

以环戊二烯为碳源制备类富勒烯结构碳基薄膜的 结构及力学性能^{*}

张庆堂¹, 吴坤尧^{1,2}, 龚珍彬^{1,2}, 张 斌², 张俊彦²

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 以环戊二烯为碳源, 采用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)在 Si 单晶〈n-100〉面上制备了类金刚石薄膜。采用 FEI Tecnai F30 型高分辨透射电镜(HRTEM)和 LAMRAM HR 800 型拉曼光谱仪对薄膜及磨屑的结构进行表征; 利用 MFT-R4000 摩擦磨损试验机、Hysitron Ti-950 型原位纳米力学测试系统考察薄膜的摩擦学及力学性能。结果表明: 所制备的金刚石薄膜具有富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构, 在磨屑中也出现了这种稳定的片层结构从而起到了良好的减摩作用; 并且薄膜表现出优异的力学性能和摩擦学性能: 其硬度为 26.8 GPa、弹性回复为 85%、摩擦系数为 0.01。由于这种特殊纳米结构的存在, 使得薄膜的力学性能及摩擦学性能显著提高。

关键词: 环戊二烯; 碳基薄膜; 力学性能; 摩擦学性能

中图分类号: TG 174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2014)04-0089-06

Structure and Mechanical Behavior of Fullerene-like Carbon Films Using Cyclopentadiene as Carbon Source

ZHANG Qing-tang¹, WU Kun-yao^{1,2}, GONG Zhen-bin^{1,2}, ZHANG Bin², ZHANG Jun-yan²

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: Carbon films were synthesized by plasma enhanced chemical vapor deposition technique on silicon 〈n-100〉 substrate using cyclopentadiene as the carbon source. The microstructure of the films and wear debris were characterized by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM Tecnai F30) and Raman spectra (LABRAM HR 800). The tribological and mechanical behaviors were investigated by friction-abrasion testing machine (FMT-R4000) and nanoindentation (Hysitron Ti-950). The results show that the films have fullerene-like clusters/amorphous composite nanostructure, and the stable lamellar nanostructures also appear in wear debris and have the good anti-friction effect. The films also show excellent mechanical properties and tribological performance. The hardness of the films is 26.8 GPa, elastic recovery is 85%, and the friction coefficient is 0.01. Because of the existence of these special nanostructures, the films' mechanical and tribological properties are significantly improved.

Key words: cyclopentadiene; carbon-based film; mechanical property; tribological property

收稿日期: 2014-03-19; **修回日期:** 2014-06-10; **基金项目:** * 国家自然科学基金(51275508); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2013CB632300)

作者简介: 张庆堂(1976—), 男(汉), 河南南阳人, 副教授, 博士; **研究方向:** 纳米润滑材料

网络出版日期: 2014-07-04 09:12; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140704.0912.001.html>

引文格式: 张庆堂, 吴坤尧, 龚珍彬, 等. 以环戊二烯为碳源制备类富勒烯结构碳基薄膜的结构及力学性能 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 89-94.

0 引言

设计和制备含有纳米结构的固体润滑薄膜被认为是固体润滑领域未来的发展方向。纳米结构固体润滑薄膜通常表现出很多优异的性能,如高的弹性模量和硬度、低的摩擦因数和磨损率。因此,在过去的几十年里设计和制备具有优异性能的纳米结构薄膜已经成为一个研究热点。截至目前,研究人员已经制备出类富勒烯结构^[1]、石墨结构^[2]、石墨烯结构^[3]和双重纳米结构^[4]的碳基薄膜,并对其进行了大量研究。其中类富勒烯结构的碳基薄膜引起摩擦学研究人员的广泛关注,因为这种薄膜可以克服碳基薄膜内应力大和弹性回复低的先天性缺陷,使其更容易应用于各种工具和部件表面。如类富勒烯结构的碳氮薄膜的弹性回复可以达到 90%^[5],而类富勒烯结构碳基薄膜内应力可以小于 0.9 GPa^[6]且摩擦因数可以低于 0.01^[1]。正是这些优点,促使了类富勒烯结构固体润滑薄膜的快速发展。

