

靶基距对脉冲激光沉积 CN_x 薄膜微结构和 摩擦学性能的影响^{*}

宋建强¹, 郑晓华¹, 杨芳儿¹, 陈乐生², 郑晋翔¹, 沈 涛¹

(1. 浙江工业大学 机械工程学院, 杭州 310014; 2. 温州宏丰电工合金股份有限公司, 浙江 温州 325603)

摘 要: 用脉冲激光沉积法制备 CN_x 靶材在氮气中进行烧蚀, 在不同靶基距下制备了 CN_x 薄膜。用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子谱(XPS)和 Raman 光谱等对薄膜的表面形貌、化学成分以及元素化学状态进行了表征。用球盘式微型摩擦磨损试验机测试了薄膜在大气中的摩擦学特性。结果表明: 随着靶基距增大到 45 mm 时, CN_x 薄膜中的含氮量(原子数分数)上升至 23.9%, 有利于 $\text{sp}^3\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{N}-\text{sp}^3\text{C}$ 键的形成。当靶基距从 45 mm 增大至 51 mm 时, 薄膜的含氮量下降至 15.5%, 薄膜中 $\text{sp}^3\text{C}-\text{N}$ 键和 $\text{N}-\text{sp}^3\text{C}$ 键的相对原子数分数亦随之减少, 薄膜中的 $\text{sp}^2\text{C}-\text{C}$ 键的相对原子数分数从 45.2% 增加至 55.9%, 磨损率从 $4.3 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ 上升至 $3.1 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$ 。 CN_x 薄膜的平均摩擦因数随着靶基距的增大从 0.25 下降到 0.18。

关键词: 薄膜; 氮化碳; 脉冲激光沉积; X 射线光电子谱; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.44; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)01-0063-06

Effects of Target to Substrate Distance on Microstructure and Tribological Properties of Pulsed Laser Deposited CN_x Films

SONG Jian-qiang¹, ZHENG Xiao-hua¹, YANG Fang-er¹, CHEN Le-sheng²,
ZHENG Jin-xiang¹, SHEN Tao¹

(1. College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014; 2. Wenzhou Hongfeng Electrical Alloy Co., Ltd., Wenzhou 325603, Zhejiang)

Abstract: Typical CN_x films were prepared by pulsed laser ablation of CN_x target at various target-to-substrate distances (TSD). The surface morphology, chemical composition and chemical bonding structure of the films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy respectively. The tribological behavior of the films was investigated by using a ball-on-disk tribometer in atmosphere. The results show that when the TSD increases to 45 mm, the nitrogen concentration of the film is up to 23.9%, and the area fraction of $\text{sp}^3\text{C}-\text{C}$ and $\text{N}-\text{sp}^3\text{C}$ bonds increase. However, with the TSD up to 51 mm, the nitrogen concentration is down to 15.5%, the area fraction of $\text{sp}^3\text{C}-\text{N}$ and $\text{N}-\text{sp}^3\text{C}$ bonds decrease, the area fraction of $\text{sp}^2\text{C}-\text{C}$ bond increase up to 55.9%, and the wear rate of CN_x film increase from 4.3×10^{-15} to $3.1 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$. The average friction coefficient of CN_x film decreases from 0.25 to 0.18.

Key words: thin films; carbon nitride; pulsed laser deposition; X-ray photoelectron spectroscopy; friction and wear

收稿日期: 2012-11-26; 修回日期: 2013-01-04; 基金项目: * 浙江省自然科学基金(Y4110645)

作者简介: 宋建强(1987—), 男(汉), 江西吉安人, 硕士生; 研究方向: CN_x 薄膜制备及性能表征

网络出版日期: 2013-01-21 10:50; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130121.1050.003.html>

引文格式: 宋建强, 郑晓华, 杨芳儿, 等. 靶基距对脉冲激光沉积 CN_x 薄膜微结构和摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26 (1): 63-68.

