doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20201013001

# GLC/成分梯度 CNx 多层膜的微观结构和摩擦学性能

杨芳儿<sup>1</sup>,陆诗慧<sup>1</sup>,杨烁妍<sup>2</sup>,高蔓斌<sup>1</sup>,郑晓华<sup>1</sup>

(1.浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014; 2.万向钱潮股份有限公司 等速驱动轴厂质量部, 杭州 311200)

**摘** 要:类金刚石碳膜通常内应力大、结合力低,而多层膜结构可提高结合力。采用磁控溅射技术在Si基体上沉积不同 CNx 层厚度的 GLC/成分梯度 CNx 纳米多层膜。通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能 谱(XPS)、Raman 光谱仪、球盘式摩擦仪、纳米压痕仪等对多层膜的表面形貌、微观结构、力学以及摩擦性能进行分析。 结果表明:多层膜表面平整光滑,CNx 层厚度为 50 nm 的多层膜有明显的层状结构。多层膜中存在石墨相而 CNx 以微 晶或非晶存在。薄膜的 sp<sup>3</sup>键含量、结合力、硬度等均随 CNx 层厚度的增加先增加后减小。CNx 层厚度对多层膜的大气 环境摩擦因数影响很小,但显著降低其真空环境摩擦因数。多层膜的硬度为(15~17.6) GPa,大气中的磨损率为 (1.03~2.33)×10<sup>-16</sup> m<sup>3</sup>N<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>,真空中为(2.06~3.34)×10<sup>-16</sup> m<sup>3</sup>N<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>。CNx 层厚度为 20 nm 的多层膜综合性能最佳。 **关键词**:多层膜;梯度; CNx; GLC; 磁控溅射

中图分类号: TG174.44 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2020)06-0068-09

# Microstructure and Tribological Properties of Magnetron Sputtered Graphite-Like-Carbon/Composition-Gradient CNx Multilayer Films

YANG Fanger<sup>1</sup>, LU Shihui<sup>1</sup>, YANG Shuoyan<sup>2</sup>, GAO Manbin<sup>1</sup>, ZHENG Xiaohua<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Quality Department of Constant Velocity Drive Shaft Factory, Wanxiang Qianchao Co., Ltd., Hangzhou 311200, China)

**Abstract**: Diamond-like-carbon film usually presents high internal stress and poor adhesion, whereas the multilayer architecture helps to improve its adhesion. Graphite-like-carbon (GLC)/composition-gradient CNx nano-multilayer films with different thicknesses of CNx single layer were prepared on silicon substrates by magnetron sputtering technique. The surface morphologies, microstructure, mechanical properties and tribological properties of the films were analyzed by SEM, XRD, XPS, Raman spectroscopy, ball-on-disk tribotester and nano-indentation tester, respectively. As the result, the surface of the multilayer film is smooth and the multilayer film with CNx single layer thickness of 50 nm displays an obviously layered structure. Graphitic phase exists in multilayer film while the CNx layers are microcrystalline or amorphous. The content of sp<sup>3</sup> hybrid bonds, the adhesion and hardness of the film firstly increase and then decrease with the increase of CNx single layer thickness. The thickness of CNx single layer has little effect on the atmospheric friction coefficient of multilayer film, but it significantly reduces the friction coefficient in vacuum environment. The hardness of the multilayer film is  $(15 \sim 17.6)$  GPa, and the wear rate is  $(1.03 \sim 2.33) \times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  in air and  $(2.06 \sim 3.34) \times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  in vacuum. The multilayer film with CNx single layer thickness.

Keywords: multilayer film; gradient; CNx; GLC; magnetron sputtering

收稿日期: 2020-10-13; 修回日期: 2020-11-29

- Fund: Supported by Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY15E010007) and Zhejiang Provincial Key Research and Development Program (2019C01088)
- 引用格式:杨芳儿,陆诗慧,杨烁妍,等.GLC/成分梯度 CNx 多层膜的微观结构和摩擦学性能 [J].中国表面工程,2020,33(6):68-76. YANG F E, LU S H, YANG S Y, et al. Microstructure and tribological properties of magnetron sputtered graphite-like-carbon/composition-gradient CNx multilayer films [J]. China Surface Engineering, 2020, 33(6):68-76.