制备类富勒烯结构类金刚石薄膜的方法可以分为两类:一类是直接以富勒烯为原材料添加到薄膜中,如液相沉积法和自组装方法,但是这类方法很难制备出致密的薄膜。另一类是较为传统的采用等离子体真空沉积技术,比如激光烧蚀石墨^[7],在温度为 200~600 °C 条件下磁控溅射石墨靶^[8]以及阴极过滤电弧沉积^[9]等方法在氮气环境下制备类富勒烯碳氮薄膜。最近研究表明^[1],类富勒烯碳基薄膜亦可采用脉冲等离子体化学增强气相沉积方法制备,并且薄膜表现出优异的力学性能及摩擦学性能。由于类富勒烯纳米结构的形成需要在平面中引入五元的奇数环,而等离子体中五元环的形成需要较高能量,导致类富勒烯结构碳薄膜的制备条件都比较苛刻(需要高温或者高能量的等离子体环境)。因此制备具有优良力学与摩擦学性能类富勒烯结构固体润滑薄膜仍然是一个难题。

一般认为,碳结构薄膜中 H 的存在对于类富勒烯(Fullerene-like)微结构的形成是不利的^[10]。王琦^[6]等人研究了不同 H₂ 流量下制备的含 Fullerene-like 微结构氢化碳膜的结构和力学性能,结果表明当 H₂ 流量小于 50 mL/min 时,样品中 Fullerene-like 含量随 H₂ 流量增加而增加,薄膜具有较好的力学性能;当 H₂ 流量为 100 mL/min 时,大量孔隙的形成导致样品结构松

散,力学性能变差。也就是说,薄膜中低的 H 含量有利于类富勒烯结构的形成。而环戊二烯(C₅H₆)在室温下呈液态并且易挥发,控制 H 含量在合适的范围内,使其可以作为等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)的气源。同时其特殊的五元环分子结构,在等离子体环境中有可能增加五元环的存在几率,从而降低类富勒烯结构的形成能垒。

故文中以环戊二烯作为碳源,在适宜的 H 环境下利用 PECVD 技术制备类金刚石薄膜,并对该薄膜的纳米结构、力学性能和摩擦学性能进行了系统的研究。

1 材料和方法

1.1 样品的制备

采用等离子体增强化学气相沉积技术制备纳米结构类金刚石薄膜,等离子体化学气相沉积设备示意图见图 1。样品以〈n-100〉单晶硅作为基底材料,在环戊二烯和氩气等离子体气氛中制得。本底真空小于 1.0×10^{-4} Pa。沉积薄膜前,真空腔在氩气等离子体中清洗约 0.5 h。所制备薄膜的沉积参数为氩气分压 8 Pa(300 mL/min),环戊二烯分压 2 Pa。电源参数为负偏压 1 000 V,脉冲频率 60 kHz,占空比 60%。作为对比研究的非晶类金刚石薄膜(α -C:H films)使用直流等离子体增强气相沉积技术在〈n-100〉单晶硅基底表面上制得,纯甲烷气氛,沉积气压约 15 Pa,直流偏压 1 000 V;其中氩气纯度为 99.99%,环戊二烯为分析纯。样品与电极之间的距离为 5 cm。

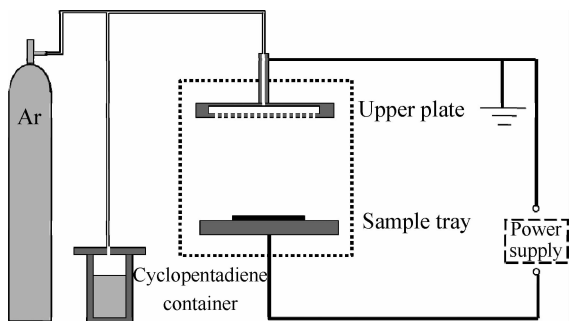


图 1 等离子体化学气相沉积设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the plasma enhanced chemical vapor deposition equipment

