ cứng nano (XP) với mũi kim cương Berkovich. Chiều sâu ấn vào màng của mũi kim cương được lập trình để không vượt quá 10% bề dày của màng để tránh ảnh hưởng của vật cần phủ đến kết quả đo độ cứng. Trên mỗi mẫu, 10 vị trí ngẫu nhiên được đo độ cứng và mô đun đàn hồi. Giá trị độ cứng và mô đun đàn hồi của mẫu được lấy trung bình của các lần đo (sai lệch chuẩn không quá 10%).

III. KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

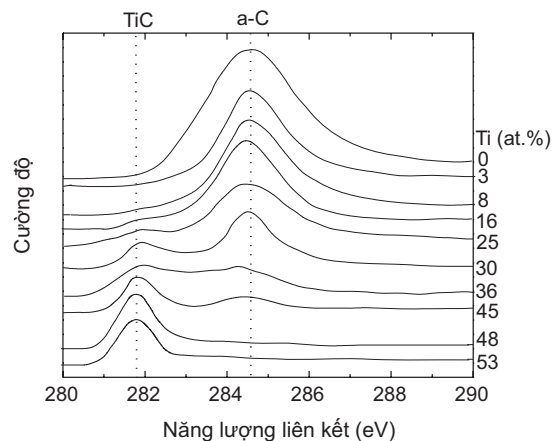
1. Thành phần hóa học và cấu trúc tế vi của màng

Sau khi phủ xong và được đưa ra khỏi buồng phủ, bề mặt của màng thường bị oxy hoá tạo nên một lớp oxide mỏng. Vì vậy, trước khi nghiên cứu bằng XPS bề mặt màng được làm sạch bằng chùm ion ngay trong buồng XPS trong vòng 15 phút. Lượng oxy tồn tại trong màng (<5%, xâm nhập vào màng trong quá trình phủ) không được tính đến trong các phép tính về hàm lượng của XPS. Các đỉnh C 1s cho phép xác định sự tồn tại của 3 pha sau đây: a-C, TiC và Ti kim loại. Vị trí C 1s của C-

C trong a-C và C-Ti trong TiC lần lượt là 284,6 eV và 281,8 eV [11]. Hàm lượng Ti có trong màng được phủ ở thế điện trên vật cần phủ -150 V thể hiện trong bảng 1.

Mật độ năng lượng của Ti (W/cm^2)	Ti (at.%)	C (at.%)
0	0	100
0.8	3	97
1.4	8	92
1.8	16	84
2.1	25	75
2.4	30	70
2.7	36	64
3.0	45	55
3.3	48	52
4.0	53	47

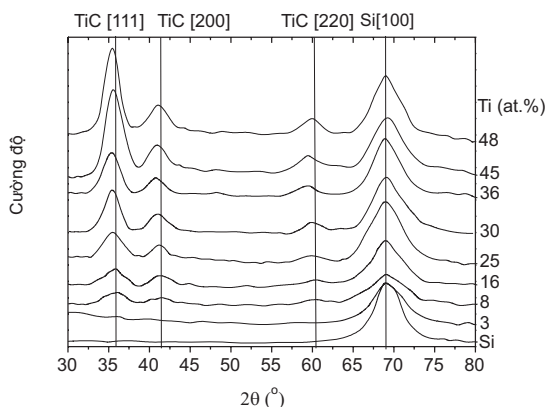
Bảng 1: Hàm lượng Ti và C trong màng ứng với các mật độ năng lượng trên âm cực Ti khác nhau (mật độ năng lượng trên âm cực graphite là $10,5 \text{ W}/\text{cm}^2$).



Hình 1: Phổ XPS của C 1s của màng DLC có chứa Ti

Hình 1 cho thấy khi chưa có Ti thì liên kết C-C được quan sát thấy tại 284,6 eV. Khi hàm lượng Ti tăng lên thì đỉnh carbide (TiC) tại 281,8 eV bắt đầu xuất hiện và lớn dần (trong khi đỉnh a-C nhỏ dần). Khi hàm lượng Ti đạt 3 at.% hầu như chưa có TiC (Ti tồn tại trong màng dưới dạng Ti nguyên tử). Việc chưa hình thành liên kết Ti-C khi hàm lượng Ti nhỏ có thể giải thích bởi mật độ năng lượng trên âm cực Ti bé ($0,8 \text{ W}/\text{cm}^2$, mật độ năng lượng này không tạo ra năng lượng đủ lớn cho Ti kết hợp với C). TiC được hình thành khi hàm lượng Ti đạt

đến 8 at.% (mật độ năng lượng trên âm cực Ti là 1,4 W/cm²). Khi hàm lượng Ti vượt quá 48 at.% hầu như không quan sát được đỉnh a-C, nghĩa là toàn bộ C đã liên kết với Ti. Lúc này, màng chính là TiC.



