第 49 卷第 10 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 10
2021 年 10 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　October，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20210220

类金刚石/对称 N-梯度 CN_x 多层膜的制备及摩擦性能

杨芳儿[1]，高蔓斌[1]，张　继[2]，郑晓华[1]

(1. 浙江工业大学材料科学与工程学院，杭州 310014；2. 浙江加州国际纳米技术研究院，杭州 310058)

摘　要：采用直流磁控溅射技术在 Si 基底上制备了不同 CN_x 层厚度的类金刚石(DLC)/N-梯度 CN_x 纳米多层膜(N 含量梯度呈对称的倒“U”形)。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、原子力显微镜、Raman 光谱仪、X 射线光电子能谱仪、划痕仪、球盘式摩擦磨损试验机等对多层膜的微观结构、力学性能以及真空和大气中的摩擦学特性等进行了表征。结果表明：多层膜表面平整光滑，均为非晶结构。随着对称 N-梯度 CN_x 层厚度的增加，多层膜的表面粗糙度增大，硬度、弹性模量和膜基结合力逐渐降低，磨损率增加。多层膜在真空中的耐磨性比大气中的好。N-梯度 CN_x 层厚度小于 30 nm 的多层膜的硬度可达 21.9~23.1 GPa，膜基结合力为 54.2~54.3 N；在大气中的摩擦因数约为 0.19，磨损率为$(0.98\sim1.16)\times10^{-16}$ $m^3/(N\cdot m)$，在真空中的摩擦因数约为 0.18，磨损率为$(0.83\sim0.88)\times10^{-16}$ $m^3/(N\cdot m)$。

关键词：类金刚石；氮化碳；多层膜；梯度；磁控溅射
中图分类号：TG115.58　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2154–10
网络出版时间：2021–09–03



Preparation and Tribological Properties of Diamond-Like-Carbon/CN_x Multilayer Films With Symmetrical Nitrogen-Content Gradient

YANG Fanger[1], *GAO Manbin*[1], *ZHANG Ji*[2], *ZHENG Xiaohua*[1]
(1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2. Zhejiang–California International Nanosystems Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Diamond-like-carbon (DLC)/N-gradient CN_x nano-multilayer films with different thicknesses of nitrogen-content gradient CN_x layers were prepared on silicon substrate *via* direct-current magnetron sputtering, in which the nitrogen-content gradient appears in an inverted “U” shape. The microstructure, surface morphology, mechanical and tribological properties in vacuum and air were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, scratch testing and ball-on-disk wear tests. The results show that the surface of the multilayer films is smooth and all of them are amorphous. The hardness, elastic modulus, and adhesion of the multilayer films gradually decrease, and the surface roughness and wear rate increase with the increase of N-content gradient CN_x layer thickness. The wear resistance of the multilayer films is better in vacuum rather than in air. The multilayer film with a CN_x layer thickness of less than 30 nm exhibits a hardness in the range of 21.9–23.1 GPa, an interface adhesion in the range of 54.2–54.3 N, a friction coefficient of approximately 0.19 in air and 0.18 in vacuum, and a wear rate in the range of $(0.98–1.16)\times10^{-16}$ $m^3/(N\cdot m)$ in air and $(0.83–0.88)\times10^{-16}$ $m^3/(N\cdot m)$ in vacuum.

Keywords: diamond-like-carbon; carbon nitride; multilayer film; gradient; magnetron sputtering

类金刚石(DLC)薄膜是一种具有接近于金刚石特性的非晶态碳膜[1–3]，具有高硬度、耐腐蚀、化学惰性和优异的摩擦学特性，作为保护涂层被广泛应用于各种机械零部件[4–6]。然而，随着对 DLC 薄膜的深入研究，发现高硬度的 DLC 薄膜往往存在较高的内应力，膜–基结合力差，极易脱落[7]，且随着薄

收稿日期：2021–04–01。　修订日期：2021–06–13。
基金项目：浙江省重点研发计划(2019C01088)。
第一作者：杨芳儿(1962—)，女，教授级高工。
通信作者：郑晓华(1971—)，男，博士，副教授。

Received date: 2021–04–01.　**Revised date:** 2021–06–13.
First author: YANG Fanger (1962–), female, Professor.
E-mail: yfe1230@163.com
Correspondent author: ZHENG Xiaohua (1971–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: zhengxh@zjut.edu.cn

膜厚度的增加，内应力也不断的增大[8]，从而严重影响了其实际应用。运用元素掺杂、热处理、形成多层结构等多种手段可以显著改善 DLC 薄膜的应力。研究发现，通过对 DLC 薄膜掺入金属元素(如 Ag[9]、Ti[10]、W[11]、Nb[12]、Ni[13]、Al[14]等)和非金属元素(如 H[15]、N[16]、F[17]等)能够改变薄膜的微观结构，降低内应力、提高膜–基结合力。然而，元素掺杂技术在降低内应力的同时也会降低 DLC 薄膜的硬度，从而导致其摩擦学性能下降。多层膜结构的设计可以改善这种问题，通过均匀地插入中间层，能够有效地减缓应力集中和裂纹延伸[18]，使得薄膜在释放内应力的同时还具有高硬度、高弹性。郑晓华等[19]采用磁控溅射技术制备了调制周期固定，不同调制比的 DLC/WS_x 纳米多层膜，与 DLC 和 WS_x 相比，多层膜的内应力显著降低，具有更高的结合力，且硬度远高于 WS_x 单层膜。Xu 等[20]在 Ti64 合金基底上沉积了由软 DLC 层和硬 DLC 层组成的 DLC 多层膜，结果表明多层膜内部的残余应力大幅度降低，且具有优异的摩擦性能。

自 Liu 等[21]预测了 β-C_3N_4 具有超过金刚石的硬度后，科研人员开始关注 CN_x 薄膜，并对其进行深入研究[22]。氮化碳(CN_x)薄膜也具有其优异的摩擦性能、耐腐蚀性、热稳定性和高硬度等特性[23]，有望取代 DLC 薄膜成为一种新型超硬薄膜材料。然而目前所制备的 CN_x 薄膜均为非晶态结构，很难获得晶态 CN_x 薄膜，只有少数研究人员成功制备出了微量的晶态 β-C_3N_4 镶嵌于非晶基体中[24]。现阶段，对 CN_x 薄膜的研究主要集中于纳米多层膜体系。Wang 等[25]制备了 TiAlN/CN_x 多层膜和 TiAlN 单层膜，发现 TiAlN/CN_x 多层膜的硬度有所提高，且摩擦因数低于 TiAlN 单层膜。Yang 等[26]在 Si 基底上制备了 DLC/CN_x 多层膜，发现多层膜结构的设计不仅提高了薄膜的硬度，而且还降低了薄膜的内应力和摩擦因数，表现出优异的综合性能。

多层膜结构固有的界面效应限制了膜层之间结合力的提升。为了探索突破这一局限性的新途径，本工作采用 N 含量呈倒“U”形对称分布的 CN_x 层 CN_x 多层膜，并设计了不同的 N-梯度 CN_x 层厚度，代替 N 含量固定的普通 CN_x 层来构建 DLC/N-梯度 CN_x 多层膜，并设计了不同的 N-梯度 CN_x 层厚度，通过分析多层膜的微观结构、力学性能和摩擦学性能，为提高多层膜的膜–基结合力提供新途径，也为丰富 DLC/CN_x 多层膜体系提供实验数据。

