

# 高能氮离子轰击对四面体非晶碳膜的表面改性和摩擦系数影响的研究\*

韩亮<sup>1)2)†</sup> 陈仙<sup>1)</sup> 杨立<sup>1)</sup> 王炎武<sup>1)</sup> 王晓艳<sup>1)</sup> 赵玉清<sup>1)</sup>

1)(西安交通大学电子与信息工程学院电子物理与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

2)(西安电子科技大学技术物理学院, 西安 710071)

(2010年8月18日收到;2010年9月16日收到修改稿)

利用过滤阴极真空电弧技术制备了  $sp^3$  键含量不小于 80% 的四面体非晶碳 (ta-C) 膜. 利用冷阴极潘宁离子源产生不同能量的氮离子对制备的 ta-C 薄膜进行轰击, 通过 X 射线光电子能谱和原子力显微镜对薄膜表面结构与形貌进行分析研究. 研究表明, 随着氮离子的轰击能量的增大, 薄膜中的 CN 键结构略有增大, 形成了轻 N 掺杂; 同时, 在薄膜表层发生了  $sp^3$  键结构向  $sp^2$  键结构的转化; 薄膜的表面粗糙度在经过氮离子轰击后从 0.2 nm 减小至 0.18 nm, 然后随着轰击能量的增大, 表面的粗糙度又增大到 0.33 nm. 氮离子轰击前后的 ta-C 薄膜的摩擦系数发生显著改变, 从轰击前的 0.09 nm 左右增大至 0.16 nm 左右, 但是轰击后的薄膜的摩擦系数与氮离子轰击能量没有明显的依赖关系.

**关键词:** 四面体非晶碳, X 射线光电子能谱, 摩擦系数

**PACS:** 68.55. - a, 81.40. Pq

## 1. 引言

四面体非晶碳 (ta-C) 膜具有超高硬度, 以及良好的电学特性和热稳定性, 在机械和电子等工业领域具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 在四面体非晶碳膜的沉积中, 通过改变工艺参数和方法, 可以使薄膜的电学及力学特性改性. 薄膜的力学特性主要与其含有的  $sp^3$  键相关, 而电学和光学特性主要与其含有的  $sp^2$  键相关. 在 ta-C 薄膜沉积时, 可以掺杂金属元素, 诱导  $sp^2$  键形成, 改变 ta-C 薄膜的力学特性, 降低薄膜的内应力<sup>[3]</sup>, 如果掺杂硼, 磷等非金属元素可以改变 ta-C 薄膜的电学特性<sup>[4]</sup>. 在薄膜沉积的同时, 输入一定量的氮气和氩气也可以增加薄膜  $sp^2$  键的含量, 改变 ta-C 薄膜的力学和光学特性<sup>[5]</sup>.

但采用高能氮和氩粒子轰击 ta-C 薄膜, 对薄膜表面结构改变和对摩擦系数影响的研究还较少. 本文采用高能氮离子轰击  $sp^3$  键高于 80% 的 ta-C 薄膜, 研究结果表明, 通过高能氮离子对 ta-C 薄膜进

行轰击, 薄膜的表面成分及结构将产生较大变化, 同时对薄膜的摩擦系数也有较大影响. 说明高能氮离子轰击对 ta-C 薄膜产生了材料表面改性的作用, 该工艺对进一步研究 ta-C 特性具有重要的价值.

## 2. 实验部分

利用过滤阴极真空电弧技术制备 ta-C 薄膜, 阴极采用纯度为 99.99% 的石墨, 磁过滤器采用 S 形弯管, 基片材料为单晶硅单面抛光片. 基片使用无水乙醇和丙酮进行超声清洗各 15 min, 吹干后放入真空室, 待真空室的本底气压降至  $10^{-3}$  Pa, 开始沉积 ta-C 薄膜, 此时设置阴极电弧电流 90 A, 基片施加 200 V 的直流脉冲偏压, 沉积薄膜的厚度为 80 nm. 沉积后的 ta-C 薄膜进行氮离子轰击处理, 氮离子由潘宁冷阴极离子源产生, 引出束流 20 mA, 氮离子轰击能量分别设定为 1000, 1400, 1800 和 2200 eV, 轰击时间均为 2 min. 氮离子轰击前后的样品利用 (英国 Axis Ultra Kratos 型) X 射线光电子能谱仪

\* 陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项 (批准号:2009ZDKG-29) 资助的课题.

