

(1. 浙江工业大学 化工与材料学院 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032;

2. 浙江工业大学 之江学院, 浙江 杭州 310024)

摘要 :采用氟化钨(WF_6)和甲烷为前驱体气体,以氩气为载气,在氢气氛下,采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法在低温下制备具有纳米结构的碳化钨薄膜。采用SEM、AFM、XRD、EDS等方法表征了碳化钨薄膜的形貌、晶体结构和化学组成,表明基体温度在450℃,甲烷与氟化钨气体流量比为10时得到的碳化钨薄膜是以直径为 $\phi 40 \sim 80\text{nm}$,高度为150~200nm的圆柱状的纳米晶粒聚合物组成。探讨了低温制备纳米结构碳化钨薄膜的机理,分析了基体温度对薄膜物相和微观结构的影响。

关键词 :碳化钨;纳米晶薄膜;等离子体增强化学气相沉积

中图分类号:TB43 文献标识码:A 文章编号:0254-6051(2006)02-0020-04

PECVD Nanostructure Tungsten Carbide Thin Films at Low Temperature

MA Chun-an¹, WANG Wei¹, ZHENG Hua-jun^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering and Material Science, Raising State Key Laboratory of Green Chemistry Synthesis

Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang 310032, China; 2. Zhijiang College, Zhejiang

University of Technology, Hangzhou Zhejiang 310024, China)

Abstract :Nanostructure tungsten carbide thin films were deposited by low temperature plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) from a $WF_6/CH_4/H_2/Ar$ mixture on nickel substrates. The phase composition of the deposited films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscope (AFM) and energy-dispersive spectrometer (EDS). The results show that the tungsten carbide thin film deposited at 450℃ consists of the nanostructured clusters with the column size of 40~80nm diameter and 150~200nm height. Finally, the growth mechanism of PECVD nanostructured tungsten carbide thin films on the nickel substrate and the effect of temperature were also discussed.

Key words :tungsten carbide; nanostructure thin film; plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD)

1 引言

碳化钨的催化性能是近40年来研究的一个热点。通过一些研究表明,碳化钨材料在烷烃重整反应、异构化反应、燃料电池的电极反应等方面取得了很好的进展^[1-3]。但与金属铂及铂族金属相比,其催化性能还有很大的距离。另有研究表明^[4-6],通过碳化钨薄膜的晶粒纳米化,增加材料的比表面积,增加催化活性数,可进一步提高碳化钨材料的催化性能。

化学气相沉积法是制备具有纳米结构碳化钨薄膜的主要方法之一。一般采用金属钨的卤化物,如氟化钨(WF_6)、氯化钨(WCl_6)和烷烃,如甲烷(CH_4)、丙烷(C_3H_8)为前驱体,氩气为载气,在氢气氛下进行低压

气相反应得到碳化钨薄膜^[7]。研究表明^[8],采用氟化钨和烷烃为原料,反应温度高于900℃,才能得到碳化钨薄膜;如果采用氯化钨为原料,则得到碳化钨薄膜的反应温度应在1000℃以上。较高反应温度对于基体材料的选择带来一定的限制。因此实现低温下制备具有纳米结构碳化钨薄膜很重要。

本文采用等离子体增强化学气相沉积技术,在较低的温度下制备了具有纳米结构的碳化钨薄膜,表征了薄膜的结构形貌和化学组成,分析了基体温度对薄膜物相和微观结构的影响。

2 试验材料及方法

2.1 碳化钨薄膜的制备

采用PECVD-350型等离子体增强化学气相沉积系统,其真空度可达 $6.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$;射频13.65MHz,射频功率最高为300kW;基体采用石墨片单独加热,温度最高可达到1200℃。采用氟化钨(WF_6)、甲烷(CH_4)为前驱体气体,氢气为还原气体,氩气为载气,各气体分别由单独的流量计控制和计量。基体采用退

作者简介:马淳安(1951.11—)男,浙江东阳人,教授,博士,从事纳米材料和电化学研究,先后获国家教育部科技进步二等奖2项,浙江省科技进步一、二等奖4项,浙江省高校科技进步一、二等奖4项,发表研究论文120多篇,被SCI、EI等收录论文60余篇,出版学术专著2部。联系电话:0571-88320830