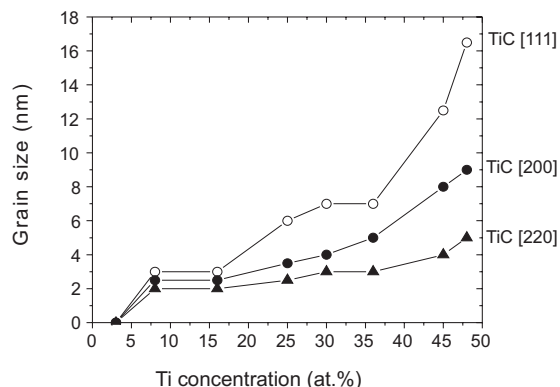
Hình 2: Phổ XRD của màng DLC có chứa Ti

Hình 2 thể hiện phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của màng DLC có chứa Ti. Ở 3 at.% Ti, màng là vô định hình, như đã đề cập ở trên, Ti tồn tại trong màng dưới dạng Ti nguyên tử. Trên 8 at.% Ti, sự hình thành của các tinh thể TiC được quan sát thấy. Các đỉnh tại 35,9°, 41,7° và 60,4°, 2θ thể hiện các hướng nhiễu xạ lần lượt là [111], [200] và [220] của các tinh thể TiC. Cường độ của các đỉnh này tăng lên khi hàm lượng Ti tăng lên. Có thể thấy rằng, hướng của các tinh thể là ngẫu nhiên.

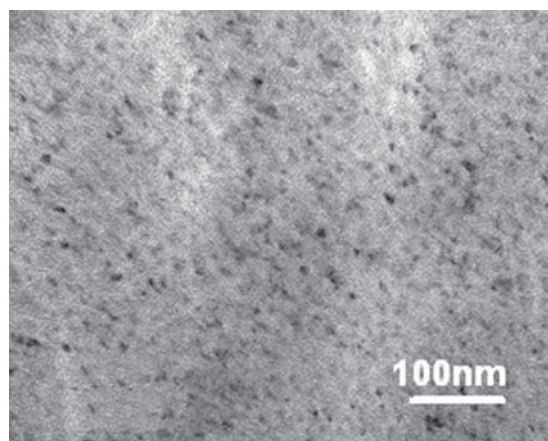
Kích thước của các hạt tinh thể TiC được tính bằng công thức Debye-Scherrer (công thức 1). Kết quả tính toán được thể hiện trên đồ thị hình 3. Từ hình này có thể thấy rằng kích thước tinh thể TiC tăng dần khi hàm lượng Ti tăng. Kích thước TiC [111] lớn nhất; TiC [200] và TiC [220] có kích thước nhỏ hơn. Kích thước tinh thể TiC [111] tăng từ 2 nm đến 17 nm khi hàm lượng Ti tăng từ 8 at.% đến 48 at.%.

Từ các kết quả có được sau khi phân tích XPS và XRD, có thể thấy rằng cấu trúc nanocomposite (các hạt nano TiC phân tán trong nền vô định hình DLC) được hình thành khi hàm lượng Ti trong khoảng từ 8 at.% đến 45 at.% (các hạt tinh thể nano TiC có kích thước từ 2 nm đến 17 nm và có hướng ngẫu

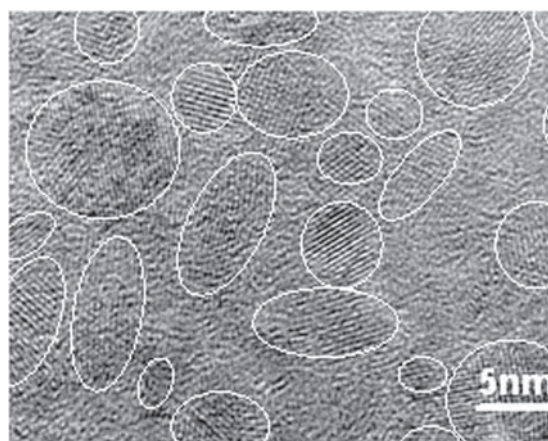
nhiên). Ở ngoài khoảng này, màng có thể là DLC có chứa Ti nguyên tử hoặc là TiC. Mẫu nanocomposite có 36 at.% Ti được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử TEM, kết quả hình ảnh đã xác nhận cấu trúc nanocomposite của màng (hình 4).