1　实验

1.1　薄膜制备

采用直流磁控溅射法在单晶硅(100)基底(浙江立晶硅材料有限公司，双面抛光、粗糙度≤0.2 mm)上制备了 DLC/N-梯度 CN_x 纳米多层膜。先将硅基底浸泡在 10% (体积分数) HF 溶液中 20 min，再用丙酮和酒精超声清洗 20 min，干燥后将其固定到沉积室样品台上。设置靶材与基底的距离为 70 mm，并将真空室抽至 1×10^{-3} Pa。随后，通入高纯氩气(流量 25 cm^3/min)并维持气压为 0.6 Pa，待样品台升温至 200 ℃并恒温后，施加恒定的负偏压(–100 V)；通过溅射石墨靶[北京晶迈中科材料技术有限公司，纯度 99.99% (质量分数)，直径 60 mm、厚度 3 mm、靶功率 160 W]在 Si 基底上沉积 DLC 层；然后向沉积室内注入高纯氮气，流量从 0 cm^3/min 线性增加到 5 cm^3/min 而后又线性下降至 0 cm^3/min，整个过程中保持沉积室内气压稳定在 0.6 Pa，由此在 Ar 和 N_2 混合气氛下于 DLC 层表面沉积对称 N-梯度 CN_x 层，得到 DLC/N-梯度 CN_x 多层膜的第 1 个周期。如此重复多次，直到获得所设计的多层膜厚度。实验设计的调制周期如下：DLC 层的厚度保持不变(δ_{DLC}=50 nm)，而 N-梯度 CN_x 层的厚度 δ_{CN_x} 有 10、20、30、40、50 nm，共 5 组。实验过程中 DLC 层的沉积速率约为(3.50±0.06) nm/min，N-梯度 CN_x 层的沉积时间通过多次试验来确定，具体沉积参数和多层结构如表 1 所示。同时，在相同条件下沉积了纯 DLC 膜和纯 CN_x 膜作为对比组，其中，纯 CN_x 膜在氮气/氩气混合气氛中(流量分别为 5 cm^3/min 和 25 cm^3/min)进

表 1　类金刚石(DLC)/N-梯度 CN_x 多层膜的多层结构与制备参数

Table 1　Multilayer architecture and preparation parameters of the diamond-like-carbon (DLC)/N-gradient CN_x multilayer films

δ_{CN_x} / nm	δ_{DLC}/nm	Cycle	Total thickness/nm	Power/W	Pressure/Pa	Bias voltage/V	Temperature/℃
10		8	480				
20		7	490				
30	50	6	480	160	0.6	–100	200
40		5	450				
50		5	500				

δ_{CN_x} is CN_x layer thickness and δ_{DLC} is DLC thickness in a multilayer period.

行沉积，用 X 射线光电子能谱仪(XPS)测得其 N 含量为 20% (摩尔分数)。

1.2 表征方法

采用荷兰 PNAlytical 公司 Thermo X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)对多层膜的物相进行表征：Cu 靶 K_α 射线，扫描速率为 0.033 (°)/s，扫描范围为 10°~65°。利用德国蔡司公司 ΣIGMA HV-01-043 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和附带的能谱仪(EDS)分析多层膜的表面、截面形貌和化学成分。使用德国 Bruker 公司 Dimension 型原子力显微镜(AFM)分析多层膜的三维形貌和粗糙度。采用英国 Renishaw 的 inVia 型 Raman 光谱仪采集薄膜的 Raman 光谱，激光波长 325 nm，采集范围为 400～3 000 cm^{-1}，采集时间为 90 s。通过日本岛津-KRATOS 公司 AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对薄膜表面的 C、N 等元素进行键合状态分析，以单色 Al K_α 射线(1 486.6 eV)为激发源，通能为 20 eV，步长为 0.1 eV，测量之前使用 Ar^+(能量为 3.0 keV)刻蚀薄膜 30 s 以去除表面污染物。进一步对 δ_{CN_x}=20 nm 的多层膜进行深度剖面刻蚀，过程如下：每刻蚀 120 s 采集一套光谱，一共进行 6 次，用于分析多层膜的 N 含量分布。使用兰州中科凯华公司划痕试验机(WS-2005)测量多层膜和基底之间的结合力，加载速率 60 N/min，划痕长度 4 mm，最大载荷 60 N。使用美国 Hysitron 公司 TI-950 型纳米压痕仪(标准 Berkovich 压头和 Oliver-Pharr 模型)在 10 个随机位置测量多层膜的硬度和弹性模量，压入深度约为 120 nm，最大载荷约为 4 mN，统计结果并取平均值。采用兰州中科凯华公司 WTM-1E 型球盘摩擦试验机对薄膜在大气(相对湿度≈45%)和真空(≈10 Pa)中的摩擦学特性进行测试，以 Si_3N_4 陶瓷球(HRC 62，ϕ 3 mm)为对偶球，法向载荷为 0.98 N，摩擦圆半径为 3 mm，滑动速率为 0.105 m/s，测试时间为 10 min，取测试时间内瞬时摩擦因数的平均值作为该薄膜的平均摩擦因数。使用美国 Veeco 公司 Dektak 150 型触针轮廓仪测量磨痕的横截面轮廓(5~7 处)，计算出磨损面积及其平均值，然后沿摩擦圆积分得到磨损体积，最后用磨损体积、法向载荷和滑动距离计算出薄膜的磨损率。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的微观结构

图 1 为 DLC/N-梯度 CN_x 多层膜的表面和横截面微观形貌照片。如图 1a~图 1e 所示，多层膜表面均匀溅射，未观察到明显的大颗粒团簇，这是磁控溅射技术所制备薄膜的典型特征形貌。如图 1f~图 1j 中薄膜的横截面形态所示，薄膜生长致密、表面平坦。由于 N-梯度 CN_x 层设计从成分上消除了无梯度 DLC/CN_x 多层膜[26]中 DLC 层和 CN_x 层之间的相界面，因此难以在样品横截面中观察到典型的分层构造。另外，SEM 横截面形貌中测得的薄膜总厚度与设计值基本一致。