1.2 薄膜的表征与分析

采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM,

Tecnai-G2 F30, FEI, US)分析薄膜的纳米结构,其加速电压为300 kV。由于所制备薄膜厚度过大,在高分辨透射电镜下不能被观察,故采用同样沉积工艺以新鲜解离的氯化钠为基底,在其表面沉积厚度约为1 000 nm的较薄的薄膜来进行表征观察。最后,将沉积在氯化钠表面上的薄膜放置在水中溶解,用微栅将薄膜碎片捞起,烘干后放入高分辨透射电子显微镜内进行观察。

采用激光拉曼光谱仪(LABRAM HR 800)分析薄膜的键合结构。其中拉曼光谱的激发波长为532 nm (2.3 eV)。为了避免激光照射样品时产生热效应,激光能量密度控制在 $0.5 \text{ MW} \cdot \text{m}^2$ 。

薄膜的力学性能由纳米压痕仪(Ti-950, Hysitron TriboIndenter, USA)测定,最大压入深度控制在50 nm,约为薄膜厚度的0.1。其弹性回复 R 通过公式(1)计算:

$$R = \frac{d_{\max} - d_{\text{res}}}{d_{\max}} \times 100\% \quad (1)$$

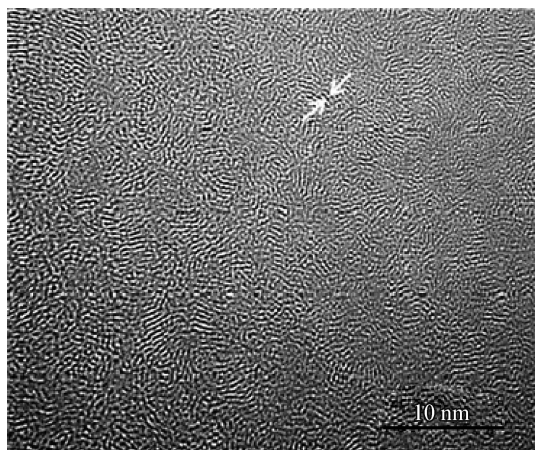
其中, $d_{\max}$ 和 d_{res} 分别表示加载最大时的最大位移和卸载后的残余位移。

试样的摩擦磨损性能用往复式摩擦磨损试验机(MFT-R4000型)进行评价。测试对偶件为 Al_2O_3 球,测试条件是载荷10 N,往复距离为5 mm,频率为10 Hz,相应速度为0.1 m/s,测试湿度为30%。

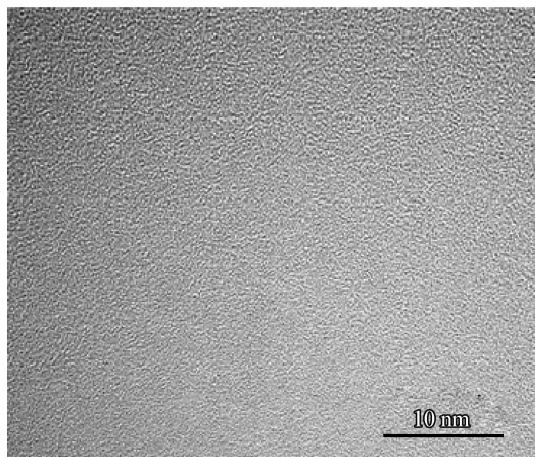
2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构

图2(a)是在环戊二烯和氩气共同气氛中所制备的薄膜的高分辨电镜形貌,图2(b)是在以 CH_4 为气源的条件所制备的薄膜的高分辨电镜形貌,可以看出在不同气源下所制备的薄膜的结构显著不同。图2(a)说明所制备薄膜结构是扭曲的多层石墨团簇包裹的类富勒烯结构。这些纳米团簇表现出很大的结构缺陷,整个团簇仅几个纳米。图中白色箭头所示为团簇结构中两个石墨片层之间的距离,约为0.34 nm,与石墨的层间距相近。而以 CH_4 作为气源采用直流PECVD方法制备的非晶类金刚石薄膜(图2(b)),没有类似的弯曲片层结构出现。因此,可以推测两者结构的不同可能是由于气源不同所造成的,而在以环戊二烯为气源的条件,所制备的碳基薄膜具有多层石墨团簇包裹的类富勒烯结构。



