

磁控溅射 MoS₂ 薄膜的结构和微观摩擦磨损特性*

王吉会 张化一 路新春 温诗铸 (清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

摘要 利用磁控溅射法制取了 MoS₂ 薄膜, 通过 X 光电子能谱、X 射线衍射和 AFM/FFM 方法对薄膜的表面形貌、成分、化学价态、结构和微观摩擦磨损性能进行了研究。实验结果表明: MoS₂ 薄膜表面呈蠕虫状, 微观结构为 (100) 面平行于基面的非晶态, 表面膜由 MoS₂ 和少量的 MoO₃ 组成。在微观摩擦磨损过程中, MoS₂ 薄膜的摩擦系数较大, 且而磨性高; 微摩擦过程中没有磨合阶段, 不存在摩擦机理的转变。

关键词 二硫化钼薄膜 结构 微观摩擦学 AFM/FFM

Structure and Microtribological Characters of Magnetron Sputtering MoS₂ Thin Film

Wang Jihui Zhang Huayi Lu Xinchun Wen Shizhu

(State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract MoS₂ thin film was deposited by magnetron sputtering methods on the surface of single crystalline silicon. The morphology, composition, bonding energy, structure and microtribological properties were studied by PHI - 5300, XRD and atomic force/friction force microscope. The results show that the characters of MoS₂ morphology was acicular or worm-like island, (100) plane were found parallel to the substrate. The MoS₂ thin film was composed of MoS₂ and small amount of MoO₃. The friction coefficient of MoS₂ film in microtribological process was 0.11. There was no obvious worn track under the load below 130nN and 50 scanning cycles. In the microtribological process, the running-in period and transition of friction mechanism were not observed.

Keywords MoS₂ Thin Film Structure Microtribology AFM/FFM

二硫化钼 MoS₂ 以其承载能力高、摩擦系数低等特性而被广泛用作超高真空及航天等工业中的固体润滑剂。从宏观看, MoS₂ 的剪切强度低; 从微观看, MoS₂ 为六方层状(各向异性)的晶体结构, 硫钼层间形成 S-Mo-S-S-Mo-S... 的层状结构, 硫层与硫层间为范德瓦尔斯力, 结合力远低于 Mo-S 间的结合能^[1]。Lince, Fleischauer 和 Hilton 等^[2,3,4]详细研究了溅射 MoS₂ 的结构、化学状态、表面形貌及其与宏观摩擦学行为的关系, 但对溅射 MoS₂ 的微观摩擦学特性, 至今尚未见到报道。

随着原子力显微镜、摩擦力显微镜等扫描力显微技术发展, 为进行高分辨率的三维表面形貌测量及纳米尺度的微观摩擦磨损提供了可能。微观摩擦学研究的兴起和深入, 对揭示材料的微观摩擦磨损过程和机理, 检测宏观减摩润滑材料的微观减摩特性具有重要的意义^[5]。本工作采用磁控溅射技术, 在 Si (100) 上沉积二硫化钼薄膜, 分析了其表面形貌、结构、成分和化学价态及微观摩擦磨损性能, 并对微摩擦磨损性能与湿度、污染物和结构的关系进行了探讨。

1 实验材料和方法

(1) 薄膜制备: 在磁控溅射实验机上进行。采用钼板作阴极, 通入 Ar 和 H₂S 气体使之产生等离

子体。沉积的工艺参数为: 本底真空度为 6.6×10^{-3} Pa, 通入 Ar 气后的真空度为 0.66 Pa, 通入 H₂S 后的真空度为 2.7 Pa。靶材为纯钼, 靶压为 300 V, 靶流为 80 mA, 样品台的偏压为 -22 V, 偏流为 -10 mA, 基体温度为 100 °C, 沉积时间为 10 min。

(2) 成分结构分析: 用 X 射线衍射仪、X 光电子能谱仪分析溅射 MoS₂ 薄膜的结构、成分和化学价态。

(3) 微观形貌: 在 CSPM-930a 原子力/摩擦力显微镜上进行, 针尖为弹性常数 0.38 N/m 的 Si₃N₄。用恒力模式 ($I_{ref} = -0.02$ nA, $Delay = 200$) 沿 X 方向由 V 通道采集观察溅射 MoS₂ 薄膜的表面形貌; 利用三维表面形貌的粗糙度评定方法, 及信号—实际高度转换关系计算算术平均偏差 Ra 和均方根偏差 Rq。