Hình 3. Kích thước tinh thể TiC tính toán được từ phổ XRD bằng công thức Debye-Scherrer.



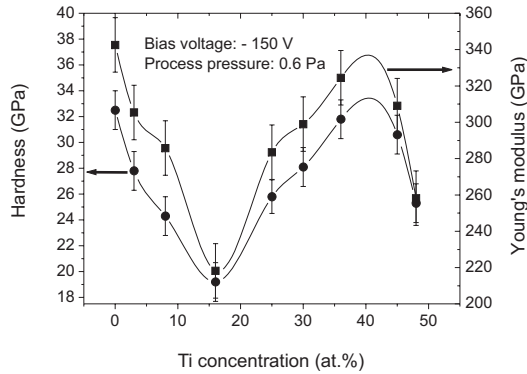
(a): Những chấm đen là các tinh thể nano



Hình 4: Hình ảnh TEM của màng nanocomposite với các tinh thể nano TiC phân tán trong nền vô định hình DLC

2. Độ cứng

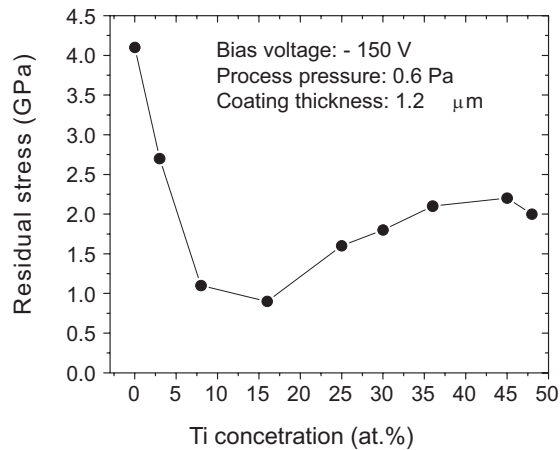
Trước khi phân tích, chúng tôi xin sơ lược về DLC. DLC có thể xem là hỗn hợp của hai thành phần: carbon lai hoá sp³ (giống kim cương) và carbon lai hoá sp² (giống graphite) [12]. Hiện nhiên hàm lượng sp³ càng cao thì DLC càng cứng.



Hình 5: Mối quan hệ giữa hàm lượng Ti với độ cứng và mô đun đàn hồi

Hình 5 thể hiện mối quan hệ giữa độ cứng và mô đun đàn hồi với hàm lượng Ti của màng DLC có chứa Ti. Khi hàm lượng Ti đạt đến một giá trị nhất định thì các tinh thể nano TiC (rất cứng) được hình thành. Trong trường hợp này, độ cứng của màng không chỉ phụ thuộc vào hàm lượng sp³ có trong nền DLC mà còn phụ thuộc vào các tinh thể nano TiC (kích thước, hướng, phần trăm thể tích các tinh thể TiC trong nền DLC). DLC nguyên chất có độ cứng 33 GPa, mô đun đàn hồi 342,6 GPa. Khi có Ti độ cứng của màng giảm rồi sau đó lại tăng do những cơ chế khác nhau: khi hàm lượng Ti thấp thì chưa có hoặc có rất ít các tinh thể nano TiC được hình thành, trong khi đó, hàm lượng sp³ trong DLC giảm đi (do các nguyên tử và ion carbon giảm năng lượng vì va chạm với nguyên tử và ion Ti). Khi hàm lượng Ti lớn hơn 16 at.% thì một lượng đáng kể các tinh thể nano TiC được hình thành dẫn đến việc tăng độ cứng của màng đến 33 GPa khi hàm lượng Ti đạt 36 at.%. Lúc này, nếu tiếp tục tăng hàm lượng Ti thì độ cứng giảm do kích thước các hạt tinh thể TiC lớn. Như vậy, có thể thấy rằng độ cứng của nanocomposite đạt được giá trị tương đương với DLC nguyên chất khi hàm lượng Ti trong khoảng

35 at.% đến 40 at.%.