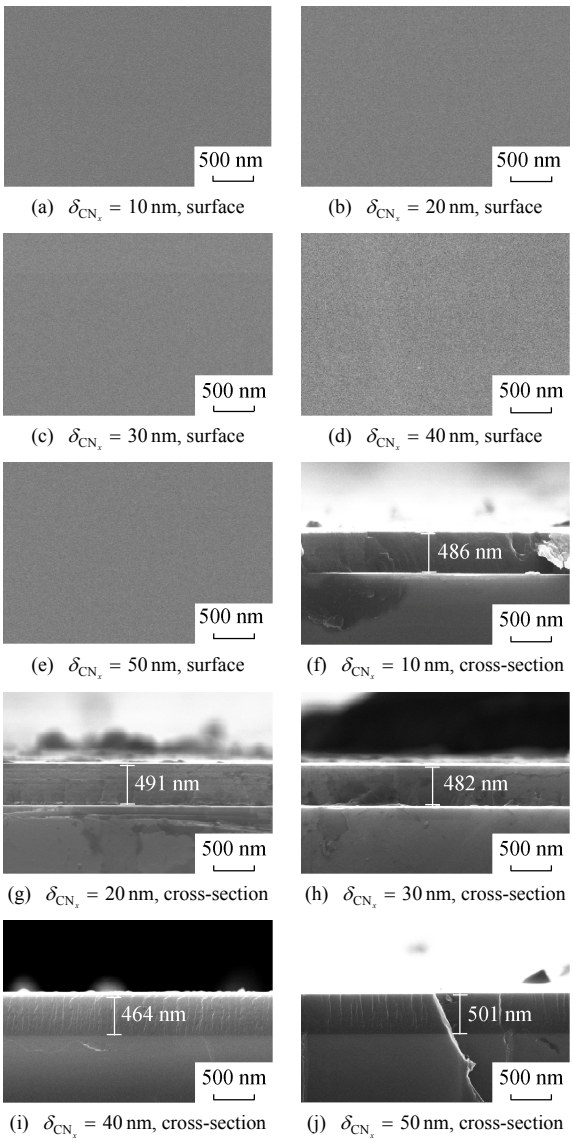
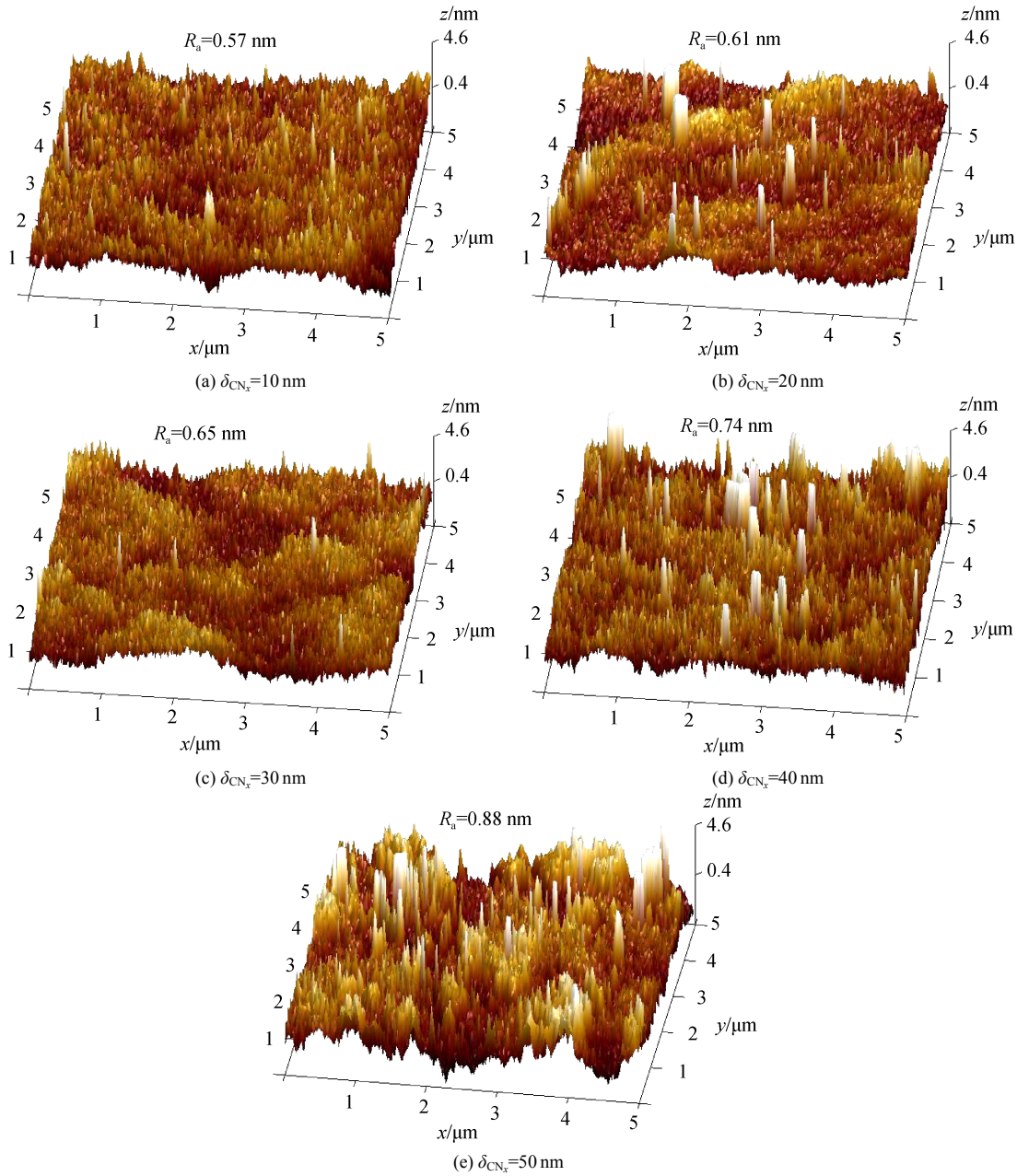


图 1 不同 CN_x 厚度的 DLC/N-梯度 CN_x 多层膜的表面和截面的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of the surface and cross-section of the DLC/N-gradient CN_x multilayer film with different CN_x thicknesses

图 2 为多层膜的 AFM 表面三维形貌。由图 2 可见，δ_{CN_x}=10 nm 的多层膜表面较为平整、光滑，而随着 δ_{CN_x} 厚度的增加，多层膜表面的岛状结构愈加



R_a is average roughness.

图 2　多层膜的 AFM 三维形貌

Fig. 2　Three-dimensional AFM morphology of the films

明显，局部突起相对更大、更高，特别是 δ_{CN_x}=50 nm 的多层膜，这将降低薄膜表面均匀性，从而导致较大的粗糙度。用 Nanoscope Analysis 软件对整个形貌的粗糙度 R_a 值进行计算，发现随着 δ_{CN_x} 厚度的增加，多层膜的表面粗糙度呈上升趋势。

图 3 为 DLC/N-梯度 CN_x 多层膜的 XRD 谱。由图 3 可见，在 32.9°、47.6°、54.5°、56.2°和 61.7°处观察到的峰与 Si 基底的衍射峰相对应。此外，在 XRD 谱中没有观察到与 C_3N_4、金刚石和石墨等晶相对应的峰，表明薄膜中的 DLC 层和 N-梯度 CN_x 层都是非晶结构。

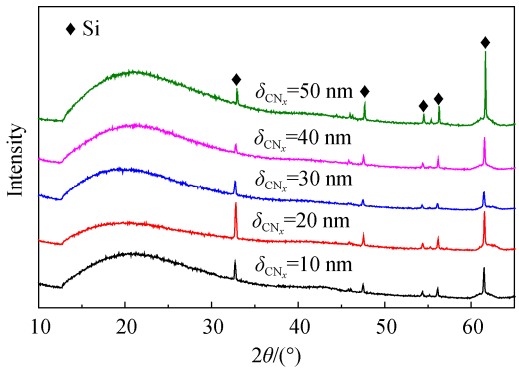
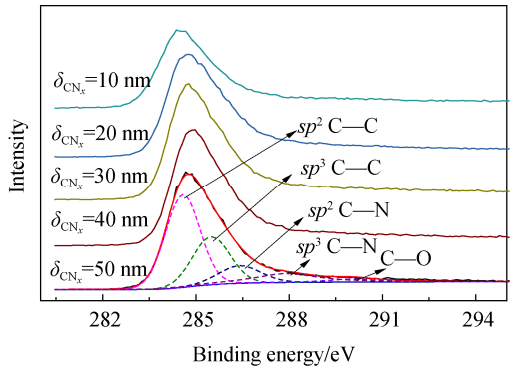