通信作者:郑晓华(1971—),男(汉),副教授,博士;研究方向:材料表面工程、电接触材料; E-mail: zhengxh@ zjut. edu. cn

基金项目:浙江省自然科学基金(LY15E010007);浙江省重点研发计划(2019C01088)

# 0 引 言

类金刚石碳(Diamond-like-carbon, DLC)薄 膜具有高耐磨、低摩擦因数、耐腐蚀、化学性质稳 定等性能优点<sup>[1-2]</sup>,因此有望在机械、光学、电气 电子、生物医药等工业领域提供广泛的应用<sup>[3-5]</sup>。 DLC薄膜的制备方法多样,主要有磁控溅射、等 离子体辅助化学气相沉积、离子注入、阴极过滤 弧等<sup>[6-9]</sup>。但是,这些方法所制备的 DLC 薄膜残 余应力高、基体结合力差,限制了 DLC 的实际 应用。

目前,改善DLC 膜与基体结合性能的途径 主要有掺杂元素法、引入中间层法和构建多层 膜体系等。对 DLC 薄膜掺杂金属或非金属元 素,如N、B、Zr、Ag、Si等,可以有效改善薄膜的 内应力<sup>[10-14]</sup>;在基体和 DLC 膜间形成梯度界 面层,能够提高结合力[15-17]。但是以上方法 往往以损害薄膜的硬度和摩擦学性能为代价。 构建多层膜体系的方法具有显著优点,不仅可 以保持薄膜的高硬度、高模量,还可以降低残 余应力,提高结合力。YU 等<sup>[18]</sup>使用磁控溅射 方法沉积了 MoS,/DLC 多层膜,相比于 MoS, 或 DLC 单层膜,摩擦试验证明只有 MoS,/DLC 多层膜能在潮湿空气中实现超润滑的效果。 LU 等<sup>[19]</sup>分别在 Ge 衬底上制备了具有 Ge 缓 冲层和梯度 Ge 掺杂层的多层 DLC 薄膜,与之 前制备的纯 DLC 薄膜相比,多层 DLC 薄膜的 临界载荷增加了 50%~100%,同时保证了较 好的硬度。

正是由于构建软硬交替的纳米多层膜体 系有助于改善薄膜内应力,同时保证高硬度、 高模量等优点,加之无定型氮化碳(a-CNx)表 现出的低摩擦因数、高硬度(12~35 GPa)、良 好的耐磨性和化学惰性<sup>[20-23]</sup>等特点,使得 CNx 薄膜配合其他薄膜材料构建多层膜的设 计能够发挥多层膜结构的优势和 CNx 薄膜的 巨大潜力。CHEN 等<sup>[24]</sup>设计了不同 a-CNx 厚 度的 TaN/a-CNx 多层膜,试验证明引入 a-CNx 可以提高多层膜的摩擦学性能。杨芳儿 等<sup>[25-26]</sup>等采用磁控溅射法将质软的 CNx 膜引 入 DLC 薄膜制备 DLC/CNx 多层膜,结果发现 CNx 薄膜的周期性插入显著降低了 DLC 薄膜 的内应力,同时,纳米多层膜的硬度和综合摩 擦学性能得到保障,甚至优于 DLC 薄膜。然 而,因为 DLC/CNx 多层膜的相界面处存在成 分突变,仍易产生明显的应力,致使层间结合 力的进一步提升变得困难。

考虑到磁控溅射法制备 C 膜和 CNx 膜的便 捷性,文中设计了一种新型结构 C/CNx 多层膜, 也即多层周期由类石墨碳膜(Graphite-Like-Carbon, GLC)和成分梯度 CNx 膜组成, CNx 膜的氮 含量从 0 逐渐增大至预定值(20.7%),这种结构 可使多层膜的相界面数量减半。通过研究不同 CNx 层厚度的 GLC/成分梯度 CNx 多层膜的微观 结构、力学性能和摩擦学性能,探索成分梯度设 计对多层膜体系的影响,为提升多层膜的界面结 合提供新思路,也为成分梯度结构在多层膜体系 中的应用建立基础,为服役在大气/真空中的零 部件的延寿设计提供参考。

### 1 材料与方法

#### 1.1 薄膜制备

采用直流磁控溅射技术于单晶硅片表面沉 积 GLC/成分梯度 CNx 纳米多层膜。沉积前首先 将硅基体在 10% HF 溶液中浸泡 20 min,再分别 用丙酮和酒精超声波清洗 20 min, 吹干后固定于 镀膜机(JGP-450)腔体内样品台上。将靶基距 设置为 70 mm, 真空室预抽气压至 2×10<sup>-3</sup> Pa, 然 后通入 Ar 气(流量 30 mL/min) 使真空室内气压 保持在 1.2 Pa。调节温度为 200 ℃,负偏压为 -100 V, 靶功率为 160 W。溅射纯度为 99.99% 的石墨靶沉积 GLC 膜层, 然后通入 N2 在混合气 氛中沉积 CNx 膜层, N2 流量从 0 线性过渡到 5 mL/min, CNx 膜层制备结束后立即关闭 N2 流 量,如此实现 GLC/成分梯度 CNx 纳米多层膜一 个周期的制备。每个周期保持 GLC 膜层的厚度 不变( $\delta_{CLC}$ =50 nm), CNx 层厚度变化( $\delta_{CNx}$ =10, 20, 30, 40, 50 nm), 膜层厚度通过各自的沉积 速率进行控制。具体沉积参数见表1。