† E-mail: hlsdy@163.com

(XPS) 进行结构分析, 为了不影响实验结果, 在 XPS 分析前样品未经氦离子刻蚀. 利用 Agilent5500 接触式原子力显微镜观察薄膜的表面形貌, 摩擦系数采用 WTM-2E 微型摩擦磨损试验仪测定, 仪器为球-盘式, 对偶摩擦材料为直径 4 mm 的 GCr15 钢球, 测试载荷为 2N, 转速为 800 rad/min, 旋转半径为 4 mm.

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 样品结构的 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

薄膜的结构可以通过 X 射线光电子能谱来表征<sup>[6]</sup>, 图 1 所示为氮离子轰击前和轰击后的 ta-C 薄膜样品的 XPS 的 C 1s 谱. 从图 1 中可以看出, C 1s 的峰位随着氮离子轰击能量的增加而向低结合能移动(曲线 a 到 e 的偏移量大约为 0.6 eV), 这说明薄膜中的  $sp^3$  含量随着氮离子轰击能量的增大而减小, 这一结果与文献[7]一致. 氮离子轰击之后的 ta-C 薄膜中氮的成分随着氮离子轰击能量的增大而略有增多, 当氮离子轰击能量为 1000 eV 时, 薄膜中氮含量约为 10%, 随着氮离子轰击能量增大到 2200 eV, 薄膜中氮的含量约为 12%, 如图 2 所示. 除了碳和氮而外, 在各样品中还检测出氧, 这可能是由于样品长时间暴露空气中的氧污染所造成的. 为了定量的分析薄膜结构的变化, 通常需要将 XPS 的 C 1s 谱进行分峰拟合<sup>[8]</sup>, 以图 1 中 C 1s 谱的 b 曲线为例进行分峰, 结果如图 3 所示. 图 3 中 C1 峰(284.4 eV)和 C2 峰(285.5 eV) 分别对应为碳原子  $sp^2$  键和碳原子  $sp^3$  键, C3 峰(286.3 eV)和 C4 峰(287.5 eV) 分别对应为 CN 键和 CO 键<sup>[9-11]</sup>. C1—C4 各峰的积分面积随着氮离子轰击能量的变化关系如图 4 所示.

从图 4 中可以看出, 未经过氮离子轰击的 ta-C 薄膜中主要是碳原子的  $sp^3$  键结构, 且大于 80%. 随着氮离子轰击能量的增大, 薄膜中  $sp^3$  键含量明显减小, 但是  $sp^2$  键含量却明显增大, 这是由于高能氮离子的轰击 ta-C 薄膜产生热峰效应<sup>[12]</sup>, 通过碰撞和热能转移, 会使得薄膜中碳原子重新排列, 形成更稳定的  $sp^2$  键结构<sup>[13]</sup>. 同时, 薄膜中的 CN 键结构略有增加, 这一方面是由于随着氮离子轰击能量的增加, 使得薄膜的氮的含量增大, 导致了 CN 键结构的增多, 另一方面是由于薄膜中  $sp^2$  键结构的增加, 且

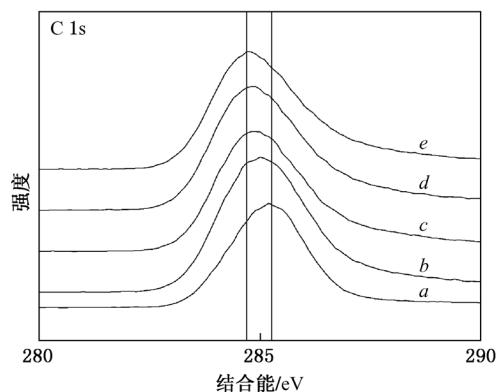


图 1 实验中各样品 ta-C 薄膜的 XPS 的 C 1s 光谱 其中曲线 a 为未用氮离子轰击, b 为氮离子轰击能量为 1000 eV, c 为氮离子轰击能量为 1400 eV, d 为氮离子轰击能量为 1800 eV, e 为氮离子轰击能量为 2200 eV