基金项目:国家自然科学基金项目(20276069)

收稿日期:2005-07-18

火态金属镍片,基体用丙酮、去离子水、乙醇、去离子水超声波清洗,吹干后放入反应室。在沉积前,先在热气氛下通氢气 10min,流量 200L/min,以去除基体表面上的氧化物。沉积完成后,薄膜在反应室氮气气氛下进行退火处理。

2.2 碳化钨薄膜形貌的表征和物相分析

采用配有 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)的 Hitachi S-4700 型场发射扫描电镜(SEM)观察薄膜的微观形貌结构,射线源为 $\text{CuK}\alpha$,电子束通过能量为 15.0keV;采用 EDS 测定薄膜的化学元素组成。

采用美国 Digital 公司的 Nanoscope-III AFM 系统, SiN_4 微悬臂,成像力 $2 \times 10^{-8} \text{N}$,图像在恒力模式下获取,在室温和大气环境下观察薄膜的表面形貌。

采用全自动 X 射线衍射仪(ThermoARL SCINTAG X'TRA)表征薄膜的晶相结构,采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,通过能为 15.0keV。

3 试验结果与讨论

3.1 薄膜的形貌表征

图 1 是在金属镍基体上 PECVD 得到薄膜的 SEM 图。薄膜沉积工艺条件为气体总流量为 200L/min,氟化钨气体的流量为 2L/min,碳钨比 $\rho = \text{CH}_4/\text{WF}_6$ 为 10,氢气流量为 100L/min,基础真空为 $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$,工作气压为 20Pa,射频功率为 80kW,沉积时间 120min,基体温度为 450°C 。从图 1 可以看到,薄膜是由直径为 $\phi 40 \sim 80 \text{nm}$,高度为 150 ~ 200nm 圆柱状的纳米晶粒聚合物组成,晶粒聚合体的尺寸大小均一。从高倍的 SEM 图上可以看到,每一个圆柱状的晶粒聚合体都是由更为细小的原子团簇团聚而成,这些原子团簇呈圆球状,直径在几个纳米到 20 多个纳米。从图 2a 的表面形貌来看,表面上有些纳米晶粒聚合体呈单体分布,晶粒比较明显,边缘清晰,但大多数晶粒团聚体则已经二次成核团聚形成局部突起。从图 2b 的横截面图可以看到,薄膜层与基体材料结合良好,薄膜致

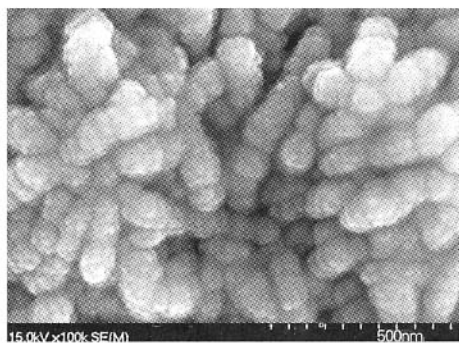


图 1 镍基体上 PECVD 碳化钨薄膜的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of the PECVD tungsten carbide thin film on nickel substrate

密无明显缝隙。通过 120min 的沉积,得到薄膜层厚为 $1.23 \sim 1.31 \mu\text{m}$,平均沉积速度为 $10.58 \text{nm}/\text{min}$ 。

图 3 是在金属镍基体上 PECVD 得到薄膜的 AFM 图。可以看到,薄膜表面凹凸不均,上下起伏较大,最

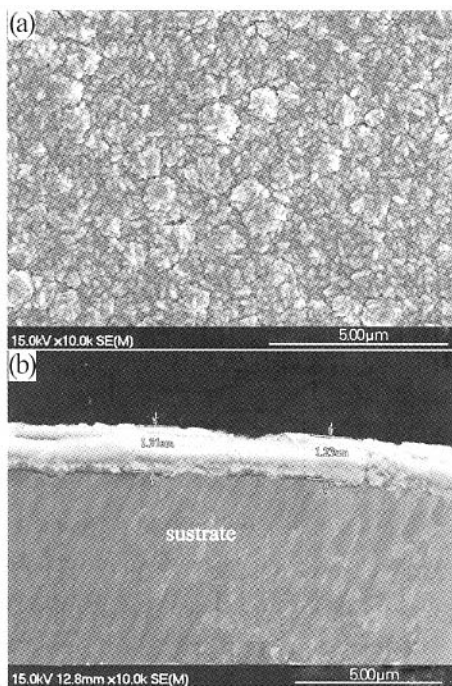


图 2 镍基体上 PECVD 碳化钨薄膜的 SEM 图
(a) 薄膜的表面形貌 (b) 横截面

Fig. 2 SEM images of the PECVD tungsten carbide thin film on nickel substrate
(a) morphology of the film