### 1.2 表征方法

通过对薄膜进行 X 射线衍射(Thermo X'Pert Pro) 检测薄膜的物相组成, Cu 靶, 扫描速度 0.033°/s, 扫描范围 15°~85°。用 HITACHI-

表1 GLC/成分梯度 CNx 纳米多层膜沉积参数 Table 1 Process parameters of GLC/composition-gradient CNx multilayer films GLC thickness/nm CNx thickness/nm Cycle Power/W Pressure/Pa Bias voltage/V Temperature/℃ 10 8 20 7 50 30 6 160 1.2 -100200 40 5

5

S4800型场发射扫描电镜对多层膜的表面及横截 面形貌进行观察,并用电镜自带能谱仪分析元素 及含量。多层膜与基底间的结合力用 WS-2005 型涂层附着力划痕仪测定,加载速率100 N/min, 划痕速率4 mm/min.划痕长度为4 mm.以首次出 现明显的声发射信号所对应的载荷为薄膜的临 界载荷,取3次测量结果的平均值作为薄膜的结 合力。薄膜硬度及弹性模量用 TI-950 型纳米压 痕仪及连续刚度法测定,在薄膜的不同区域压 9~10个点,压入深度为 50~60 nm,统计结果并 取平均值。用 WTM-1E 球盘式摩擦试验机测试 薄膜在大气(相对湿度≈45%)和真空环境下的 摩擦学性能, 磨球为 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷球 (HRC 62, φ3 mm),在100g的法向载荷下测试10 min,相 对滑行速率为 0.105 m/s, 计算整个测试周期内 瞬时摩擦因数的平均值作为该薄膜的平均摩擦 因数。薄膜的磨损率运用 Dek-tak3 型台阶仪进 行磨损轮廓测量并计算得出。采用拉曼光谱仪 (LabRAM HR UV)检测薄膜内部分子振动方式,

50

所用激光波长为 632.81 nm,采集范围为 400~ 3000 cm<sup>-1</sup>,采集时长 90 s。运用 XPSPEAK41 软 件分析薄膜表面 C、N 等元素的 X 射线光电子能 谱(KRATOS AXIS ULTRA (DLD), XPS),得到薄 膜内部的结合键及键能,采谱前样品经过 30 s 时 长的 Ar<sup>+</sup>刻蚀处理,以清除表面部分吸附物。

### 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的微观结构

图1为纳米多层膜的表面和截面 SEM 形貌。 从表面形貌可以看出,多层膜溅射均匀,表面平 整,质量好;从截面形貌可见薄膜生长致密,  $\delta_{CNx}$ =50 nm 的样品具有明显的分层结构,且分层 主要位于 CNx/GLC 界面处(如图1 右侧虚线所 示),这可能是由于 CNx 层厚度较大时, CNx/ GLC 界面(也即多层周期之间的界面)两侧的成 分突变导致多层膜容易在该处发生分层,加上相 界面处原子混合区的相对宽度更小(相对于更大 的调制周期),从而显得分层结构相对清晰。



Fig. 1 SEM images of surface and cross section of GLC/composition-gradient CNx multilayer films

图 2 为 GLC/成分梯度 CNx 多层膜的 XRD 图谱。5 个样品在  $2\theta \approx 44.4^{\circ}$ 左右均出现了一个 尖锐的峰,经过 PDF 卡片对比,确定其为(002) 晶面的 2H 石墨。其他峰如 32.9°、47.6°、54.5°、 56.2°,均为 Si 的衍射峰。XRD 图谱中没有出现 CNx 的峰,推测其为微晶或非晶。



图 2 GLC/成分梯度 CNx 纳米多层膜的 XRD 图谱 Fig. 2 XRD patterns of GLC/composition-gradient CNx multilayer films