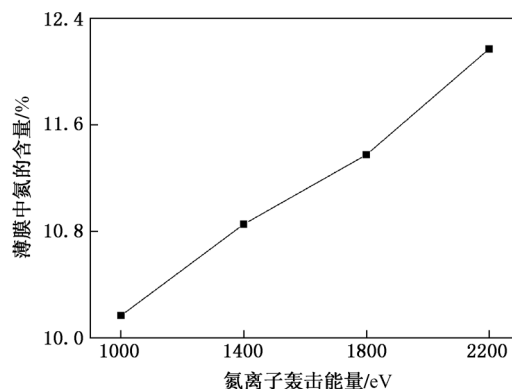


图 2 氮离子轰击后的薄膜中氮含量随轰击能量的变化关系

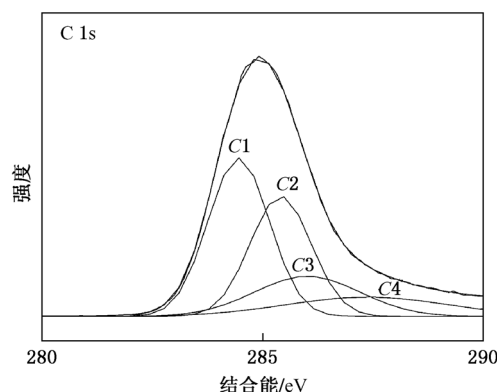


图 3 实验中 ta-C 薄膜的 XPS 的 C 1s 光谱分峰拟合图 1 中曲线 b 氮离子轰击能量为 1000 eV

$sp^2$  键的键能较  $sp^3$  键小, 因此更易与氮原子进行化合, 增加了 CN 键的含量. 但是薄膜中总氮含量有限, 所以 CN 键结构仍然保持较少, 结合 XPS 主要进行表面及亚表面分析的特点, 我们认为高能氮离子的轰击并未使 ta-C 薄膜变成氮化碳薄膜, CN 键主要富集在薄膜的表层, 即形成了氮的轻掺杂. 经过

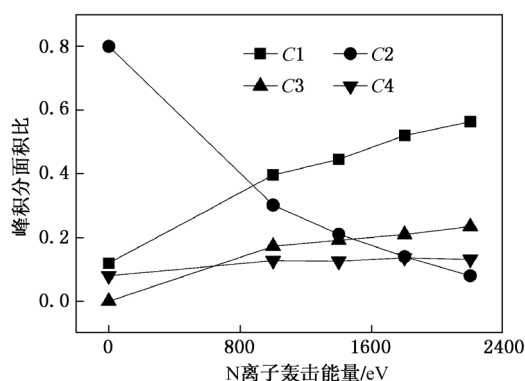


图4 C1—C4各峰的积分面积比与氮离子轰击能量关系:峰C1对应碳原子 $sp^2$ 键,C2对应碳原子 $sp^3$ 键,C3对应CN键,C4对应CO键

氮离子轰击的薄膜中CO键的含量较未经氮离子轰击的薄膜要略大,这说明 $sp^3$ 键含量高的ta-C薄膜的化学稳定性高;薄膜经氮离子轰击后,CO键的含量并不随着氮离子轰击能量而改变,这说明O的

污染主要是在各样品制备完毕后形成,这也符合实验过程.