(b) cross-section of the thin film and nickel substrate

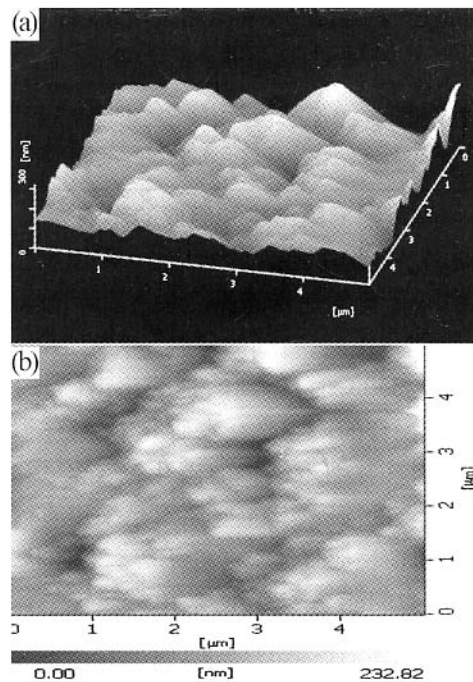


图 3 镍基体上 PECVD 碳化钨薄膜的 AFM 图

Fig. 3 AFM images of the PECVD tungsten carbide thin film on nickel substrate

大的深度达 233nm,说明薄膜表面平均粗糙度很大。薄膜表面的纳米晶粒聚集体呈束状排列,规律性向一侧倾斜,这与进气流量大,反应室射频平行极间距小有关。

3.2 薄膜的物相表征和化学组成分析

图 4 是薄膜的 XRD 图谱。由 XRD 谱上可以看到在 $2\theta = 31.54, 35.72, 48.37, 64.16, 73.24$ 和 77.10 位置上有碳化钨特征峰,分别对应了碳化钨(WC)的(001)、(110)、(101)、(110)、(200)和(102)晶面;而在 $2\theta = 34.52, 37.93, 39.50, 61.72, 69.60, 74.72$ 和 75.63 位置上有碳化亚钨(W_2C)特征峰。说明薄膜是以碳化钨和碳化亚钨两种物相混合而成。表 1 是通过分析 EDS 图谱所得薄膜的化学组成情况,也表明所得薄膜化学组成是由以碳化钨和碳化亚钨混合组成。

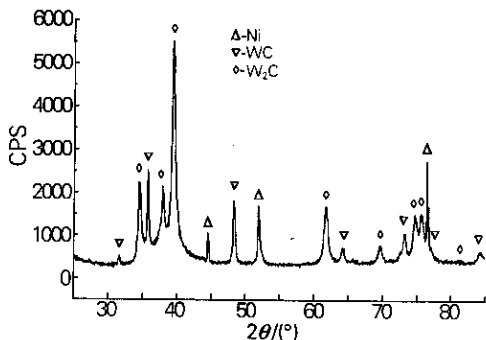


图 4 镍基上 PECVD 碳化钨薄膜的 XRD 图

Fig.4 XRD pattern of the PECVD tungsten carbide thin film on nickel substrate

表 1 X 射线光电子能谱仪测量所得薄膜的化学组成

Table 1 Chemistry composition of the tungsten carbide thin film by EDS

Element	Atom(%)	W(%)
C	37.52	4.26
W	62.47	95.73

3.3 基体温度对薄膜结构和组成的影响

根据 H. Hogberg 等人的研究^[9],采用氟化钨和烷烃为原料,采用化学气相沉积技术制备薄膜时,当反应温度在 650°C 以下时,得到的薄膜是无定形的;当反应温度为 $700 \sim 850^{\circ}\text{C}$ 时,得到的是碳化钨(WC)和碳化亚钨(W_2C)混合的薄膜。在本研究中,基体温度仅在 450°C 时得到具有纳米结构的碳化钨(WC)和碳化亚钨(W_2C)混合的薄膜,其主要原因是采用直流射频等离子体增强,使反应气体粒子处于等离子体状态,降低化学气相反应的能垒。另外,采用金属镍基体对碳化钨薄膜的沉积有一定催化效应,这在 H. Hogberg 的研究中也有报道。