图 3 为 GLC/成分梯度 CNx 多层膜的 C 1 s 和 N1s电子结合能谱及拟合结果。将薄膜的C1s谱拟合成 4 个峰, 分别为 284.7、285.5、286.7 和 288.7 eV。查阅 XPS 数据库及文献资料<sup>[27-29]</sup>,确 定其位置的峰分别为 sp<sup>2</sup>C-C 键、sp<sup>2</sup>C-N 键、 sp<sup>3</sup>C-N 键及 C-O 键。将薄膜的 N1 s 结果拟合成 3个峰,分别为 398.7 eV 的 N-sp<sup>3</sup>C 键、400.2 eV 的 N-sp<sup>2</sup>C 键和 402.5 eV 的 N-O 键。其中 C-O 键和 N-O 键的存在归因于样品在空气中的暴露或 氧化。计算每个样品 C1s 谱中 sp<sup>3</sup>C-N 键峰的面 积比,可知 CNx 层厚度为 10、20、30、40 和 50 nm 时 sp<sup>3</sup>C-N杂化面积比分别为10.9%、16.4%、10.9%、 10.1%以及9.7%,说明 sp3C-N 杂化键的含量随着 CNx 层厚度的增加先增加后减少。而在 N 1 s 谱 中 N-sp<sup>3</sup>C 键的含量分别为 46.2%、51.9%、 50.2%、49.6%和48.8%,可见其变化趋势与C1s 谱一致。

图 4 为 CNx 层厚度为 10、20、30 和 40 nm 的 GLC/成分梯度 CNx 多层膜的 Raman 光谱。一般 地,碳基薄膜在 800~2000 cm<sup>-1</sup> 范围内有两个 峰,分别是 D 峰(~1350 cm<sup>-1</sup>)和 G 峰 (~1560 cm<sup>-1</sup>)<sup>[30-32]</sup>。其中 G 峰是由环和链中所 有 sp<sup>2</sup> 原子对的键的延伸和振动产生, D 峰是由



图 3 GLC/成分梯度 CNx 纳米多层膜的 C1s 和 N1s XPS 拟合结果

Fig. 3 Fitting results of XPS spectra (C1s, N1s) of GLC/composition-gradient CNx multilayer films



图 4 GLC/成分梯度 CNx 纳米多层膜的 Raman 图谱 Fig. 4 Raman spectra of GLC/composition-gradient CNx multilayer films

于缺陷和无序诱导产生。经过拟合处理,表2给出了试验样品的峰位置、强度比 I<sub>D</sub>/I<sub>c</sub> 以及半高宽,可见,CNx 层厚度为20 nm 时,多层膜的 D 峰和 G 峰的波数最小。

一般说来,D峰与G峰往波数增加的方向移动,即"蓝移",可归因于多层膜内压应力的变化,

Table 2 Fitting results of Raman spectra of GLC/ composition-gradient $CN_x$ multilayer films										
Film	D Peak		G F	I /I						
	Position/cm <sup>-1</sup>	FWHM/cm <sup>-1</sup>	Position/cm <sup>-1</sup>	FWHM/cm <sup>-1</sup>	$ I_{\rm D}/I_{\rm G}$					
$\delta_{\text{CN}x} = 10 \text{ nm}$	1365.1	356.6	1536. 2	197. 8	1. 47					
$\delta_{\text{CN}x} = 20 \text{ nm}$	1353.9	353.1	1535.7	197. 1	1.34					
$\delta_{\text{CN}x} = 30 \text{ nm}$	1365.7	351.5	1540.9	194. 9	1.53					
$\delta_{\text{CN}x} = 40 \text{ nm}$	1367.1	354.8	1540.0	192.6	1.66					

表 2 GLC/成分梯度  $CN_x$  纳米多层膜的 Raman 分析结果

且"蓝移"幅度越大,压应力越大<sup>[26,33]</sup>。对比表 中数据可知,随着 CNx 层厚度的增大,"蓝移"幅 度先减后增,也即多层膜中的压应力先降低后增 大。 $I_{\rm p}/I_{\rm c}$ 比值定性反应了 sp<sup>3</sup>杂化的含量<sup>[34]</sup>。 表 2 中结果显示: 随着 CNx 层厚度的增加,  $I_p/I_c$ 比值先减小后增大,说明 sp<sup>2</sup>杂化含量先减少后 增大,换言之 sp<sup>3</sup>杂化先增后减;与此同时,CNx 层厚度的增加,使得薄膜中碳团簇的尺寸增大。 而半高宽的改变反映了薄膜内各种键有序性的 变化。D 峰半高宽的减小表明环状 sp<sup>2</sup>C=C 键的 键长无序性和键角无序性变弱,即键有序度的增 加<sup>[26]</sup>。而G峰的半高宽减小表明薄膜中的石墨 成分有序化程度提高。在试验中,随着 CNx 层厚 度增加,D峰的半高宽先减后增,G峰的半高宽 逐渐减小。当 CNx 层厚度为 20 nm 时,两峰半高 宽的差值达到最小,价键畸形程度降低。CNx 层 厚度为 30 nm 和 40 nm 的样品 D 峰半高宽逐渐 增大,G峰半高宽减小,两峰半高宽差值变大,表 明薄膜的有序化程度降低[35]。