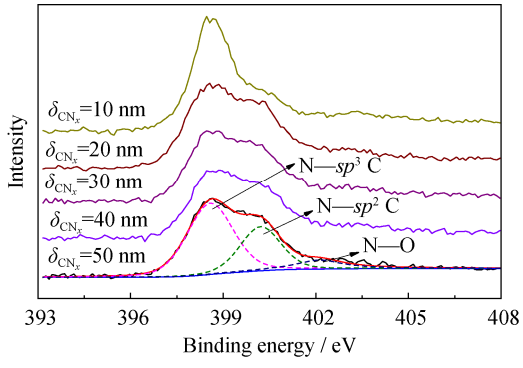
图 3　DLC/N-梯度 CN_x 多层膜的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of the DLC/N-gradient CN_x multilayer films

图 4 为 DLC/N-梯度 CN_x 多层膜 C 1*s* 和 N 1*s* XPS 光谱及拟合结果。基于 XPS 数据库和文献[27–29]，C 1*s* 光谱被分解成 5 个峰，中心分别为(284.6±0.1)、(285.4±0.1)、(286.4±0.1)、(287.9±0.1) eV 和 290.1±0.2 eV，分别对应于 sp^2C—C、sp^3C—C、sp^2C—N、sp^3C—N 和 C—O 键。此外，N 1*s* 谱被分解成 3 个峰，中心分别为(398.7±0.1) eV (N—sp^3C 键)、(400.2±0.1) eV (N—sp^2C 键)和(402.1±0.2) eV (N—O 键)。C—O 键和 N—O 键的存在主要是由于薄膜暴露在大气中吸附了氧分子。计算了各峰所占的面积百分比，结果如图 5 所示。多层膜的 C 1*s* 谱中 sp^3 杂化键(sp^3C—C 和 sp^3C—N)的含量随 δ_{CN_x} 的增加而减少。C 1*s* 光谱中(sp^2C—N+sp^3C—N)键的含量反映了薄膜中 N 含量的变化，随着 δ_{CN_x} 的增加，多层膜的(sp^2C—N+sp^3C—N)键含量降低，表明多层膜表层的 N 含量逐渐降低，δ_{CN_x}=10 nm 的多层膜比其它多层膜的 N 含量要高得多。N 1*s* 谱表明，N-梯度 CN_x 层中的 N—sp^3C 键含量随 δ_{CN_x} 的减小而增加。



(a) C 1*s*



(b) N 1*s*

图 4 DLC/N-梯度 CN_x 多层膜的 XPS 谱及拟合结果

Fig. 4 XPS spectra and the fitting results of the DLC/N-gradient CN_x multilayer films

图 6 为 δ_{CN_x}=20 nm 的多层膜经不同刻蚀时间后表面 N 含量的变化，随着刻蚀时间的增加，薄膜表面的 N 含量先增加后减少，近似呈倒“U”型分布，与实验设计基本吻合。多层膜最表层 N 含量实测值不为零的原因主要有：1) 薄膜中的氮含量存在梯度，经 30 s 刻蚀清洗后纯 C 层被清除而低氮含量的 CN_x 层显露出来；2) XPS 的探测深度可达几个 nm。也正是由于 XPS 的探测深度限制以及实验所设计的 CN_x 层的 N 含量梯度随着 δ_{CN_x} 的增加而减小，因此，多层膜表层 N 含量随 δ_{CN_x} 的增加而减小。

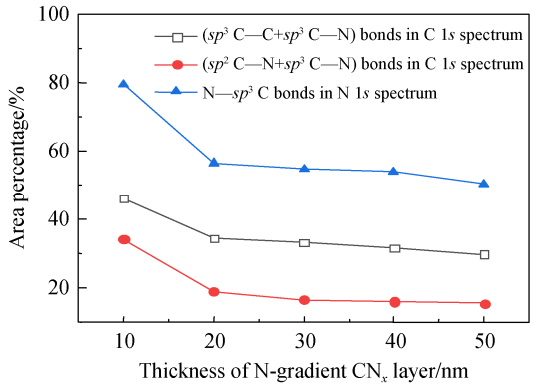
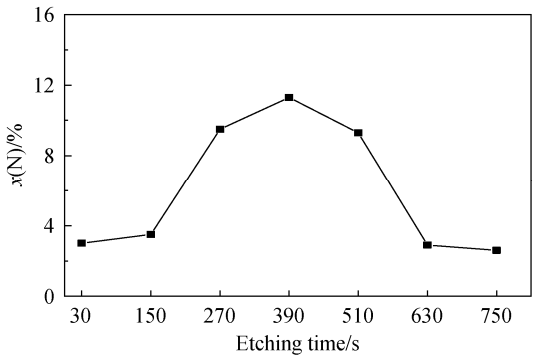


图 5 C 1*s* 和 N 1*s* XPS 谱中各键的积分面积百分比与 CN_x 层厚度的关系

Fig. 5 Dependence of the integral area percentages of bonds on the thickness of the CN_x layer in the C 1*s* and N 1*s* spectra



x is mole fraction.

图 6 δ_{CN_x}=20 nm 多层膜表层 N 含量与刻蚀时间的关系

Fig. 6 Dependence of superficial N content and etching duration for the multilayer film with δ_{CN_x}=20 nm

图 7 为 DLC/N-梯度 CN_x 多层膜 Raman 光谱。由图 7 可见，非晶碳膜在 800~2 000 cm^{-1} 范围内可以拟合为 2 个峰，分别是 D 峰(~1 380 cm^{-1})和 G 峰(~1 555 cm^{-1})[30–32]。G 峰是由环和链中所有 sp^2 原子对的伸缩振动产生的，而 D 峰是由缺陷和无序引起的。对多层膜的 Raman 光谱进行拟合，所得 D 峰和 G 峰的位置、强度比(I_D/I_G)以及 2 个峰的半高宽

如表 2 所示。从表 2 可见，当 δ_{CN_x}>30 nm 时，多层膜的 Raman 位移随 δ_{CN_x}的增大而增大；而当 δ_{CN_x}< 30 nm 时，多层膜的 Raman 位移随 δ_{CN_x}的减小而增大。通常，Raman 位移的增加对应于薄膜压应力的增加[30]，这表明随着 δ_{CN_x}的增加，多层膜中的压应力先减小后增大。I_D/I_G 比值定性地反映了碳基薄膜中 sp^3/sp^2 杂化键的含量之比和碳团簇的大小。如表 2 所示，随着 δ_{CN_x}的增加，I_D/I_G 比值从 2.781 下降到 1.731，然后增加到 1.882。δ_{CN_x}=10 nm 多层膜的高 I_D/I_G 比表明，表面 CN_x 层存在高度的短程无序，这可能是由于 δ_{CN_x}=10 nm 多层膜的 CN_x 层很薄，使其拥有较大的 N 含量梯度和较小尺寸的碳团簇。当 δ_{CN_x}大于 30 nm 时，薄膜的 I_D/I_G 比值增大，这可能是由于碳团簇的尺寸增大所致。然而，G 峰半高宽的变化可能归因于薄膜的非晶化程度和 sp^3 杂化碳含量的变化[33]。