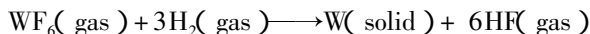
基体温度不但影响薄膜的物相、化学组成,而且影响薄膜的微观结构。等离子体增强化学气相沉积碳化

钨薄膜过程中,反应室中的六氟化钨、甲烷和氢气等气体首先在高频电场的作用下,与高能电子发生碰撞,激发、解离和电离形成等离子体,然后根据反应温度、工作压力、气体配碳比的不同状况,一般会发生热解反应、还原反应、化合反应和渗碳反应。这些反应主要为:

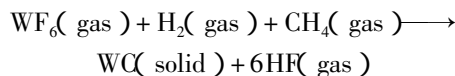
(1) 热解反应 甲烷在一定的条件下在基体表面上发生热解反应:



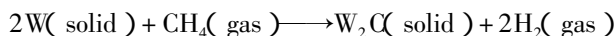
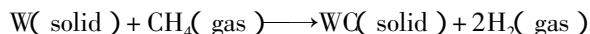
(2) 还原反应 六氟化钨气体与氢气发生还原反应生成钨原子:



(3) 化合反应 六氟化钨气体与甲烷、氢气发生化合反应,在基体表面上生成碳化钨晶粒:



(4) 渗碳反应 在基体表面上形成的钨原子与甲烷进行反应,在基体表面上生成碳化钨晶粒:



在形成薄膜的前期,首先进行的反应是需要比较高反应温度下才能进行的热解反应和还原反应,生成物碳原子和钨原子吸附在基体表面,然后部分吸附碳原子和钨原子在基体表面上进行化合反应,形成碳化钨晶核。基体温度高,会加快热解反应和还原反应的进程,有利于在基体表面的形成更多碳化钨晶核。很多的碳化钨晶核不断长大构成薄膜。只有当晶核的形成速度高于晶核的长大速度时,得到薄膜的晶粒才会是具有纳米尺寸。

另外,较高的温度会促进渗碳反应的进行,也就是在基体上吸附钨原子,能与气体中的甲烷进行反应生成碳化钨,这样得到的薄膜的物相结构趋向碳化钨纯相(WC)。当然,在本研究中,反应温度为 450°C ,渗碳反应并不充分,得到的物相则是碳化钨和碳化亚钨混合体。而在另外的研究中^[10],当基体温度升高到 800°C 时,则渗碳反应比较充分,得到的就是由直径为 $\phi 20 \sim 35\text{nm}$ 的圆球状纳米晶粒纯相碳化钨薄膜,表面晶粒无团聚现象。

4 结论

(1) 采用等离子体增强化学气相沉积技术,在基体温度为 450°C ,甲烷与氟化钨气体流量比控制在 10 的条件下,制备得到由直径为 $\phi 40 \sim 80\text{nm}$,高度为 $150 \sim 200\text{nm}$ 圆柱状的纳米晶粒团聚体组成薄膜,薄膜以碳化钨和碳化亚钨混合而成;化学气相沉积薄膜的平均沉积速度为 $10.58\text{nm}/\text{min}$ 。

电热爆炸喷涂 WC/Co 涂层组织和性能研究

金 国^{1,2}, 徐滨士², 王海斗², 李庆芬¹, 魏世丞²

(1. 哈尔滨工程大学 机电工程学院 黑龙江 哈尔滨 150001 ;

2. 装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室 北京 100072)