#### 2.2 薄膜的力学性能

图 5 为 GLC/成分梯度 CNx 纳米多层膜的划 痕测试结果,所得薄膜的结合力如图 6(a)所示。 可见,随着 CNx 层厚度的增加,GLC/成分梯度 CNx 多层膜的结合力呈先增大后减小的趋势。 其中, $\delta_{CNx}$ =20 nm 时达到 41.2 N,明显高于其他 多层膜。这主要是因为多层膜的结合力与薄膜 内部的残余应力相关,较高的残余应力会大大降 低多层膜的结合强度。此外,以软质层(GLC 层) 与硬质层(梯度 CNx 层)周期性交替沉积的多层 膜,由于软质层能通过适量的变形缓解硬质层中 的应力,从而降低层间界面应力集中的峰值应 力,有效阻止外力作用下微观裂纹的扩展;且恰 当厚度 CNx 层的存在,使 GLC 层和 CNx 层有更 好的力学相容性,并且能更好地过渡到下一周期 的开始,层间剥离的趋势大大减小。



图 5 GLC/成分梯度 CNx 纳米多层膜的划痕测试结果 Fig. 5 Scratching test results of GLC/composition-gradient CNx multilayer films



图 6 GLC/成分梯度 CNx 纳米多层膜的结合力、弹性 模量和硬度

Fig. 6 Adhesion, elastic modulus and hardness of GLC/ composition-gradient CN*x* multilayer films

图 6(b)为 CN*x* 层厚度变化对薄膜的硬度与 弹性模量的影响。从图中可见随着 CN*x* 层厚度 的增加,多层膜的硬度先增大后减小,变化幅度 较小,介于 15~17.6 GPa。 $\delta_{CNx}$ =20 nm 时硬度最 大(17.6 GPa),这与前文 XPS 和 Raman 的结果 相呼应, $\delta_{CNx}$ =20 nm 样品中 sp<sup>3</sup> 键含量最高,因 此有最大的硬度。N 的掺入导致了 C=N 键的形 成,这在一定程度上阻碍 sp<sup>3</sup>C-N 键的形成,降低 薄膜硬度。CN*x* 层厚度对弹性模量的影响与硬 度相似,变化幅度介于 155.8~176.3 GPa,其中  $\delta_{CNx}$ =20 nm 样品最大(176.3 GPa)。

#### 2.3 薄膜的摩擦学性能

图 7 所示为多层膜在大气和真空环境中磨 损测试后的磨痕形貌照片。可见, $\delta_{CNx} = 10$  nm、 20 nm 的多层膜在大气和真空中的磨痕存在细划 痕, $\delta_{CNx} = 30$  nm 的多层膜则划痕不明显,而 $\delta_{CNx} = 50$  nm 的多层膜磨痕边缘极不规则,膜层破裂脱 落的可能性大。对图 7 中白色方框位置进行 EDS 成分分析,结果见表 3。对比可知  $\delta_{CNx} = 10$ 、 20 和 30 nm 的多层膜样品经过陶瓷球的摩擦有 所磨损,但没有完全磨穿,可见这些多层膜的耐 磨性优异,而  $\delta_{CNx} = 50$  nm 的多层膜则已完全磨 穿。进一步的磨屑成分 EDS 分析结果表明,大气 环境下磨屑的化学组成以 Si、O、C 元素为主,而 真空环境下以 C、Si 元素为主。这说明,大气环 境下的磨屑主要来自于陶瓷球的磨损,而真空环 境下的磨屑属于陶瓷球和多层膜共同磨损后的 产物。

图 8 为大气和真空环境下多层膜的摩擦因数曲线, $\delta_{CNx}$  = 10、20、30 和 40 nm 的多层膜样品 在大气和真空下的摩擦曲线波动都较为平稳,说 明陶瓷球并未接触硅片基底,多层膜并未破损, 耐磨性较好;而 $\delta_{CNx}$  = 50 nm 样品的摩擦曲线波 动相对剧烈,这是由于后期陶瓷球直接穿破了薄 膜,接触了硅片基底,从侧面说明该样品的耐磨 性较差。



图 7 薄膜在大气(a-d)和真空环境下(e-h)的磨痕 SEM 形貌图

Fig. 7 Surface morphologies of films after wear tests in air (a-d) and in vacuum (e-h)

#### 表 3 大气和真空环境下磨痕的 C、N、O、Si 原子数分数

Table 3 C, N, O, Si atomic fraction of wear scars after friction tests in air and in vacuum