(4) 微观摩擦磨损: 在 CSPM-930 原子力/摩擦力显微镜上进行。测量微摩擦力时, 首先根据 $I_{ref}-V_z$ 曲线选定进行摩擦试验时所加载荷相对应的参考电流 I_{ref} , 然后在恒力模式下 ($Delay = 200$) 沿 Y 方向 V&I 通道同时采集观察摩擦力图象; 通过改变 I_{ref} , 测量出一系列不同极轻载荷下的摩擦力图象; 在同一载荷下, 每扫描 10 次 (15 min) 测量薄膜表面的微摩擦力图象, 从而得到微摩擦力随次数 (时

* 国家自然科学基金 No. 59575032, 清华大学摩擦学重点实验室开放基金、校青年基金, 中国博士后基金, 国防科工委微机理研究专项青年基金资助项目

间)的关系曲线。为准确测量摩擦力信号,采用正、反 Y 向同时扫描的方法采集摩擦力图象,由 $f = (f_y - f_{-y})/2$ 得出真实的摩擦力信号图,进而求平均计算出真实的摩擦力信号。测量微磨损量时,首先在选定的载荷下,在 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 范围内沿 X 方向扫描 50 次,然后在 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 范围、 $I_{\text{ref}} = -0.20\text{nA}$ 条件下观察损后的表面形貌,通过信号—高度转换关系测量磨痕深度。

2 实验结果

(1) 表面形貌: 图 1 是溅射沉积 MoS_2 薄膜的表面形貌。 MoS_2 薄膜表面由针状或蠕虫状的小岛组成,经剖面分析证明小岛是溅射 MoS_2 薄膜内部柱状晶的顶部^[4]。三维表面形貌计算发现 MoS_2 薄膜的粗糙度 R_a 为 10.2nm , R_q 为 12.6nm , 表面比较光滑。

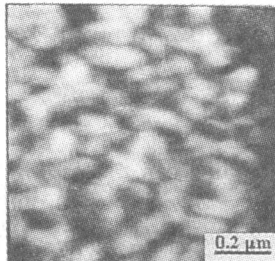


图 1 溅射 MoS_2 薄膜的表面形貌 ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)

(2) 成分, 化学价态: 图 2 是溅射 MoS_2 薄膜的 X 光电子能谱。可以看出薄膜中含有 S^{2-} ($\text{S}_{2p3/2}$ 、 162.8eV), Mo^{6+} ($\text{Mo}_{3d3/2}$ 、 232.5eV) 和 Mo^{4+} ($\text{Mo}_{3d5/2}$ 、 229.0eV), 此外还有少量的 O^{2-} (O_{1s} 、 531.6eV) 和 C。经峰谱强度的估算发现 MoS_x 中 $x = 1.728$ 。说明膜 MoS_2 膜主要由 MoS_2 和 MoO_3 组成。用 Ar^+ 溅射 MoS_2 至膜下 75nm 处发现 $\text{S}_{2p3/2}$ 、 $\text{Mo}_{3d3/2}$ 、 $\text{Mo}_{3d5/2}$ 的结合能不变, 只是 O 的含量有所减少。

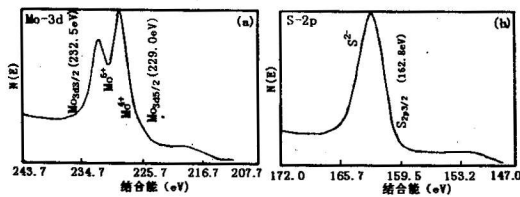


图 2 MoS_2 薄膜的 X 光电子谱, (a) Mo; (b) S。

(3) 结构: 溅射 MoS_2 薄膜的 X 射线衍射谱如图 3 所示。由图可以看出, 在 $2\theta = 33.5^\circ$ 附近出现了 MoS_2 (100) 的漫散射峰, 在 $2\theta = 11^\circ$ 附近并没有出现 MoS_2 (002) 的衍射峰。说明溅射 MoS_2 薄膜呈现非晶态的特征, 且以 MoS_2 (100) 面平行于基体表面。