Hình 6: Mối quan hệ giữa hàm lượng Ti với ứng suất dư

3. Ứng suất nội

Ứng suất nội của màng DLC có Ti được thể hiện trên hình 6, có thể thấy rằng khi có Ti, ứng suất nội của màng giảm xuống. Việc giảm của ứng suất được giải thích bởi việc tăng hàm lượng sp² trong nền DLC vì cấu trúc sp² cho phép giải phóng ứng suất. Một điều nữa cần phải chú ý là khi có Ti thì năng lượng của các hạt đi đến vật cần phủ bị giảm (do có nhiều va chạm), điều này cũng làm giảm ứng suất trên màng. Khi hàm lượng Ti lớn hơn 16 at.%, như đã phân tích ở trên, một lượng lớn các hạt tinh thể nano cứng hình thành. Các hạt cứng ngăn chặn quá trình giải phóng ứng suất dẫn đến việc ứng suất tăng dần. Tuy vậy, ứng suất lớn nhất của màng nanocomposite (vào khoảng 2 GPa) cũng chỉ bằng một nửa so với ứng suất của màng DLC có cùng độ cứng. Điều này cho phép cải thiện đáng kể tính bám dính và khả năng chịu tải của màng nanocomposite so với màng DLC có cùng độ cứng.

IV. KẾT LUẬN

- Hàm lượng Ti tăng lên khi mật độ năng lượng tăng lên trên âm cực. Khi hàm lượng Ti đạt 8 at.% thì các tinh thể TiC được hình thành và ở 45 at.% thì hầu như chỉ có các tinh thể TiC mà không còn pha vô định hình DLC.

- Kích thước các hạt tinh thể trong khoảng từ 2 nm đến 17 nm khi hàm lượng Ti tăng từ 8 at.% đến 45 at. %, các tinh thể TiC phân tán trong nền vô định hình DLC theo các hướng khác nhau.

- Độ cứng của màng nanocomposite tương đương với độ cứng của màng DLC thuần khiết khi hàm lượng Ti trong khoảng từ 35 at. % đến 40 at.%.

- Khi có Ti thì năng lượng của các hạt gia tốc đến vật cần phủ bị giảm (do có nhiều va chạm), điều này cũng làm giảm ứng suất trên màng. Tuy nhiên, khi hàm lượng Ti quá lớn thì các hạt cứng ngăn chặn quá trình giải phóng ứng suất dẫn đến việc ứng suất tăng dần. Tuy vậy, ứng suất lớn nhất của màng nanocomposite (vào khoảng 2 GPa) cũng chỉ bằng một nửa so với ứng suất của màng DLC có cùng độ cứng. Điều này cho phép cải thiện đáng kể tính bám dính và khả năng chịu tải của màng nanocomposite so với màng DLC có cùng độ cứng.

- Màng nanocomposite với nền DLC cho thấy tiềm năng rất lớn trong ứng dụng kỹ thuật, đặc biệt cho các chi tiết chịu mài mòn.

V. TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.-E. Sundgren, L.C. Markert, J.E. Greene, *Journal of Applied Physics* 62 (1987) 481.
2. P. Mirakami, L. Hultman, S.A. Barnett, *Applied Physics Letters* 57 (25) (1990) 2654.
3. D. Li, X.W. Lin, S.C. Chen, V.P. Dravid, Y.W. Chung, M.S. Wong, W.D. Sproul, *Applied Physics Letters* 68 (9)(1996)1211.
4. B.G. Wendler, P. Kula, K. Jakubowski, S. Fauvry, Ph. Kasper, L. Vincent, D. Heper, *Proc. 36th Tagung der Deutschen Gesellschaft für Oberflächen-und Galvanotechnik*, October 7-9, Schwabisch Gmund, Germany (1998) 6-11.
5. J.M. Schneider, W.D. Sproul, A.A. Voevodin, A. Matthews, *Journal of Vacuum Science Technology A* 15(3) (1997) 1084.
6. J.M. Schneider, W.D. Sproul, *Reactive coatings Technology* 167 (2003) 137-142.
7. M.V. Zdujic, O.B. Milosevic, L. C. Karanovic, *Materials Letter* 13 (1992) 125-128.
8. A. Brenner, S. Senderof, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 42(1949)89.
9. W. A. Brantley, *Journal of Applied Physics* 44(1973)534-535.
10. A. A. Voevodin, J. S. Zabinshi, *Journal of Materials Science* 33(1988)319-327.
11. Y. Lifshitz, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1659-1676.