(a) Nanostructure films



(b) a-C:H films

图2 薄膜的透射电镜形貌

Fig. 2 High resolution transmission electron morphologies of the films

拉曼光谱被广泛的用于分析碳材料,因为其可以给出详细的纳米结构和键合信息。图3给出非晶类金刚石薄膜与所制备的纳米结构类金刚石薄膜的拉曼光谱图。如图3(a)所示,非晶类金刚石薄膜的拉曼光谱可以很好的分解为两个峰,即D峰和G峰,其峰位分别为 $1\,376 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,556 \text{ cm}^{-1}$,而在 $1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 处没有信号峰位,具有典型的类金刚石特征^[11]。而所制备的纳米结构薄膜在低波数段出现了几个峰分别位于450, 730和 860 cm^{-1} ,特殊的是在 $1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个较弱的峰位(如图3(b)),这不同于传统的非晶类金刚石薄膜的拉曼信号峰。Manish Chhowalla^[12]报道了碳洋葱富勒烯的拉曼光谱在低波数范围有4个特征峰分别位于250,450,700和 861 cm^{-1} ,同时指出这些峰源于弯曲的石墨片层诱导产生的拉

曼散射。Sundqvist^[13]在研究 C₆₀ 的拉曼光谱时发现在低波数段也可以观察到相似的峰,同时观察到 1 249 cm⁻¹和 1 469 cm⁻¹两个峰。为了进一步研究纳米结构类金刚石薄膜的结构信息,将位于 1 000~2 000 cm⁻¹的主峰拟合为 4 个峰:即 D 峰和 G 分别位于 1 343 cm⁻¹和 1 586 cm⁻¹处,而其余峰位于 1 189 cm⁻¹和 1 485 cm⁻¹(图 3(c))。Chen^[14]和

Mavrin^[15]在研究碳洋葱富勒烯时发现相似的峰位于 1 485 cm⁻¹,并认为其来源于五元碳环的振动。综上所述,这 5 个峰位分别为 450,730,860,1 189 和 1 485 cm⁻¹,其可以归结为富勒烯结构或 C₆₀的 H_g(2),H_g(3),F_{2g}(2),H_g(6) 和 A_g(2) 振动模式。

由以上分析可知:HRTEM 结果显示了所制备的纳米结构类金刚石薄膜具有类富勒烯结构特征,而拉曼光谱图进一步证实了在类富勒烯结构存在的同时,亦存在传统的非晶结构。结合上述研究结果表明所制备薄膜在纳米尺度上是一种富勒烯与非晶镶嵌的复合结构。

2.2 薄膜的力学性能

图 4 为非晶类金刚石薄膜和富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构类金刚石薄膜的纳米压入载荷一位移曲线。结果表明薄膜具有极高的弹性回复,约为 85%,同时薄膜具有较高的硬度和弹性模量,分别达到 26.8 GPa 和 170.9 GPa(图 4(b))。