Film –	In air			In vacuum				
	x (C)	x (N)	x(0)	x (Si)	x (C)	x (N)	<i>x</i> (0)	x (Si)
$\delta_{\text{CN}x} = 10 \text{ nm}$	83.15	3.01	1.27	12. 57	75.42	2.74	0. 52	21.32
$\delta_{\text{CN}x} = 20 \text{ nm}$	82.89	3.09	1.73	12.29	76.67	2.87	0. 57	19.89
$\delta_{\text{CN}x} = 30 \text{ nm}$	69.14	3.31	0.94	26.61	68.13	3.29	0.65	27.93
$\delta_{\text{CN}x} = 50 \text{ nm}$	38.16	2.75	2.70	56.39	44. 24	3.22	1.27	51.27





图 9(a)为薄膜在大气和真空环境下的平均 摩擦因数。可见,随着 CNx 层厚度增大,大气中 的平均摩擦因数呈单调缓慢下降趋势(δ<sub>CNx</sub> = 50 nm 例外),而真空中的平均摩擦因数则先增 大后明显降低,并且 δ<sub>CNx</sub> = 10、20、30 和 40 nm 多 层膜样品在大气中的摩擦因数要低于真空中的 摩擦因数。一般地,摩擦副接触区表面均匀致密 的转移膜可以有效阻挡陶瓷球和薄膜之间的直 接接触,从而减少摩擦和磨损<sup>[36]</sup>。由于真空环 境中非晶碳膜的摩擦因数(可达 0.5)显著高于 大气环境(0.05~0.15)<sup>[37]</sup>,而真空环境中非晶 CNx 薄膜的摩擦因数(0.06~0.22)略低于大气 环境(0.12~0.25)<sup>[25]</sup>,因此,随着 CNx 层厚度增 大,也即 CNx 膜层的体积分数增加,多层膜在真 空环境中的摩擦学特性逐渐向非晶 CNx 薄膜靠 拢。这容易理解,因为随着 CNx 层厚度增大,在 相同磨损深度(比如跨越几个调制周期)的情况 下,磨球与 CNx 层的接触面积增大,因而 CNx 层 对多层膜的摩擦因数和磨损率的影响增加。由 于真空环境中 CNx 层的摩擦因数小于 GLC 层, 因此随着 δ<sub>CNx</sub> 增大,多层膜在真空环境中的摩擦 因数呈现下降趋势。另外,因为真空环境中可供 吸附的气体量很少,导致磨球表面的转移膜与多 层膜之间几乎不存在气体的润滑作用及界面阻 隔作用,使得摩擦副接触面两侧的原子作用力增 强,剪切阻力增大,因而多层膜在真空中的摩擦 因数相对较高。在大气环境中,由于气体及水汽 吸附在薄膜上,在摩擦副接触区表面形成转移层 和润滑层<sup>[38]</sup>,使得非晶碳膜表现出优异的减摩性 能,因而此时多层膜的摩擦因数比真空环境中的





74

要低。另外,随着 CNx 层厚度的增大,多层膜中 sp<sup>2</sup>C 键含量的增加降低了薄膜的硬度,导致薄膜 的剪切强度降低,对薄膜摩擦因数的降低有一定 贡献。 $\delta_{CNx}$ =50 nm 多层膜的摩擦因数反常升高, 其主要原因是薄膜被磨穿后陶瓷球与硅片发生 直接接触,摩擦因数升高。

此外,与大气环境中相比,薄膜在真空环境中的瞬时摩擦因数都呈现逐渐升高趋势,推测其 原因可能与 CNx 层在摩擦磨损过程中受挤压应 力、摩擦热、剪切力等因素的共同作用下发生键 断裂产生的氮原子散失有关。

图 9(b) 为薄膜在大气和真空环境中的磨损 率。多层膜在大气中的磨损率低于真空中,  $\delta_{CN_x} = 10 \text{ nm} 和 \delta_{CN_x} = 20 \text{ nm} 的样品尤其明显,可$ 能与石墨相在大气中表现出更好的润滑性能相 关。随着 CNx 层厚度的增加,多层膜的磨损率 呈先减小后增加的趋势。磨损率的变化与纳米 多层膜的结构密切相关,梯度 CNx 层的硬度、弹 性模量比 GLC 层要高得多,但 GLC 层在大气中 的减摩性能更好。薄膜硬度的提高和摩擦因数 的降低,  $( \phi \delta_{CN_s} = 20 \text{ nm}$  样品在大气中表现出最 低磨损率。多层膜在真空中的磨损率高于大气 环境,且随着 CNx 层厚度增大差距缩小,其主要 原因是真空环境中 GLC 层摩擦因数高、所受剪 切力大,磨损率比 CNx 层要高得多,且多层膜中 GLC 层的体积分数随着 CNx 层厚度增大而 降低。