0 引言

氮化碳成为应用前景广阔的新型材料可归因于 Cohen 和 Liu 等^[1]对 β - C_3N_4 晶体超硬特性的理论预言。由于超硬材料具有刚度大、硬度极高、耐磨性好等特点,所以,一旦宏观量合成 β - C_3N_4 超硬晶体取得成功,将对材料、机械、器件等多行业产生重大影响,遗憾的是至今尚未取得重大突破。研究表明氮化碳材料(CN_x)中 C、N 原子之间存在着较宽范围的杂化配位,且理论计算出 C_3N_4 的多种亚稳相的结合能相差很小,因此难以获得单一相。

目前,氮化碳材料的合成方法主要有化学气相沉积、磁控溅射、电化学沉积以及脉冲激光沉积等,但获得的氮化碳材料普遍以非晶态为主,且其含氮量远低于化学计量比^[2]。由于 N 元素的并入显著影响氮化碳材料中 C 元素的成键状态,同时材料中各种杂化键的相对含量强烈依赖于制备技术和工艺参数^[3-7],因此, CN_x 材料的含氮量和原子结合键状态的优化是提高氮化碳材料性能乃至获得 C_3N_4 晶体的关键。郑^[8]等采用激光烧蚀 CN_x 靶的方法沉积出非晶 CN_x 薄膜,含氮量得到了明显提高。若通过多次递进式沉积制备,有望获得更高含氮量的薄膜。由于使用 CN_x 靶,PLD 羽辉中粒子的种类、空间分布、密度和动量等与石墨靶不同,因而薄膜中原子结合键状态与传统 PLD 薄膜存在明显差异,且薄膜在沉积过程中含氮量的退化、沉积效率和工艺参数的优化等问题需进一步研究。

基于靶面与基片的距离(靶基距)对等离子体羽辉到达衬底的数量、动能、化学状态等也起着显著的影响,因此,文中采用激光烧蚀 CN_x 靶制备 CN_x 薄膜,着重研究靶基距对 CN_x 薄膜的结晶形态、含氮量、原子成键结构及摩擦学性能的影响,为优化该技术的工艺参数以及避免薄膜含氮量的退化等方面提供试验数据和优化依据。

1 试验

1.1 靶材和薄膜的制备

试验用 KrF 受激准分子激光器(德国 Lamda Compex pro-201 型, $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 25 \text{ ns}$)和 PLD-3 型脉冲激光沉积设备烧蚀高纯石墨靶制备 CN_x 薄膜。试验前依次用蒸馏水、丙酮和无水酒精,对石墨靶进行充分除油清洗,放在真空干

燥箱烘干后迅速装入真空沉积室,后用低能量激光脉冲对靶的工作表面进行烧蚀清洗除杂。单晶硅基底置于 10% HF 中浸泡 15 min,然后依次丙酮和无水酒精浴超声清洗,之后放在真空干燥箱烘干后迅速装入真空沉积室。

整个试验过程分为两步:① CN_x 靶材的制备:选用单晶硅片(P 型 $\langle 111 \rangle$)为衬底材料,本底真空度抽至 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下,沉积时间 400 h。具体工艺参数如下:室温,靶基距 45 mm,氮气气压 10 Pa,脉冲频率 10 Hz,激光通量 6.7 J/cm^2 。最终获得了厚度约为 0.25 mm 的 CN_x 靶。经 XPS 分析测定 CN_x 靶的含氮量约为 18.6%(原子数分数);② CN_x 薄膜样品的制备:选用单晶硅片(P 型 $\langle 111 \rangle$)为衬底材料,只需将石墨靶替换为自制的 CN_x 靶,其他工艺参数不变,靶基距分别为 42、45、48、51 mm,沉积时间设定为 15 min,最终获得所需的 CN_x 薄膜样品。经分析测试,所有样品的厚度在 600 nm 以上。

1.2 薄膜的表征

CN_x 薄膜样品的表面形貌在 Hitachi S-4700 场发射扫描电镜进行观察,加速电压为 15 kV。用 Kratos axis ultra DLD 型多功能电子能谱仪对样品的价键结构进行表征,激发源为单色 Al K α 射线(1486.7 eV),功率约 300 W,能量步长 0.05 eV,分辨率 0.8 eV。采用铜(Cu2p $_{3/2}$, 932.67 eV)和银(Ag3d $_{5/2}$, 368.26 eV)标样进行能量定标。谱线拟合时先用 Shirley 法扣除背底,而后用洛伦兹-高斯函数进行拟合。

用 LabRAM HR UV 激光显微拉曼光谱仪(法国 Jobin Yvon 公司)对样品的结构无序化程度进行了分析,激光波长 632.18 nm,功率 90 mW,共焦孔径 150 nm,光栅 600 线/mm,物镜为 50 倍长焦距镜头,设定检测范围为 $400 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 。谱线拟合先在 LABSPEC 软件中用 Linear interpolation 法扣除背底,再用 Gaussian-Lorentz 函数进行拟合。