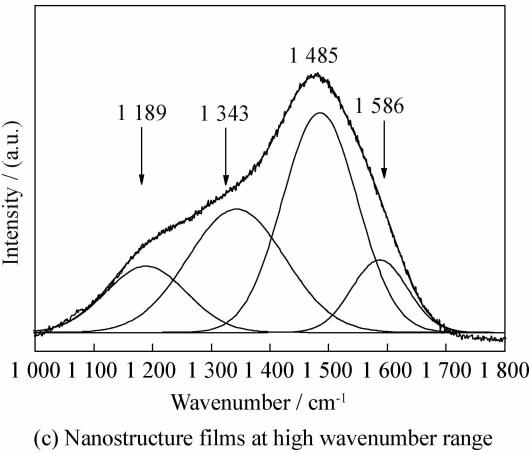
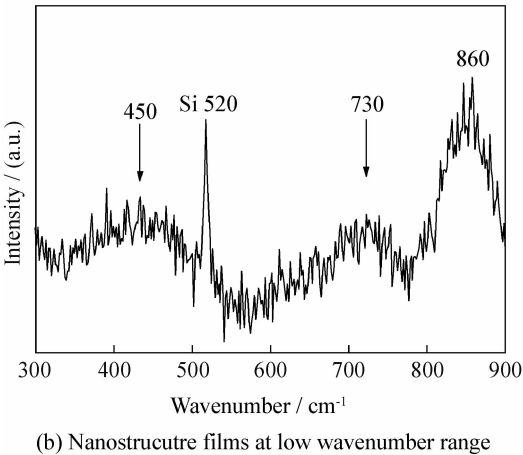
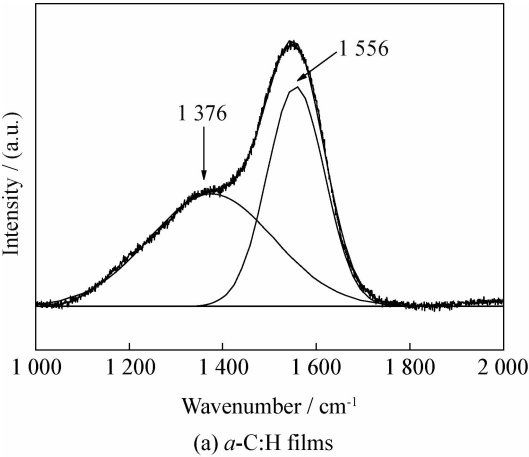


图 3 薄膜的拉曼图谱
Fig. 3 Raman spectra of the films

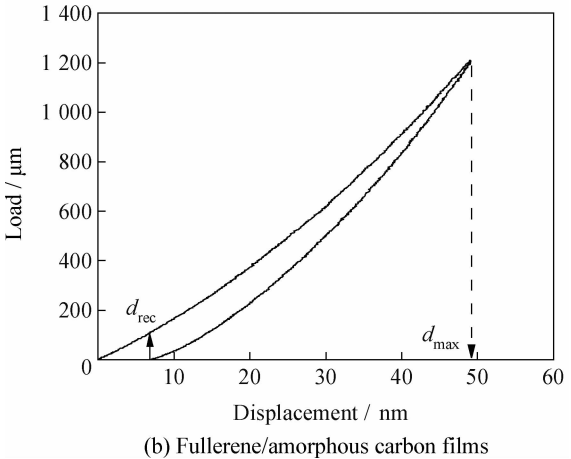
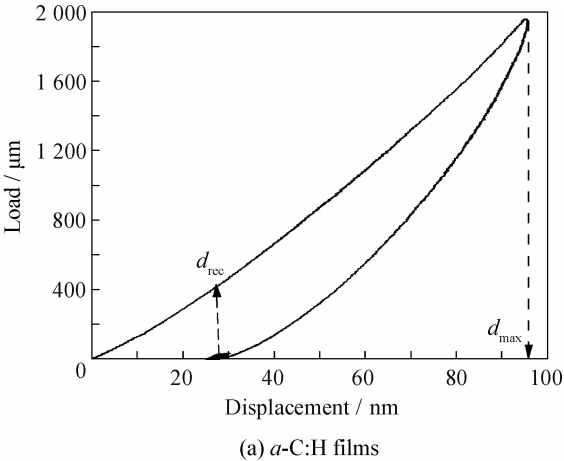


图 4 薄膜的纳米压入载荷一位移曲线
Fig. 4 Load-displacement curves of the films

而非晶类金刚石薄膜的弹性回复只有 71%,硬度和弹性模量也明显低于富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构类金刚石薄膜,分别为 11.8 GPa 和 88.9 GPa(图 4(a))。这说明在加载、卸载过程中只发生了很小的塑性变形。这可能是由于其弯曲的石墨片层在加载、卸载过程中能够很好地吸收和释放了能量。