### 3.2. 样品的表面形貌

图5是利用原子力显微镜观察氮离子轰击ta-C薄膜前后的表面形貌图,观察区域均为 $1\mu m \times 1\mu m$ ,表面粗糙度(RMS)值随氮离子轰击能量的关系如图6所示.从图5和图6中可以看出,薄膜未被氮离子轰击时,表面有零星微突(原子力图中的亮点)且较明显,此时粗糙度值为0.2nm;氮离子轰击ta-C薄膜后,随着氮离子轰击能量增大,薄膜的表面溅射作用增强,微突逐渐消失,薄膜的整体均匀性较好,因此薄膜的表面粗糙度会稍微下降;当轰击能量超过1400eV后,薄膜表面出现黑点,这是由于薄膜表面被氮离子刻蚀产生的坑,刻蚀现象在氮离子能量为2200eV时最为明显,此时表面粗糙度又会明显增大.

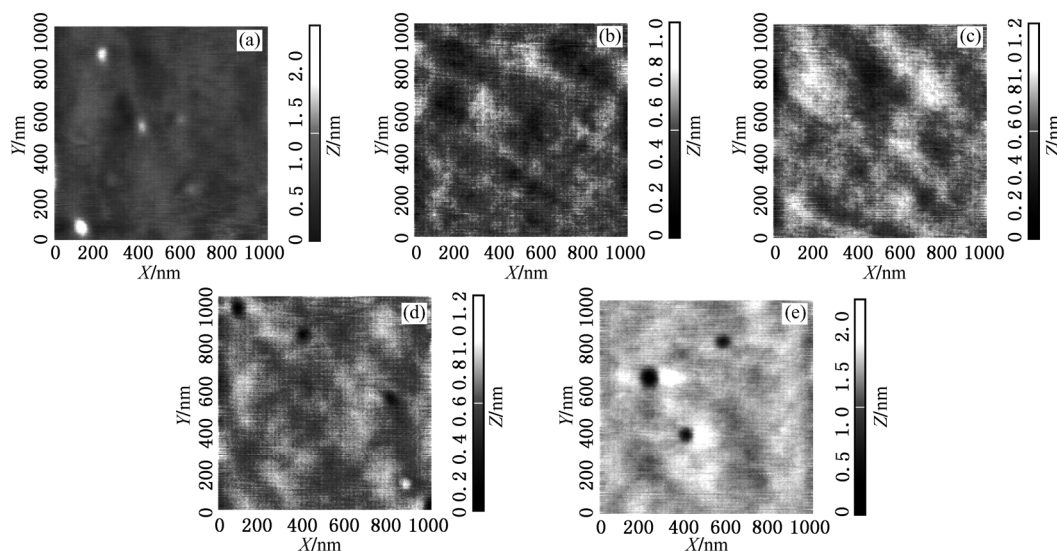


图5 原子力显微镜观察氮离子轰击ta-C薄膜前后的表面形貌图 (a)对应未用氮离子轰击过的ta-C薄膜;(b)对应氮离子轰击能量为1000eV;(c)对应氮离子轰击能量为1400eV;(d)对应氮离子轰击能量为1800eV;(e)对应氮离子轰击能量为2200eV

### 3.3. 摩擦系数

各样品摩擦系数的测量在常规实验室的环境下进行,测试圈数为16000圈(0.4km),测试结果如图7所示.从图7曲线中可看出,氮离子轰击前后的ta-C薄膜在测试中均未发生失效,说明薄膜的耐磨性相当优异.所有的样品在摩擦的初期都会经历一个摩擦系数突然增大,然后减小,最后趋于稳定

的过程.在摩擦系数趋于稳定之前,薄膜的表面粗糙度和硬度对初始摩擦系数大小和摩擦系数趋于稳定的时间有较大影响<sup>[14]</sup>,经过一段时间摩擦,在摩擦副之间会形成润滑层<sup>[15]</sup>,润滑层将决定薄膜的稳定摩擦系数.在所测试的样品中,未经氮离子轰击的薄膜中含有很高的 $sp^3$ 键结构,薄膜的硬度较大,且具有一定的表面粗糙度,这将增大薄膜的摩擦系数,经过一段时间后,由于薄膜表面的石墨化