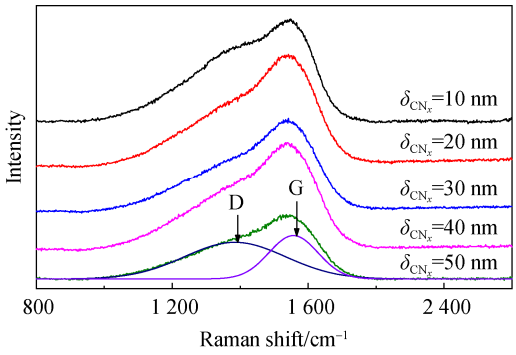


图 7　DLC/N-梯度 CN_x 多层膜的 Raman 光谱

Fig. 7　Raman spectra of DLC/N-gradient CN_x multilayer films

表 2　DLC/N-梯度 CN_x 多层膜的 Raman 光谱拟合结果

Table 2　Fitting results of the Raman spectra of DLC/N-gradient CN_x multilayer films

δ_{CN_x}/nm	D Peak		G Peak		I_D/I_G
	Position/cm^{-1}	FWHM/cm^{-1}	Position/cm^{-1}	FWHM/cm^{-1}	
10	1 387.3	358.7	1 556.6	140.3	2.781
20	1 382.4	359.5	1 553.8	170.6	1.755
30	1 378.1	356.3	1 552.6	172.4	1.731
40	1 380.4	359.7	1 554.3	172.5	1.756
50	1 380.5	357.1	1 555.8	178.4	1.882

I_D is intensity of D peak; I_G is intensity of G peak; FWHM is full width at half maximum of peak.

2.2　薄膜的机械性能

多层膜的附着力、硬度和耐磨性与膜内残余应力有关，高残余应力显著降低了薄膜的结合力。图 8 为薄膜划痕试验时的声发射强度曲线。通常将声发射强度曲线中第 1 个峰值所对应的法向载荷视为薄膜的临界载荷(L_{C1})，也即薄膜的结合力，结果如图 9a 所示。由图 9a 可见，随着 δ_{CN_x}的增加，多层膜的结合力逐渐降低，并且显著高于纯 DLC 薄膜和纯 CN_x 薄膜的结合力。这主要是因为 N-梯度 CN_x 层和 DLC 层组成多层结构体系时，CN_x 层周期性地嵌入到厚 DLC 膜中，相当于 DLC 层的厚度减小，导致其内应力快速降低。另外，CN_x 层可通过其轻微变形释放应力集中，从而在一定程度上防止微裂纹在外力作用下的扩展。再者，与不具备 N 含量梯度的 DLC/CN_x 多层膜相比[34]，N-梯度 CN_x 层有助于过渡到下一个循环的开始(即从 DLC 层过渡到相邻的 DLC 层)，改善了 CN_x 和 DLC 层的机械性能之间的兼容性，从而显著降低了层间分离的可能性。δ_{CN_x}=10 nm 的薄膜表现出最大的结合力(54.3 N)，但仅比 δ_{CN_x}=20 nm 的薄膜略有增加，可能原因是 δ_{CN_x}=10 nm 薄膜的内应力高于 δ_{CN_x}=20 nm 薄膜。

文献[26]表明，在不同膜层交替沉积的多层膜中存在明显的界面强化效应，能显著提高多层膜的硬度和弹性模量。然而，在本工作中，N-梯度 CN_x 层显著减少了层间界面，从而显著降低多层膜中的界面强化效应。图 9b 为多层膜的硬度和弹性模量变化趋势。由图 9b 可见，纯 DLC 膜和纯 CN_x 膜的硬度分别为 24.3 GPa 和 14.9 GPa，而多层膜的硬度和弹性模量随 δ_{CN_x}的增加单调下降，δ_{CN_x}=10 nm 膜的硬度最大(23.1 GPa)，其主要原因是 DLC 层比 CN_x 层硬，调制周期越小，DLC 层在单个调制周期内的厚度百分比越大，在约 120 nm 的压入深度，这些多层膜最表层的调制周期被完全穿透。此外，δ_{CN_x}=10 nm 多层膜的 sp^3 杂化键含量比其他多层膜高(图 5)，表明其表面 CN_x 层硬度仅略低于 DLC 膜，有利于 δ_{CN_x}=10 nm 多层膜硬度的提高。当 δ_{CN_x}超过 30 nm 时，多层膜的弹性模量迅速下降，其原因可能是 CN_x 层的弹性模量明显低于 DLC 层，随着 δ_{CN_x}的增加，薄膜与基体的结合力变差，层间界面分层的可能性增大。

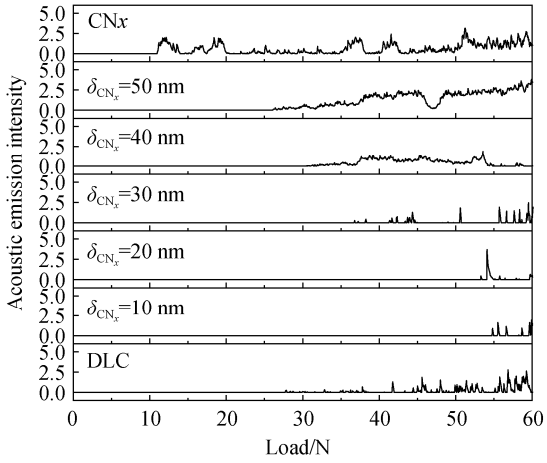


图 8 薄膜划痕试验声发射强度曲线

Fig. 8 Emission intensity curves produced by scratch tests

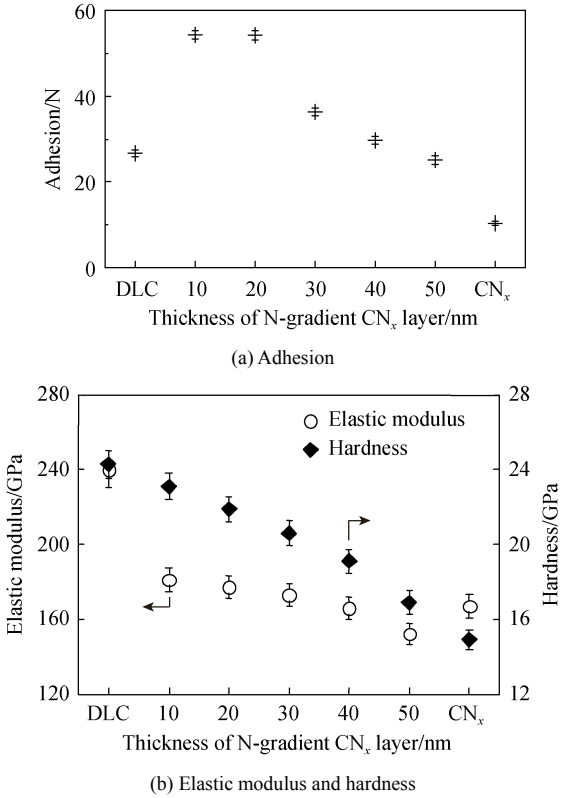


图 9 DLC/N-梯度 CN_x 多层膜的结合力、弹性模量和硬度

Fig. 9 Adhesion, hardness, and elastic modulus of the DLC/N-gradient CN_x multilayer film