## 3 结 论

多层膜中 GLC 层以 2H-石墨的形式存在, 而 CNx 层以微晶或非晶形式存在。随着 CNx 层厚度的增加,多层膜中 sp<sup>3</sup> 键含量先增加后减 少,结合力、硬度和弹性模量呈同等变化趋势, 而薄膜在大气、真空环境中的磨损率均先降低 后升高。CNx 层厚度小于 40 nm 时,多层膜在 大气环境中的摩擦因数和磨损率均低于真空环 境。CNx 层厚度为 20 nm 时多层膜具有优异的 力学性能,其结合力最佳(41.2 N),硬度为 17.6 GPa,大气中的摩擦因数为 0.215,磨损率 为 1.03×10<sup>-16</sup> m<sup>3</sup>N<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>。

#### 参考文献

[1] VETTER J. 60 years of DLC coatings: Historical highlights

and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 257: 213-240.

- [2] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002, 37(4-6): 129-281.
- [3] CUI M J, REN S M, FAN X Q, et al. Influence of modulation ratio on the tribological and electrochemical behaviors of multilayer DLC coatings [J]. Journal of Mechanical Engineering (China), 2018, 54(6): 25-31.
- [4] ONODERA S, FUJII S, MOLIGUCHI H, et al. Antibacterial property of F doped DLC film with plasma treatment [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 107: 107835-107842.
- [5] CINALI M B, COSKUN O D. Improved infrared emissivity of diamond-like carbon sandwich structure with titanium nitride metallic interlayer [J]. Solar Energy, 2020, 204: 644-653.
- ZHOU Y F, LI L L, SHAO W, et al. Mechanical and tribological behaviors of Ti-DLC films deposited on 304 stainless steel: Exploration with Ti doping from micro to macro [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 107: 107870 107877.
- TRIROJ N, SAENESAK R, PORNTHEERAPHAT S, et al. Diamond-like carbon thin film electrodes for microfluidic bioelectrochemical sensing platforms [J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(5): 3650-3657.
- [8] AWAJA F, WONG T T, PUTZER D, et al. Molecular descriptions of functionalised multi layered diamond like/amorphous carbon coatings [J]. Materials Today Communications, 2019, 19: 433-440.
- [9] LUX H, EDLING M, LUCCI M, et al. The role of substrate temperature and magnetic filtering for DLC by cathodic arc evaporation [J]. Coatings, 2019, 9(5): 345-360.
- [10] SALVARO D B, GIACOMELLI R O, BINDER R, et al. Assessment of a multifunctional tribological coating (nitride + DLC) deposited on grey cast iron in a mixed lubrication regime [J]. Wear, 2017, 376-377: 803-812.
- [11] REN Z C, QIN H F, DONG Y L, et al. A boron-doped diamond like carbon coating with high hardness and low friction coefficient [J]. Wear, 2019, 436-437: 203031-203039.
- [12] VITU T, ESCUDEIRO A, POLAR T, et al. Sliding properties of Zr-DLC coatings: The effect of tribolayer formation
  [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258: 734-745.
- [13] ZHAO Z Y, YU X, ZHANG Z Q, et al. Attempting Agdoped diamond-like carbon film to improve seal performance of hydraulic servo-actuator [J]. Materials, 2020, 13(11): 2618-2632.
- [14] YU W J, WANG J J, HUANG W J, et al. Improving high temperature tribological performances of Si doped diamondlike carbon by using W interlayer [J]. Tribology International, 2020, 146: 106241-106247.
- [15] 饶倩, 张腾飞, 李雪源, 等. SiC/DLC 过渡层对类金刚石 薄膜力学性能的影响[J]. 材料保护, 2014, 47(S1): 118-121.

RAO Q, ZHANG T F, LI X Y, et al. Influence of SiC/DLC

interlayer on the mechanical properties of DLC films [J]. Materials Protection, 2014, 47(S1): 118-121 (in Chinese).