2.3 薄膜的摩擦学性能

图 5 为所制备的薄膜的摩擦因数曲线。由图可知富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构类金刚石薄膜表现出非常低的摩擦因数,为 0.01;而非晶类金刚石薄膜的摩擦因数约为 0.05。同时富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构类金刚石薄膜的摩擦曲线非常平稳,跑合期也较短。

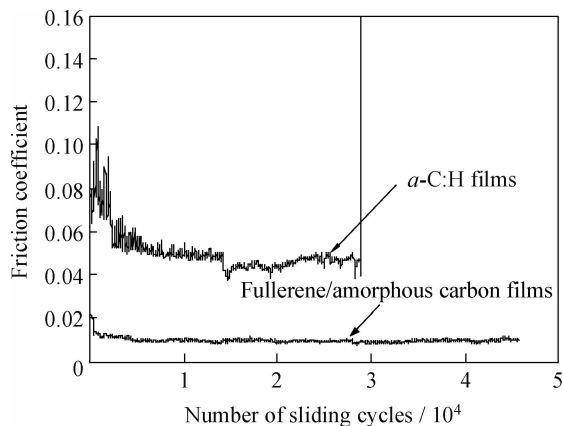


图 5 富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构类金刚石薄膜与非晶类金刚石薄膜的摩擦因数曲线

Fig. 5 Friction coefficient curves of the fullerene/amorphous carbon films and α -C:H films

图 6 是所制备的富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构类金刚石薄膜在摩擦后产生的磨屑高分辨显微形貌,结果表明在磨屑中亦稳定存在这种片层弯曲结构,而这种结构的存在使得薄膜的摩擦学性能显著提高,即富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构起到了优异的减摩作用。

由于薄膜具有类富勒烯结构,即薄膜微结构中存在大量的弯曲石墨片,这些弯曲的石墨片可以显著降低薄膜中悬键的能量^[16],增强了薄膜在大气环境下的稳定性,阻止了薄膜在摩擦过程中发生剧烈的氧化反应,从而达到了超润滑摩擦级别。Amaratunga^[17]研究发现弯曲片层结构富勒烯 MoS_2 薄膜可以在大气环境下实现极低的摩擦因数(0.001)。这些材料的特点是弱层间作用(范

德瓦尔斯力)使邻近的原子层之间易于剪切,同时在摩擦过程中低剪切作用使得薄膜表现出低的摩擦因数。进一步证实了弯曲的石墨片层结构有助于降低薄膜的摩擦因数,起到良好的减摩作用。试验结果表明片层纳米结构类金刚石薄膜比非晶类金刚石薄膜具有更为优异的摩擦学性能。

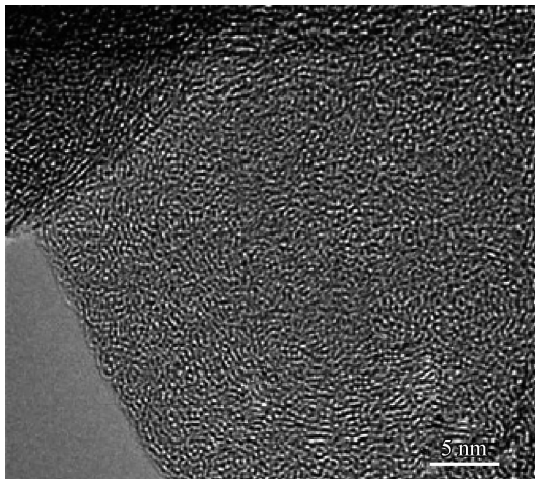


图 6 富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构类金刚石薄膜的磨屑形貌

Fig. 6 Wear debris morphology of the fullerene/amorphous carbon films

3 结 论

(1) 以环戊二烯(C_5H_6)为碳源,利用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)在 Si 单晶 $\langle n-100 \rangle$ 面上成功制备了富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构类金刚石薄膜。