2.3 薄膜的摩擦学性能

图 10 为多层膜在大气和真空中磨损测试后的磨痕 SEM 照片。由图 10 可见，大气中多层膜的磨痕较细且总宽度随 δ_{CN_x} 的增加而增大，而真空中的磨痕相对较粗(尤其是 δ_{CN_x}=50 nm)且总宽度比大气中的要小。此外，均匀而致密的转移膜可有效避免陶瓷球和薄膜之间的直接接触，从而减轻磨损[35]。

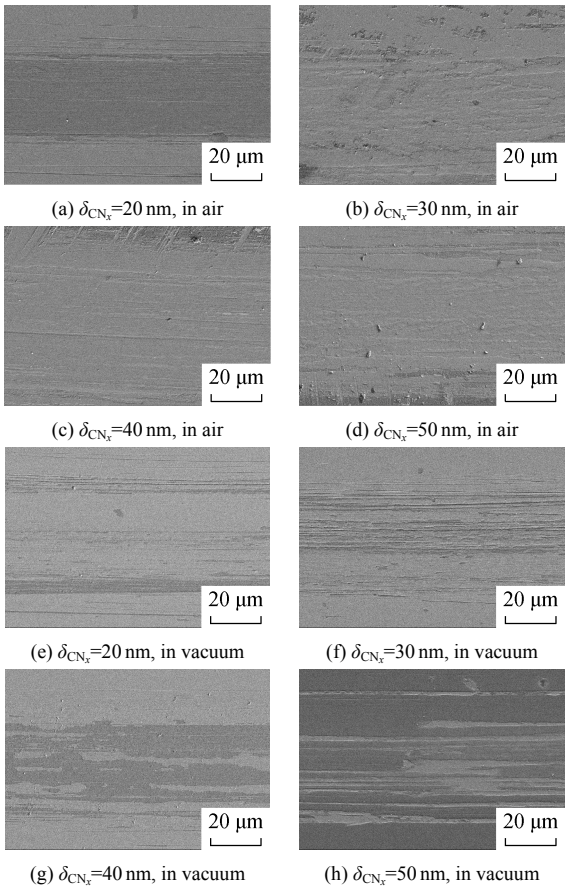


图 10 薄膜在大气和真空环境的磨痕表面形貌

Fig. 10 Surface morphologies of films after wear test in air and in vacuum

图 11 为 δ_{CN_x}=20、50 nm 多层膜的表面磨痕横截面轮廓曲线。事实上，大气中各多层膜的磨痕轮廓较为相似，而 δ_{CN_x}=50 nm 时磨痕的最大深度(≈23 nm)和总宽度(≈61 μm)均最大。在真空中，δ_{CN_x}<50 nm 的多层膜的磨痕轮廓与 δ_{CN_x}=20 nm 多层膜极为相似，而 δ_{CN_x}=50 nm 时则出现多个锯齿状，其最大深度超过 50 nm，宽度约 2~6 μm。这可能是因为该多层膜的层间容易分层，导致膜层局部剥落所致。

多层膜在大气和真空中的摩擦因数曲线如图 12 所示。由图 12 可见，在大气中，δ_{CN_x}=20 nm 的薄膜比其他薄膜表现出更稳定的摩擦曲线。在真空环境，随着滑行时间的增加，所有薄膜的瞬时摩擦因数显著增加(δ_{CN_x}=10 nm 和 20 nm 的薄膜的摩擦因数则在测试后期明显升高)。薄膜在大气和真空中的平均摩擦因数如图 13a 所示，总体上，它们随着 δ_{CN_x} 的增加先减小后增大，在大气中 δ_{CN_x}=30 nm 薄膜表现出最小值 0.188；在真空中 δ_{CN_x}=20 nm 薄膜表现出最小值 0.178，相比纯 DLC 膜有大幅度降低。

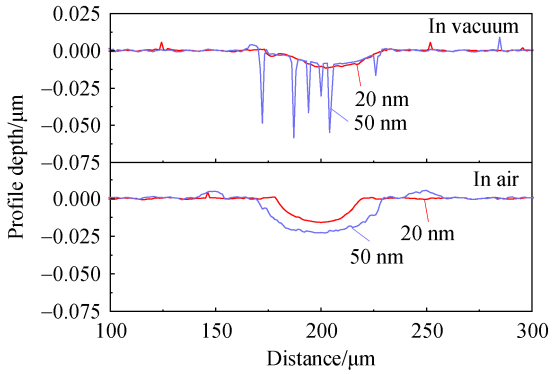
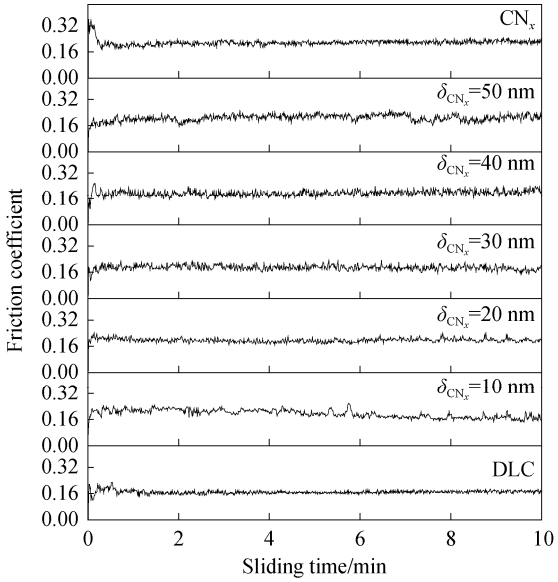
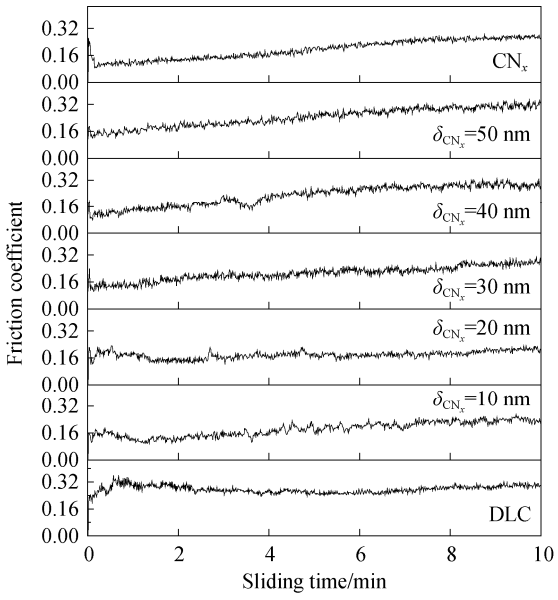


图 11　多层膜磨痕横截面轮廓曲线

Fig. 11　Profile curves of wear scars of the films



(a) In air



(b) In vacuum

图 12　薄膜在大气和真空环境下的摩擦因数曲线

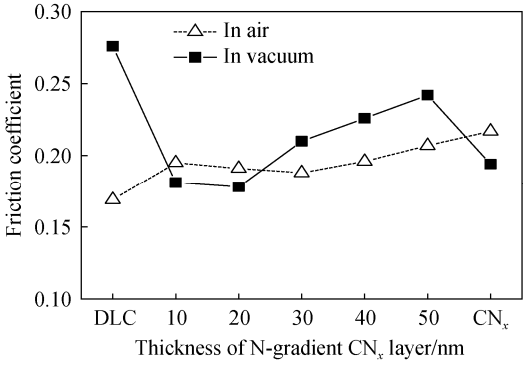
Fig. 12　Friction coefficient curves of the films in air and vacuum