采用 HT-500 型摩擦磨损试验机对样品的摩擦学特性进行表征。对偶材料为直径 4 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球,法向载荷 50 g,电机转速 300 r/min,回转半径 3 mm,室温,空气相对湿度 53%~58%。采用 Dektak 3 型台阶仪对样品的磨损体积进行测定。先测出样品表面磨痕的截面轮廓,然后计算出截面面积和磨损体积。在每个样品

的摩擦圆上随机选取 10 个位置进行测量,取磨损体积的平均值作为样品磨损体积,所有磨损体积的偏差均在样品磨损体积的 $\pm 15\%$ 以内。依据滑行距离、法向载荷和样品磨损体积,最终计算出样品的磨损率。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的组织结构

图 1 为 CN_x 薄膜样品的典型表面形貌照片。由图可知,不同靶基距下(TSD)样品的表面特征十分相似,微粒尺寸也无明显差异。相关文

献^[9-10]表明:激光烧蚀石墨靶时,靶基距显著影响薄膜的表面粗糙度,当靶基距较大时,等离子体羽辉中的大液滴不易被基底表面收集,从而薄膜表面变得相对光滑。但是,文中制得的 CN_x 薄膜得出不一样的结果。这是由于脉冲激光沉积制备的 CN_x 靶材的致密程度比石墨靶低,烧蚀率较高,导致被基底捕获的原子或原子团来不及迁移,从而削弱了靶基距对薄膜表面形貌的影响。试验测得不同靶基距下 CN_x 样品的沉积速率为烧蚀石墨靶时的 4~7 倍,与文献[8]的结果类似。

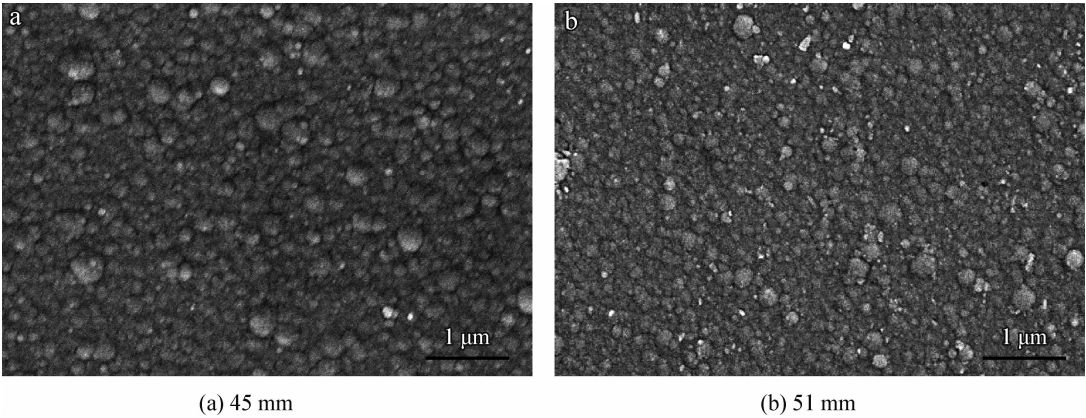


图 1 不同靶基距下 CN_x 薄膜的表面形貌 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of CN_x films deposited at various TSD

图 2 所示为不同靶基距下 CN_x 薄膜的 C1s 和 N1s 的电子结合能谱。CN_x 薄膜的 C1s 光电子谱图可拟合成 5 个峰,分别位于(284.5 $\pm$ 0.1) eV 的 sp²C-C 键、(285.5 $\pm$ 0.1) eV 的 sp³C-C 键、(286.2 $\pm$ 0.1) eV 的 sp²C-N 键、(287.4 $\pm$ 0.1) eV 的

sp³C-N 键以及(288.4 $\pm$ 0.2) eV 的 C-O 键。同理, CN_x 薄膜的 N1s 光电子谱图可拟合成 2 个峰,分别位于(398.6 $\pm$ 0.1)的 N-sp³C 键和(400.2 $\pm$ 0.1)的 N-sp²C 键。