(2) 类富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构薄膜具有较高的弹性回复,为 85%;硬度为 26.8 GPa,弹性模量为 170.9 GPa。大气环境下摩擦试验表明薄膜同时具有优异的摩擦学性能,其摩擦因数为 0.01。

(3) 类富勒烯纳米团簇/非晶复合纳米结构对薄膜力学和摩擦学性能的提高起到了良好的作用。

参考文献

- [1] Wang C, Yang S, Wang Q, et al. Super-low friction and super-elastic hydrogenated carbon films originated from a unique fullerene-like nanostructure [J]. Nanotechnology, 2008, 19 (22): 225709-12.
- [2] Teo E H T, Kulik J, Kauffmann Y, et al. Nanostructured carbon films with oriented graphitic planes [J]. Applied

- Physics Letters, 2011, 98(12): 123104-6.
- [3] Wang C, Diao D F, Fan X, et al. Graphene sheets embedded carbon film prepared by electron irradiation in electron cyclotron resonance plasma [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(23): 231909-12.
- [4] Liu X Q, Yang J, Hao J Y, et al. A near-frictionless and extremely elastic hydrogenated amorphous carbon film with self-assembled dual nanostructure [J]. Advanced Materials, 2012, 24(34): 4614-7.
- [5] Holloway B, Kraft O, Shuh D, et al. Interpretation of X-ray photoelectron spectra of elastic amorphous carbon nitride thin films [J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(22): 3290-2.
- [6] Wang Q, Wang C, Wang Z, et al. The correlation between pentatomic and heptatomic carbon rings and stress of hydrogenated amorphous carbon films prepared by dc-pulse plasma chemical vapor deposition [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(13): 131920-2.
- [7] Voevodin A, Jones J, Zabinski J, et al. Growth and structure of fullerene-like CN_x thin films produced by pulsed laser ablation of graphite in nitrogen [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(9): 4980-8.
- [8] Neidhardt J, Czigány Z, Brunell I, et al. Growth of fullerene-like carbon nitride thin solid films by reactive magnetron sputtering; role of low-energy ion irradiation in determining microstructure and mechanical properties [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(5): 3002-15.
- [9] Voevodin A, Jones J, Back T, et al. Comparative study of wear-resistant DLC and fullerene-like CN_x coatings produced by pulsed laser and filtered cathodic arc depositions [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 197(1): 116-125.
- [10] Hellgren N, Johansson M P, Hjärvarsson B, et al. Growth, structure, and mechanical properties of CN_xH_y films deposited by dc magnetron sputtering in $N_2/Ar/H_2$ discharges [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2000, 18(5): 2349-58.
- [11] Ferrari A, Rodil S, Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides [J]. Physical Review B, 2003, 67(15): 155306-9.
- [12] Roy D, Chhowalla M, Wang H, et al. Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 373(1): 52-56.
- [13] Blank V D, Buga S G, Dubitsky G A, et al. High-pressure polymerized phases of C_{60} [J]. Carbon, 1998, 36(4): 319-343.
- [14] Guo J, Liu G, Wang X, et al. High-pressure Raman spectroscopy of carbon onions and nanocapsules [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(5): 051920-2.
- [15] Blank V, Denisov V, Kirichenko A, et al. High pressure transformation of single-crystal graphite to form molecular carbon-onions [J]. Nanotechnology, 2007, 18(34): 345601-4.
- [16] Zhang Q L, O'Brien S, Heath J, et al. Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1986, 90(4): 525-528.
- [17] Chhowalla M, Amaratunga G A. Thin films of fullerene-like MoS_2 nanoparticles with ultra-low friction and wear [J]. Nature, 2000, 407(6801): 164-167.
-
- 作者地址: 甘肃省兰州市天水中路 18 号 730000
中国科学院兰州化学物理研究所
Tel: (0931) 4968 295 (张俊彦)
E-mail: zhangjunyan@licp.cas.cn

(责任编辑: 黄艳斐)