真空环境下多层膜的摩擦因数随滑行时间的延长而升高的原因为：表面 CN_x 层没有完全磨穿，此时多层膜的摩擦学性能主要取决于表面 CN_x 层。首先，CN_x 薄膜在真空中的摩擦因数随滑行时间的增加而增加，这一现象可归因于 CN_x 的高弹性、相对较小的法向载荷、滑行过程中缺乏气体润滑以及低 N 含量或碳质转移膜的形成。摩擦磨损可使 CN_x 层在挤压应力、摩擦热、剪切力等因素的共同作用下产生结合键的断裂和氮原子的散失。其次，CN_x 薄膜在真空中的摩擦因数(约 0.194)要小于 DLC 薄膜(约 0.276)，而多层膜中 CN_x 层的 N 含量梯度随 δ_{CN_x} 的增加而减小，因此，在相同的磨痕深度下，随着 δ_{CN_x} 的增加，摩擦接触区的 N 含量降低，摩擦因数增大，这可能是真空环境中当 δ_{CN_x} 增加到 20 nm 以上时多层膜摩擦因数增加的原因(图 13a)。相反，真空环境中 δ_{CN_x}=10 nm 的多层膜的摩擦因数升高，这可能是由于表面 CN_x 层耗尽所致。在这种情况下，陶瓷球直接与 DLC 层摩擦，瞬间增加了摩擦因数。在大气中，δ_{CN_x} 对薄膜的摩擦因数影响不大，这主要是因为 DLC 薄膜在大气中的摩擦因数比真空中的小得多。DLC 薄膜在潮湿大气中拥有低摩擦因数的根本原因在于 DLC 薄膜表面可从测试环境中吸附大气组分及水蒸气充当气体润滑层，而摩擦副接触区表面形成转移层和润滑层[36]可使得薄膜获得优异的减摩性能。

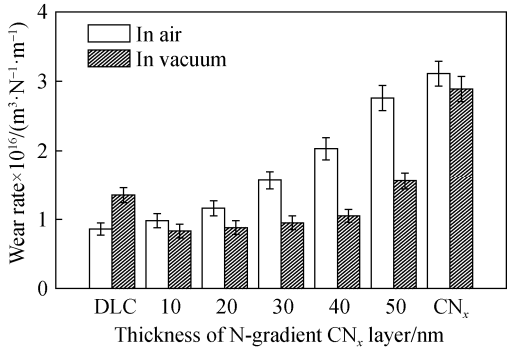
薄膜在大气和真空中的磨损率如图 13b 所示。由图 13b 可见，多层膜在 2 种环境中的磨损率均随 δ_{CN_x} 的增加而增加，但真空中磨损率的增幅显著低于大气中的增幅。此外，多层膜在真空中的磨损率均低于大气中的磨损率，并显著低于纯 DLC (δ_{CN_x}=50 nm 的多层膜除外)和纯 CN_x 薄膜的磨损率。研究表明，多层膜的磨损率在很大程度上取决于其硬度[37]。尽管纯 CN_x 膜在大气中的耐磨性明显低于纯 DLC 膜，但是纯 CN_x 膜在真空下的耐磨性明显优于纯 DLC 膜，因此，DLC/N-梯度 CN_x 多层膜在真空中表现出极为优异的耐磨性。

综上所述，δ_{CN_x} 为 10 nm 和 20 nm 的多层膜在大气和真空环境中拥有优异摩擦学性能的原因可归结于在最佳 N-梯度 CN_x 层厚度下，薄膜兼备了高结合力、高硬度、相对较低的摩擦因数和独特的对称氮梯度多层构造。

相较于部分 DLC 基、CN_x 基薄膜，DLC/N-梯度 CN_x 多层膜的结合力显著提高，耐磨性也有一定程度地改善。如，Cao 等[18]制备的 Ti/Ti-DLC 多层膜



(a) Friction coefficients



(b) Wear rates

图 13 薄膜在大气和真空下的平均摩擦因数和磨损率

Fig. 13 Average friction coefficients and wear rates of the films in air and vacuum

的最高结合力为 15.6 N，硬度最大为 23 GPa，摩擦系数和磨损率最低分别为 0.13 和 1×10^{-16} m^3/(N·m)；Wang 等[38]制备的 F-DLC 薄膜结合力最高为 18 N，硬度为 18.3 GPa，磨损率最低为 1.2×10^{-16} m^3/(N·m)；Zheng 等[39]制备的 TiN/a-CN_x 多层膜(δ_{CN_x}=25 nm、δ_{TiN_x}=28 nm)结合力为 27.7 N，磨损率为 2.5×10^{-16} m^3/(N·m)。与小周期无梯度 DLC/CN_x 多层膜相比，虽然 DLC/N-梯度 CN_x 多层膜的结合力优势明显，但硬度和耐磨性相对较低。如，Yang 等[26]制备的 DLC/CN_x 多层膜(δ_{CN_x}=0.5 nm、δ_{DLC}=10 nm)最大结合力为 27 N，硬度高达 36.9 GPa，摩擦系数和磨损率低至 0.16 和 0.58×10^{-17} m^3/(N·m)；杨芳儿等[34]制备的 CN_x/DLC 多层膜(δ_{CN_x}=0.5 nm、δ_{DLC}=4.5 m)结合力最高为 37.3 N，硬度为 44.1 GPa，摩擦系数和磨损率最低可达 0.15 和 3.2×10^{-18} m^3/(N·m)。DLC/N-梯度 CN_x 多层膜结合力高的主要原因是对称 N 梯度的设计有助于 DLC 层到 CN_x 层到 DLC 层的良好过渡，减少了 DLC 与 CN_x 之间的匹配差异性，降低了膜层间分离的可能性，但同时也降低了膜层之间的界面强化效应以及 CN_x 层的结晶性，从而降低了其硬度和耐磨性能。对于减小该多层膜的调制周期能否进一步提高多层膜的综合性能，有待后续深入研究。

3 结论

所有 DLC/对称 N-梯度 CN_x 多层膜均呈非晶结构。随着 N-梯度 CN_x 层厚度的增加，多层膜中 sp^3 键含量降低，碳团簇的尺寸和表面粗糙度增大，薄膜的结合力、硬度和弹性模量降低，摩擦因数先降后升，磨损率持续增大。对称 N-梯度 CN_x 层的引入显著提高薄膜的结合力。N-梯度 CN_x 层厚度<30 nm 的多层膜综合性能最好,最高结合力可达 54.3 N，最高硬度可达 23.1 GPa，磨损率约为(0.83~1.16)×10^{-16} m^3/(N·m)，其在真空中的摩擦学性能明显优于大气中的摩擦学性能。

参考文献:

[1] LIFSHITZ Y. Diamond-like carbon—Present status[J]. Diamond Relat Mater, 1999, 8(8): 1659–1676.

[2] AISENBERG S, CHABOT R. Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon[J]. J Vac Sci Technol A, 1971, 42(7): 2953–2958.

[3] 李刘合, 夏立芳, 张海泉, 等. 类金刚石碳膜的摩擦学特性及其研究进展[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(1): 76–80.
LI Liuhe, XIA Lifang, ZHANG Haiquan, et al. Tribology (in Chinese), 2001, 21(1): 76–80.