表 1 为拟合后的结果汇总。

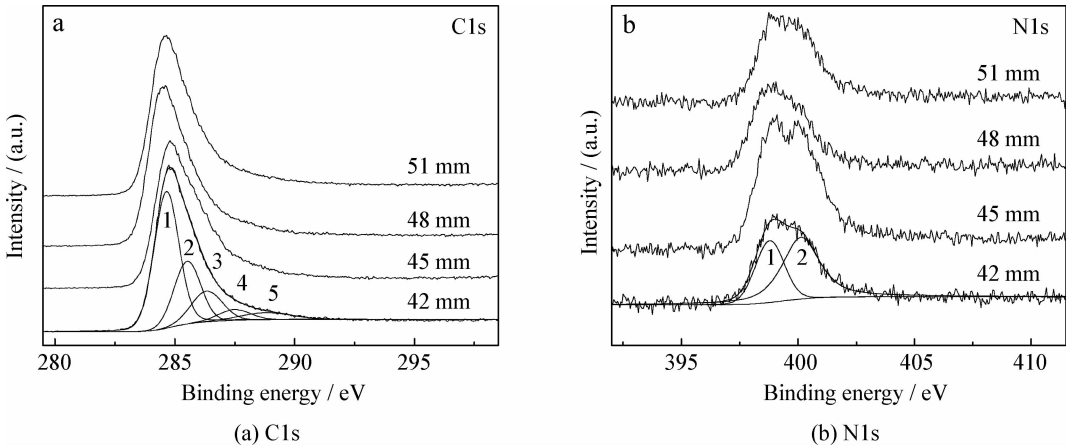


图 2 不同靶基距下 CN_x 薄膜的 XPS 光电子谱图
Fig. 2 XPS spectra of CN_x films deposited at various TSD

由表 1 中 C1s 谱的拟合结果可知,薄膜的含氮量(原子数分数)随靶基距的增大先升高后下降,在 45 mm 时达至最大值 23.9%。适当增大靶基距会加大等离子体羽辉中粒子与氮原子的碰撞几率,从而增加氮的掺入量,以致提高薄膜的含氮量^[11]。如果靶基距继续增大,由于等离子体羽辉膨胀时粒子的能量和密度会下降,从而降低了粒子与氮原子之间的反应能力,导致薄膜的含氮量降低^[9]。另外,薄膜中 sp³C-C 键和 sp³C-N 键的相对百分含量之和在靶基距为 45 mm 时达到最大值。这一结果表明,适当增加靶基距有利于 sp³ 杂化键的形成。但是,随着靶基距的继

续增大,薄膜中 sp³C-N 键和 sp²C-N 键的相对百分含量呈下降趋势,而膜层中 sp²C-C 键和 sp³C-C 键的相对原子数分数上升。这一变化趋势说明,靶基距越大,薄膜中的 C-N 键百分含量会下降,C-C 键原子数分数上升,薄膜的石墨化程度增加^[10]。

表 1 中 N1s 谱的拟合结果表示膜层中 N-sp³C 键占全部 N-C 键的相对原子数分数。可以发现,N-sp³C 键的相对原子数分数随着靶基距的增大而逐渐下降,这表明小的靶基距更易促使 N-sp³C 键的形成,这一变化规律与 C1s 谱中得到的结果相一致。

表 1 CN_x 薄膜的 C1s 和 N1s 谱图拟合结果(原子数分数/%)

Table 1 Fitting results of C1s and N1s XPS spectra of the CN_x films (a/%)

TSD/mm	C1s				N1s	
	sp ² C-C	sp ³ C-C	sp ² C-N	sp ³ C-N	N content	N-sp ³ C
42	56.8	23.2	11.3	6.2	17.5	49.5
45	45.2	28.9	16.4	7.5	23.9	39.1
48	51.9	24.2	13.8	5.0	18.8	37.5
51	55.9	25.4	11.6	3.9	15.5	32.1

图 3 所示为不同靶基距下 CN_x 薄膜的拉曼光谱。所有薄膜样品都可以用两个峰(D 和 G 峰)进行拟合。根据相关文献^[12-13]的报道,在 CN_x 薄膜中,除了原有的类石墨(sp²C)结构对应的峰位 G 峰(波数位于 1 360 cm⁻¹附近,来源于 E_{2g} 振动模式),Raman 光谱还出现另一拉曼活性峰 D 峰(波数位于 1 560 cm⁻¹附近,来源于 A_g 呼吸模式)。D 峰的出现是因为 sp² 类石墨结构微区中键角的无序化或者毗连的类石墨平面之间的断续。