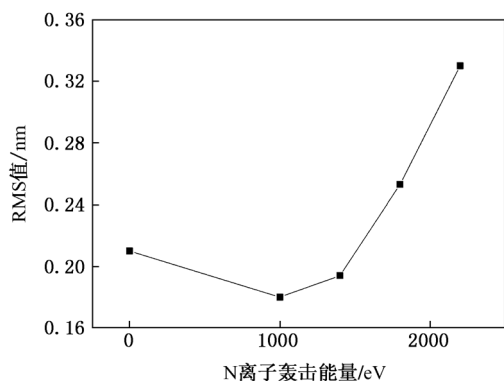


图6 氮离子轰击能量和薄膜表面 RMS 值的关系

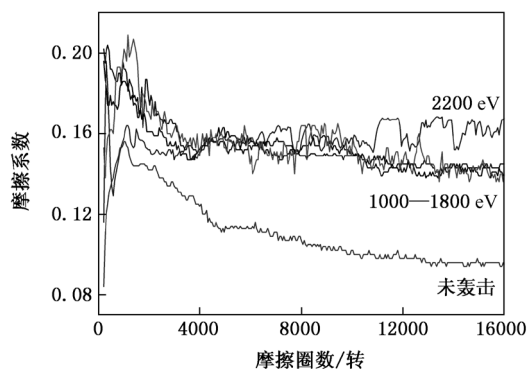


图7 薄膜的摩擦系数与氮离子轰击能量的关系

会促使钢球与薄膜之间形成一个自润滑的摩擦层,因此摩擦系数又会显著减小;对于经氮离子轰击后的薄膜,由于同样的原因,会经过这两个摩擦阶段,使得摩擦系数趋于稳定.同时摩擦的初期,经过氮离子轰击的薄膜,其初始摩擦系数峰值随着氮离子轰击能量的增加而增大,这是由于薄膜的粗糙度随着氮离子轰击能量的增大在增加;氮离子轰击过的薄膜摩擦系数趋于稳定的时间均小于未经过氮离

子轰击的薄膜,这是因为未经氮离子轰击得薄膜  $sp^3$  含量高,硬度大,需要经历较长时破坏薄膜表层形成转移膜.经过氮离子轰击的薄膜的初始和稳态摩擦系数均大于未经氮离子轰击的薄膜,这可能因为经过氮离子轰击的薄膜,在表面有氮的富集,氮的掺杂会增大 ta-C 薄膜的摩擦系数<sup>[16]</sup>.然而,摩擦系数并没有随着氮离子的轰击能量而改变,这是因为 CN 键在轰击后的各薄膜中含量变化不大.因此,我们认为薄膜的摩擦系数与氮离子的轰击能量无关,而与薄膜表面富集的氮的含量有关.

#### 4. 结 论

利用过滤阴极真空电弧技术制备了  $sp^3$  键含量不小于 80% 的四面体非晶碳膜.利用冷阴极潘宁离子源产生不同能量氮离子对制备的 ta-C 薄膜进行轰击,通过 X 射线光电子能谱和原子力显微镜对薄膜表面结构与形貌进行分析研究.研究表明,随着氮离子的轰击能量的增大,轰击后的 ta-C 薄膜中的氮的含量略有增加,同时薄膜中的 CN 键结构也有所增大,形成了轻 N 轻掺杂;随着氮离子轰击能量的增大,ta-C 薄膜的  $sp^3$  键结构逐渐减小, $sp^2$  键结构逐渐增加,说明薄膜发生了  $sp^3$  键结构向  $sp^2$  键结构的转化;薄膜的表面粗糙度在经过氮离子轰击后,从 0.2 nm 减小至 0.18 nm,然后随着轰击能量的增大,表面的粗糙度有增大到 0.33 nm.氮离子轰击前后的 ta-C 薄膜的摩擦系数有显著改变,从轰击前的 0.09 nm 左右增大至 0.16 nm 左右,但是轰击后的薄膜的摩擦系数与氮离子轰击能量没有明显的依赖关系.以上说明,高能氮离子轰击对 ta-C 薄膜有较强的表面改性作用,同时对其摩擦系数也有较大的影响.