[4] 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]. Surf Coat Technol, 2014, 257: 213–240.

[5] ROBERTSON J R. Diamond-like amorphous carbon[J]. Mater Sci Eng R, 2002, 37(4–6): 129–281.

[6] CUI F Z, LI D J. A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films[J]. Surf Coat Technol, 2000, 131(1–3): 481–487.

[7] SANTIAGO J A, FERNANDEZ-MARTINEZ I, WENNBERG A, et al. Adhesion enhancement of DLC hard coatings by HiPIMS metal ion etching pretreatment[J]. Surf Coat Technol, 2018, 349: 787–798.

[8] CHEN K W, LIN J F. The study of adhesion and nanomechanical properties of DLC films deposited on tool steels[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 4916–4920.

[9] WANG H, WANG L, WANG X. Structure characterization and antibacterial properties of Ag-DLC films fabricated by dual-targets HiPIMS[J]. Surf Coat Technol, 2021, 410: 126967.

[10] ZHANG S, YAN M, YANG Y, et al. Excellent mechanical, tribological and anti-corrosive performance of novel Ti-DLC nanocomposite thin films prepared *via* magnetron sputtering method[J]. Carbon, 2019, 151: 136–147.

[11] KUPTSOV K A, SHEVEYKO A, ZAMULAEVA E I, et al. Two-layer nanocomposite WC/a-C coatings produced by a combination of pulsed arc evaporation and electro-spark deposition in vacuum[J]. Mater Des, 2019, 167: 107645.

[12] DING J C, MEI H, JEONG S, et al. Effect of bias voltage on the microstructure and properties of Nb-DLC films prepared by a hybrid sputtering system[J]. J Alloy Compd, 2020, 861: 158505.

[13] MOHAMMADINIA E, ELAHI S M, SHAHIDI S. Structural and optical properties of Ni-embedded hydrogenated diamond-like carbon (Ni-DLC) prepared by co-deposition of RF-sputtering and RF-PECVD method[J]. Mater Sci Semicond Process, 2018, 74: 7–12.

[14] WEI X, ZHOU K S, LIN S, et al. Structural properties of hydrogenated Al-doped diamond-like carbon films fabricated by a hybrid plasma system[J]. Diamond Relat Mater, 2018, 87: 177–185.

[15] SHI P F, SUN J H, YAN W M, et al. Roles of phase transition and surface property evolution in nanotribological behaviors of H-DLC: Effects of thermal and UV irradiation treatments[J]. Appl Surf Sci, 2019, 514: 145960.

[16] SHARIFAHMADIAN O, MAHBOUBI F. A comparative study of microstructural and tribological properties of N-DLC/DLC double layer and single layer coatings deposited by DC-pulsed PACVD process[J]. Ceram Int, 2019, 45(6): 7736–7742.

[17] WU W, ZHU Z P, MIN J W, et al. Adhesion behavior of diamond-like carbon films with F and Si co-doping prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2017, 622: 89–94.

[18] CAO H S, YE X, LI H, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of multilayer Ti-DLC thick films on Al alloys by filtered cathodic vacuum arc technology[J]. Mater Des, 2021, 198: 109320.

[19] 郑晓华, 林玲玲, 常新新, 等. 调制比对磁控溅射法生长DLC/WS_x多层膜微结构和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(7): 1343–1350.
ZHENG Xiaohua, LIN Lingling, CHANG Xinxin, et al. Chin J Nonferrous Met (in Chinese), 2018, 28(7): 1343–1350.

[20] XU Z, ZHENG Y J, JIANG F, et al. The microstructure and mechanical properties of multilayer diamond-like carbon films with different modulation ratios[J]. Appl Surf Sci, 2013, 264(1): 207–212.

[21] LIU A Y, COHEN M L. Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β-Si_3N_4 and hypothetical β-C_3N_4[J]. Phys Rev B, 1990, 41: 10727–10734.

[22] 杨芳儿, 陈占领, 郑晓华, 等. 沉积偏压对脉冲激光沉积CN_x薄膜结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(9): 1265–1270.
YANG Fanger, CHEN Zhanling, ZHENG Xiaohua, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(9): 1265–1270.

[23] 刘军, 毕凯, 陈志刚, 等. YG8衬底腐蚀处理对氮化碳薄膜摩擦学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(1): 126–130.
LIU Jun, BI Kai, CHEN Zhigang, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(1): 126–130.

[24] SHI D X, ZHANGX F, YUAN L, et al. Synthesis of crystalline C_3N_4 by MPCVD[J]. Appl Surf Sci, 1999, 148(1/2): 50–55.

[25] WANG M, TOIHARA T, SAKURAI M, et al. Surface morphology and tribological properties of DC sputtered nanoscale multilayered TiAlN/CN_x coatings[J]. Tribol Int, 2014, 73: 36–46.

[26] YANG F E, YANG S Y, CHANG X X, et al. Microstructure and properties of DLC/CN_x films with different CN_x sublayer thicknesses[J]. Surf Coat Technol, 2019, 374: 418–423.

[27] NIKLAS H, RICHARD T H, SUSANN S, et al. Interpretation of X-ray photoelectron spectra of carbon-nitride thin films: New insights from *in situ* XPS[J]. Carbon, 2016, 108: 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 Relat Mater, 2001, 10(9): 1897–1900.

[29] SADEK A Z, KRACICA M, MOAFI A, et al. The microstructure and properties of energetically deposited carbon nitride films[J]. Diamond Relat Mater, 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 Relat Mater, 2005, 14(3–7): 1098–1102.

[31] PETROV P, DIMITROV D B, PAPADIMITRIOU D, et al. Raman and X-ray photoelectron spectroscopy study of carbon nitride thin films[J]. Appl Surf Sci, 1999, 151(3/4): 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]. Mater Res Express, 2019, 6(8): 86433–86446.

[33] NAKAO S, YUKIMURA K, OGISO H, et al. Effects of Ar gas pressure on microstructure of DLC films deposited by high-power pulsed magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2013, 89: 261–266.

[34] 杨芳儿, 龚润泽, 王贡启, 等. DLC层厚度对CN_x/DLC多层膜结构及摩擦学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 62–70.
YANG Fanger, GONG Runze, WANG Gongqi, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 62–70.

[35] 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]. Tribol Lett, 2009, 36(1): 43–53.

[36] YANG F E, LU Y, ZHANG R, et al. Microstructure and tribological properties of WS_x/a-C multilayer films with various layer thickness ratios in different environments[J]. Surf Coat Technol, 2017, 309(1): 187–194.

[37] LIN Y Y, ZIA A W, ZHOU Z F, et al. Development of diamond-like carbon (DLC) coatings with alternate soft and hard multilayer architecture for enhancing wear performance at high contact stress[J]. Surf Coat Technol, 2017, 320: 7–12.

[38] WANG J, MA J, HUANG W, et al. The investigation of the structures and tribological properties of F-DLC coatings deposited on Ti-6Al-4V alloys[J]. Surf Coat Technol, 2017, 316: 22–29.

[39] ZHENG X H, TU J P, SONG R G. Fabrication, microstructure and tribological behavior of pulsed laser deposited a-CN_x/TiN multilayer films[J]. Surf Coat Technol, 2010, 205(3): 902–908.