- [16] CAO H S, Qi F G, OUYANG X P, et al. Effect of Ti transition layer thickness on the structure, mechanical and adhesion properties of Ti-DLC coatings on aluminum alloys [J]. Materials (Basel), 2018, 11(9): 1742-1755.
- [17] 周永, 孔翠翠, 李晓伟, 等. Ti/Al 过渡层对共掺杂类金刚石 薄膜性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 268-275. ZHOU Y, KONG C C, LI X W, et al. Effect of Ti/Al transition layer on properties of co-doped diamond-like carbon films [J]. Surface Technology, 2019, 48(1): 268-275 (in Chinese).
- [18] YU G M, GONG Z B, JIANG B Z, et al. Superlubricity for hydrogenated diamond like carbon induced by thin MoS2 and DLC layer in moist air [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 102: 107668-107676.
- [19] LU Y M, HUANG G J, GUO Y L, et al. Diamond-like carbon film with gradient germanium-doped buffer layer by pulsed laser deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 337: 290-295.
- BAKOGLIDIS K D, NEDELCU I, IVANOV I G, et al. Roll-[20] ing performance of carbon nitride-coated bearing components in different lubrication regimes [J]. Tribology International, 2017, 114: 141-151.
- [21] LIU D G, ZHENG L, LIU J Q, et al. Structure and lubricated tribological behavior of silicon incorporated carbon nitride composite films deposited by magnetron sputtering[J]. Diamond and Related Materials, 2018, 82: 115-123.
- [22] 陈占领. 直流偏压辅助脉冲激光沉积 CNx 薄膜的组织结 构和性能[D]. 杭州:浙江工业大学, 2013. CHEN Z L. Microstructure and properties of CNx films deposited by DC bias enhanced PLD technique [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [23] LIU D G, MA H R, LI H, et al. Structure, phase transformation and corrosion resistance of CrAlN/CN composite multilayer films in NaCl aqueous solution [J]. Ceramics International, 2019, 45(18): 24446-24452.
- [24] CHEN R, TU J P, LIU D G, et al. Structural and mechanical properties of TaN/a-CNx multilayer films [ J ]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(8-9); 2242-2248.
- [25] 杨芳儿,常新新,林玲玲,等. CNx 层厚度对 DLC/CNx 多层膜结构和力学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 66-74. YANG F E, CHANG X X, LIN L L, et al. Effects of single layer thickness of CNx on microstructure and mechanical properties of DLC/CNx multilayer films [J]. China Surface
- Engineering, 2018, 31(2): 66-74 (in Chinese). [26] 杨芳儿, 龚润泽, 王贡启, 等. DLC 层厚度对 CNx/DLC
  - 多层膜结构及摩擦学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 62-71.YANG FE, GONG RZ, WANG GQ, et al. Effects of diamond-like carbon ( DLC ) layer thickness on microstructure

and tribological properties of magnetron sputtered CNx/DLC multilayer films[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(1), 62-71 (in Chinese).

- [27] HELLGREN N, HASSCH R T, SCHIMIDT S, et al. Interpretation of X-ray photoelectron spectra of carbon-nitride thin films: New insights from in situ XPS [J]. Carbon, 2016,  $108 \cdot 242 - 252$
- [28] ZHENG W T, GUO J H, SAKAMOTO Y, et al. Chemical bonding in carbon nitride films studied by X-ray spectroscopies [J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(9): 1897-1900.
- SADEK A Z, KRACICA M, MOAFI A, et al. The micro-[29] structure and properties of energetically deposited carbon nitride films [J]. Diamond and Related Materials, 2014, 45: 58-63.
- [30] CASIRAGHI C, PIAZZA F, FERRARI A C, et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy [J]. Diamond and Related Materials, 2005, 14(3-7), 1098-1102.
- PETROV P, DIMIREOV D B, PAPADIMITRIOU D, et al. [31] Raman and X-ray photoelectron spectroscopy study of carbon nitride thin films [J]. Applied Surface Science, 1999, 151  $(3) \cdot 233 - 238$
- [32] LI A, LI X, WANG Y, et al. Investigation of mechanical and tribological properties of super-thick DLC films with different modulation ratios prepared by PECVD [J]. Materials Research Express, 2019, 6(8): 86433-86446.
- [33] SHIN J K, LEE C S, LEE K R, et al. Effect of residual stress on the Raman-spectrum analysis of tetrahedral amorphous carbon films  $[\,J\,]$  . Applied Physics Letters, 2001, 78 (5): 631-633.
- FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman [34] spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095-14107.
- WANG X C, LI Z Q, WU P, et al. Structural and mechani-[35] cal properties of facing-target sputtered amorphous CNx films [J]. Diamond & Related Material, 2006, 15(10): 1732-1737.
- [36] SCHARF T W, SINGER I L. Role of the transfer film on the friction and wear of metal carbide reinforced amorphous carbon coatings during run-in [J]. Tribology Letter, 2009, 36 (1): 43-53.
- [37] YANG F E, LU Y, Zhang R, et al. Microstructure and tribological properties of WSx/a-C multilayer films with various layer thickness ratios in different environments [J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 309(1): 187-194.
- [38] 周飞, 王谦之, 付永强, 等. 纳米复合薄膜水润滑摩擦学 性能的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 34-44. ZHOU F, WANG Q Z, FU Y Q, et al. Progress in tribological properties of nano-composite films in water lubrication [J]. Surface Technology, 2020, 49(6): 34-44 (in Chinese).