为了进一步理解 Raman 光谱的信息,逐一考察了靶基距对 Raman 光谱的基本参量的影响,相应的基本参量包括 D 峰的相对强度(I_D/I_G)、G 峰的半高宽(FWHM_G)以及 D 峰和 G 峰的位置(见图 4)。

由图 4 可知,随着靶基距增加至 45 mm,比值

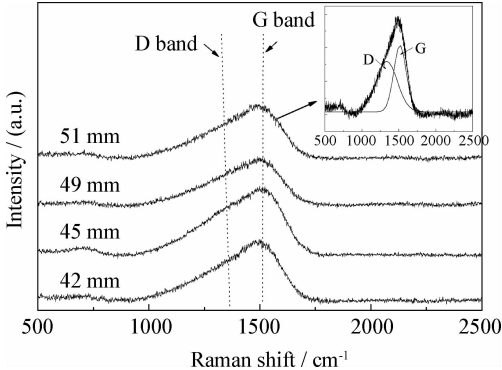


图 3 不同靶基距下 CN_x 薄膜的 Raman 光谱
Fig. 3 Raman spectra of CN_x films deposited at various TSD

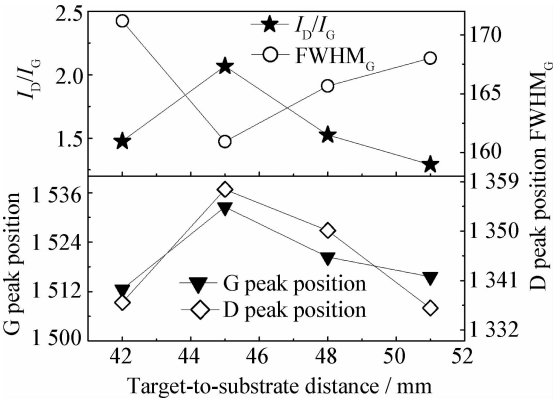


图 4 比值 I_D/I_G, G 峰半高宽以及 G 峰和 D 峰位置随靶基距的变化
Fig. 4 Dependence of I_D/I_G ratio, FWHM of G band, and position of G peak and D peak on TSD

I_D/I_G 从 1.48 上升至 2.07, D 峰和 G 峰的位置上移, G 峰的半高宽下移。一般而言, 比值 I_D/I_G 的增加表明薄膜结构中 sp^2C 团簇的数量和尺寸增加, 薄膜中无序 C-N 键的含量增多以及类石墨相的含量有所减少^[14-15]。两峰位置的上移和 G 峰半高宽的下降都暗示着膜层中一些键角无序性开始减弱。但是, 当靶基距超过 45 mm 时, 比值 I_D/I_G 开始下降。这一现象反映了靶基距的继续增加导致薄膜中类石墨相的含量增多, 薄膜的石墨化程度明显增大。这一结果与 XPS(图 2)的分析结果相一致。然而, Raman 光谱中 D 峰和 G 峰位置的缓慢下移和 G 峰半高宽的轻微上移表明, 尽管薄膜的结构向有序化转变, 但薄膜中依然存在一定数量的键角无序或键长无序。

2.2 摩擦学性能

图 5 所示为在试验室环境下(相对湿度为 53%~58%)测得的薄膜样品摩擦因数曲线。由图可知, 随着靶基距的增大, 样品的平均摩擦因数逐渐降低。相关研究已经表明^[16], CN_x 薄膜在磨合过程中容易在接触界面上产生由磨粒构成的转移膜(由 sp^2 键构成)而起到润滑作用。随着靶基距的增大, 有助于 sp^2C-C 键的形成, 导致 CN_x 薄膜的石墨化程度增加, 石墨的抗剪切力小, 起到良好的减摩润滑作用, 从而降低了薄膜的摩擦因数。

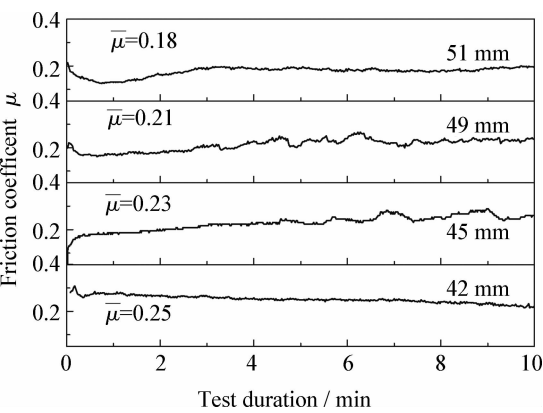


图 5 不同靶基距下 CN_x 薄膜摩擦因数随测试时间的变化
Fig. 5 Variation of friction coefficient of CN_x films deposited at various TSD