[1] Zhu J Q, Wang J H, Meng S H, Han J C, Zhang L S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1151 (in Chinese) [朱嘉琦、王景贺、孟松鹤、韩杰才、张连升 2004 物理学报 **53** 1151]

[2] Liang F, Yan X J 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1095 (in Chinese) [梁风、严学俭 1999 物理学报 **48** 1095]

[3] Zhang X, Wu Z L, Wu X Y, Qin L Z, Yu X, Xu Y Z, Zhang H X 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5219

[4] Tan M L, Zhu J Q, Han J C, Han X, Niu L, Chen W S 2007 *Script. Mater.* **57** 141

[5] Zhang X W, Ke N, Cheung W Y, Wong S P 2003 *Diamond. Relat. Mater.* **12** 1

[6] Yu G H, Zeng L R, Zhu F W, Chai C L, Lai W Y 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4039

[7] Zhu J Q, Han J C, Han X, Schiaberg H I, Wang J Z 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013512

[8] Rainer H, Elisa R, Alfredo P, Alfonso B 2001 *Phys. Rev. B* **65** 04501

[9] Papakonstantinou P, Lemoine P 2001 *J. Phys. Condens. Matter.* **13** 2971

[10] Merel P, Tabbal M, Chaker M, Moisa S, J Margot 1998 *Appl. Surf. Sci.* **136** 105

[11] Hellgren N, Guo J, Sathe C, Agui A, Nordgren J, Luo Y, Agren H, Sundgren 2001 *J. Appl. Phys. Lett.* **79** 4348

[12] Mckenzie D R 1993 *J. Vac. Sci. Technol. B* **11** 5

- [13] Ferrari A C, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [14] Broitman E, Hellgren N, Wänstrand O, Johansson M P, Berlind T, Sjöström H, Sundgren J E, Larsson M, Hultman L 2001 *Wear* **248** 55
- [15] Donnet C, Grill A 1997 *Surf. Coat. Technol.* **94—95** 456
- [16] Sanchez L J C, Belin M, Donnet C, Quiros C, Elizalde E 2002 *Surf. Coat. Technol.* **138—144** 160

## Surface modification and the friction coefficient of tetrahedral amorphous carbon films bombarded by energetic N ion \*

Han Liang<sup>1)2)†</sup> Chen Xian<sup>1)</sup> Yang Li<sup>1)</sup> Wang Yan-Wu<sup>1)</sup> Wang Xiao-Yan<sup>1)</sup> Zhao Yu-Qing<sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory for Physical Electronics and Devices of Ministry of Education, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

2) (School of Technical Physics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 18 August 2010; revised manuscript received 16 September 2010)

### Abstract

The ta-C films with more than 80%  $sp^3$  fraction were deposited by FCVA technique, and then were bombarded by energetic N ion. The composition and structure of the ta-C films prior to and after the bombardment of energetic N ion is analyzed by x-ray photoelectron spectroscopy. The surface morphology is investigated by Atomic force microscopy. The result shows that the N concentration in the films slightly increase from 10% to 12% when N ion bombardment energy increases from 1000 eV to 2200 eV. The bombardment of energetic N ion induces the conversion of  $sp^3$  bond to  $sp^2$  bond. The CN bonds can be formed in the films after energetic N ion bombardment. Energetic N ion bombardment is implanted superficially. The RMS of the films decreases from 0.2 to 0.18 nm after the bombardment, and then increases again to 0.33 nm with the increment of the N ion energy. The friction test indicates that the minimum of friction coefficient is about 0.09 nm before ta-C film was bombarded by energetic N ion. The friction coefficient increased to about 0.16 nm after the bombardment of N ions. But the friction coefficient does not depend on the N ion energy.

**Keywords:** tetrahedral amorphous carbon, x-ray photoelectron spectroscopy, friction coefficient

**PACS:** 68.55. - a, 81.40. Pq

\* Project supported by the Key Program of "13115" Science and Technology Originality Innovation Project of Shaanxi Province, China (Grant No. 2009ZDKG-29).

† E-mail: hlsdy@163.com