摘要 利用电热爆炸喷涂技术,在 45 钢表面制备了 WC/Co 耐磨涂层,使用 SEM 和 XRD 分析了涂层的组织与相结构,使用显微硬度计和纳米压痕仪测试了涂层的硬度和弹性模量。结果发现,电热爆炸喷涂 WC/Co 涂层致密,无明显的层状结构,涂层的显微硬度最高达到了 2836HV0.1,平均为 1704HV0.1,纳米压痕仪测得涂层的弹性模量为 346.8 GPa,涂层的相组成主要为 WC 和 W₂C,在涂层与基体的结合区,出现柱状晶,证明涂层与基体主要是冶金结合。

关键词 电热爆炸喷涂;WC/Co 涂层;组织;硬度

中图分类号: TG174.44 文献标识码: A 文章编号: 0254-6051(2006)02-0023-04

Microstructure and Properties of Electro-thermal Explosion Sprayed WC/Co Coating

JIN Guo^{1,2}, XU Bin-shi², WANG Hai-dou², LI Qing-fen¹, WEI Shi-cheng²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin Heilongjiang 150001 ,

China 2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Armored Forces Engineering Institute, Beijing 100072, China)

Abstract :The WC/Co coating was prepared on substrate 45 steel with electro-thermal explosion spraying. Microstructure and phase structure of the coating were investigated by SEM, X-ray diffraction, etc. The hardness and elastic modulus were estimated by microhardness meter and nano-indentation instrument respectively. The results show that the WC/Co coating is characterized by compact construction. The average hardness of the coating reaches to 1704HV0.1 with the highest value of 2836HV0.1. The main phases of the coating are WC and W₂C. Columnar crystals appear in the bonded zone between the coating and the substrate and it shows that the bonding between the coating and the substrate is metal-lurgical one.

Key words :electro-thermal explosion spraying; WC/Co coatings; microstructure; hardness

(2) 直流射频等离子体增强降低了化学气相沉积反应的能垒,和金属镍基体具有的催化效应,使化学气相沉积过程的反应能在较低的温度下进行,比常规化学气相沉积温度低 250~450℃,得到碳化钨薄膜。

(3) 在化学气相沉积碳化钨薄膜过程中,基体温度通过控制气相反应和碳化钨晶核的形成和生长过程,从而影响薄膜的物相、化学组成和微观结构。

参考文献:

- [1] Burstein G T, Barnett C J, Kucernak R J, et al. Anodic oxidation of methanol using a new base electrocatalys[J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(7) :129.
- [2] Keller V, Wehrer P, Garin F, et al. Catalytic activity of bluk tungsten carbides for alkane reforming[J]. J. Catal., 1997, 166 :125.
- [3] Barnett C J, Burstein G T B, Kucernak R J, et al. Electrocatalytic activity of some carburised nickel, tungsten and molybdenum compounds[J]. J. Electrochemica Acta, 1997, 42 (15) :2381.
- [4] Zheng Huajun, Huang Jianguo, Wang Wei, Ma Chunan. Preparation of nano-crystalline tungsten carbide thin film electrode

and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. Electrochemistry Communications 2005, 7(9) :1045-1049.

- [5] 郑华均,马淳安,黄建国. 碳化钨纳米晶薄膜电极的制备及其对甲醇电氧化性能[J]. 化工学报, 2005, 56(5) :947-951.
- [6] Zheng Huajun, Ma Chunan, Huang Jianguo, Li Guohua. Plasma enhanced chemical vapor deposition nano-crystalline tungsten carbide thin films and its electro-catalytic activity [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2005, 21 (4) :545-548.
- [7] Sun Y M, Lee S Y, Lemonds A M, et al. Low temperature chemical vapor deposition of tungsten carbide for copper diffusion barriers[J]. Thin Solid Films, 2001, 397 :109-115.
- [8] Choy K L. Chemical vapour deposition of coatings[J]. Progress in Materials Science 2003, 48(2) :57-170.
- [9] Hogberg H, Tagtstrom P, Lu J, Jansson U. Chemical vapour deposition of tungsten carbides on tantalum and nickel substrates[J]. Thin Solid Films, 1996, 272 :116-123.
- [10] 郑华均,黄建国,马淳安,等. Preparation of nanostructure tungsten carbide thin films by PECVD from WF₆/CH₄/H₂ mixtures[J]. 功能材料, 2005, 36(5) :789-793.