样品磨损后的扫描电镜照片如图 6 所示。可以看出, 靶基距为 45 mm 沉积的薄膜的磨损区未出现开裂、起皮、磨穿等现象, 磨痕较浅(图 6(a));

而靶基距为 51 mm 沉积的薄膜磨痕宽度大幅度增加, 磨损区表面出现很多碎片颗粒(图 6(b)), 能谱成分分析表明此时薄膜已经被磨穿。试验测得 CN_x 薄膜样品的磨损率如图 7 所示。

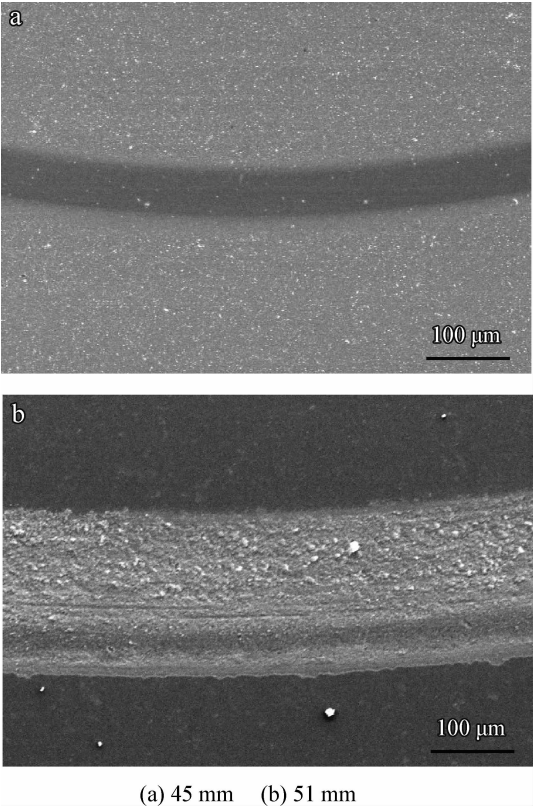


图 6 不同靶基距下 CN_x 薄膜的表面磨损形貌
Fig. 6 Wear tracks of CN_x films deposited at different TSD

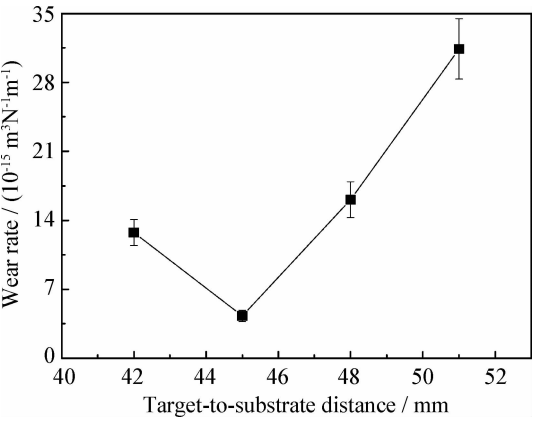


图 7 不同靶基距下 CN_x 薄膜的磨损率
Fig. 7 Wear rate of CN_x films deposited at various TSD

磨损率定量反映了薄膜的耐磨性能, 磨损率越大, 薄膜的耐磨性越低。由图可知, 当靶基距增大时, 薄膜的磨损率总体呈上升趋势, 表明薄膜的

耐磨性逐渐下降,这是由于薄膜中碳原子 sp^3 杂化程度降低,导致薄膜的硬度下降,弹性模量减小^[17-18]。靶基距为 45 mm 时薄膜的耐磨性最好,这是由于薄膜中碳原子 sp^3 杂化程度最高,另一方面较低的薄膜摩擦因数对降低磨损率起到一定贡献。

3 结 论

用脉冲激光烧蚀 CN_x 靶材在氮气气氛下沉积了 CN_x 薄膜,考察了靶基距对薄膜的形貌、化学成分、组织结构、成键状态及摩擦磨损性能的影响,主要结论如下:

(1) 用脉冲激光烧蚀 CN_x 靶时,靶基距对薄膜的表面形貌影响很小,且不适当的靶基距可导致薄膜含氮量减小。

(2) 薄膜的含氮量在靶基距为 45 mm 时达到最大值 23.9%,有利于 sp^3C-C 键和 $N-sp^3C$ 键的形成。随着靶基距的继续增大,膜层的含氮量下降, $C-N$ 键逐渐向 $C-C$ 键转变,石墨化程度增强。

(3) 随着靶基距的增加,薄膜的摩擦因数逐渐降低。靶基距为 45 mm 时薄膜的耐磨性最好,磨损率约为 $4.3 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$,平均摩擦因数约 0.23。

参考文献

[1] Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids [J]. Science, 1989, 245(4920): 841-842.

[2] Cheng Y H, Qiao X L, Chen J G, et al. Synthesis of carbon nitride films by direct current plasma assisted pulsed laser deposition [J]. Applied physics a-materials science and processing, 2002, 74(2): 225-231.

[3] Tabbal M, Merel P, Moisa S, et al. XPS and FTIR analysis of nitrogen incorporation in CN_x thin films [J]. Surface and Coating Technology, 1998, 98(1): 1092-6.

[4] Wang C B, Yang S G, Zhang J Y. Correlation between nitrogen incorporation and structural modification of hydrogenated carbon nitride films [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(18): 1608-14.

[5] Szörényi T, Antoni F, Fogarassy E, et al. Dependence of nitrogen content and deposition rate on nitrogen pressure and laser parameters in ArF excimer laser deposition of carbon nitride films [J]. Applied Surface Science, 2000, 168 (1/2/3/4): 248-250.

[6] Cappelli E, Trucchi D M, Kaciulis S, et al. Effect of deposition temperature on chemical composition and electronic properties of amorphous carbon nitride ($a-CN_x$) thin films grown by plasma assisted pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(12): 4059-63.

[7] Gonzalez P, Soto R, Leon B, et al. Pulsed laser deposition of $a-CN_x$: H films: the role of target-to-substrate distance and laser fluence [J]. Applied Surface Science, 2000, 154: 454-457.

[8] 郑晋翔, 郑晓华, 沈涛, 等. 递进式脉冲激光沉积 CN_x 薄膜的组织结构与摩擦学特性 [J]. 中国激光, 2012, 39(6): 1-6.

[9] Petrik P, Lohner T, Egerhazi L, et al. Optical models for the ellipsometric characterization of carbon nitride layers prepared by inverse pulsed laser deposition [J]. Applied surface science, 2006, 253(1): 173-176.

[10] Rusop M, Soga T, Jimbo T. The effect of processing parameters on amorphous carbon nitride layer properties [J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(11/12): 2187-96.

[11] 马志斌. 氮化碳晶体的研究进展 [J]. 新型炭材料, 2006, 3(21): 277-284.

[12] Itoh M, Suda Y, Bratescu M A, et al. Amorphous carbon nitride film preparation by plasma-assisted pulsed laser deposition method [J]. Applied physics a-materials science and processing, 2004, 79(4/5/6): 1575-8.

[13] 王永军, 李红轩, 吉利, 等. 非平衡磁控溅射沉积类石墨碳膜结构及其摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2011, 24 (3): 17-22.

[14] 李俊杰, 曹培江, 郑伟涛, 等. 轰击离子能量对 CN_x 薄膜中 SP^3 型 $C-N$ 键含量的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(5): 880-883.

[15] 张贺勇, 代明江, 胡芳, 等. SiC 靶功率密度对无氢掺硅类金刚石薄膜摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(2): 37-42.

[16] Zheng X H, Tu J P, Song R G. Effects of temperature on microstructure and tribological performance of $a-CN_x$ films prepared by pulsed laser deposition [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2010, 25 (5): 311-315.

[17] Durand-Drouhin O, Benlahsen M, Clin M, et al. Deposition mechanism of sputtered amorphous carbon nitride thin film [J]. Applied Surface Science, 2004, 223 (4): 269-274.

[18] 蔡建, 杨巍, 代伟, 等. 基体负偏压对四面体非晶碳膜结构和性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(6): 62-67.

作者地址: 浙江省杭州市下城区潮王路 18 号 310014
浙江工业大学机械工程学院
Tel: 134 2919 3906
E-mail: sjzqbx@163.com