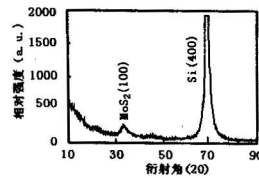


图 3 MoS_2 薄膜的 X 射线衍射谱

(4) 摩擦力图和微摩擦特征: 图 4 是沿 Y 方向同时采集的溅射 MoS_2 薄膜的表面形貌图和摩擦力图。通过对比可以看出, 摩擦力图与表面形貌间均有较好的对应性, 但二者间又略有差异; 在蠕虫状小岛的边界处, 摩擦力图有明显的灰度变化。

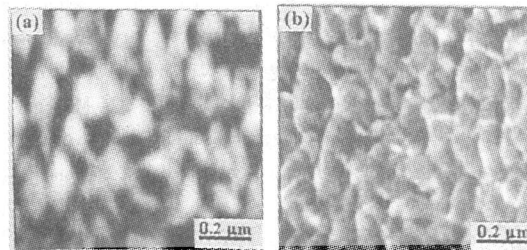


图 4 MoS_2 薄膜的表面形貌图和摩擦力图

图 4 MoS_2 薄膜的表面形貌图和摩擦力图

溅射 MoS_2 薄膜的微摩擦力与载荷、扫描次数(时间)的关系如图 5。微摩擦力几乎随载荷的增加而线性增大, 经线性回归后得:

$$f = 0.1073p + 9.123 \quad (\text{MoS}_2)$$

$$f = 0.061p + 11.457 \quad (\text{Si})$$

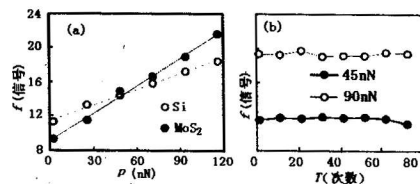


图 5 MoS_2 薄膜的微摩擦力与载荷、扫描次数的关系曲线, (a) 载荷; (b) 扫描次数。

如将微摩擦力信号与载荷直线的斜率做为材料微摩擦条件下摩擦系数的相对表征参量^[5], 可以看出溅射 MoS_2 薄膜的相对摩擦系数 (0.107) 大于单晶硅的摩擦系数 (0.06)。Bhushan^[6]经 AFM/FFM 实验得 Si_3N_4 微探针与单晶硅微摩擦系数为 0.06, 通过类推可以认为 Si_3N_4 微探针与 MoS_2 薄膜的微摩擦系数为 0.11, 与一定湿度及 H_2O 、 O_2 污染情况下的宏观摩擦系数相当^[7]。

45nN、90nN 载荷下 MoS_2 薄膜的微摩擦力随扫描次数(时间)的变化略有上下波动, 但变化范围很小, 基本保持稳定。可以说明在 MoS_2 薄膜的微

《润滑与密封》

摩擦过程中,不存在宏观摩擦过程中磨合阶段,且没有摩擦机理的转变。

(5) 微观磨损:对 MoS_2 薄膜,分别在 70nN、90nN、110nN、130nN 载荷扫描 50 次的条件下进行磨损试验,结果表明 MoS_2 薄膜的磨损量非常小,磨痕深度均在表面粗糙度的范围之内(图 6 中的 ABCD 区域)。说明在小于 130nN 载荷、扫描 50 次下,溅射 MoS_2 薄膜不会产生明显的磨损。

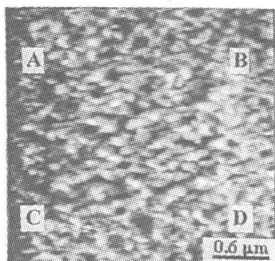


图 6 130nN、50 次扫描后 MoS_2 薄膜的表面形貌 ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$)

3 讨论

(1) 微摩擦力与温度、污染物的关系:在 MoS_2 薄膜的制备和使用过程中,由于受到气体中水蒸汽 H_2O 和 O_2 影响,通过与水或氧的反应形成 MoS_2O 和 MoO_3 ^[8]。

对 MoS_2O 和 MoO_3 , Hilton 等^[9,10,11]认为 MoO_3 的形成会降低 MoS_2 薄膜的减摩润滑能力;在薄膜表面硫富集的情况下, $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 有一定的润滑性,但当薄膜表面乏硫富氧的情况下, $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ 不具有润滑能力。因而在潮湿空气中 MoS_2 薄膜的摩擦系数远大于干燥空气或真空中的摩擦系数 (0.05)。

由图 2 可以看出, MoS_2 薄膜表面的确含有少量的 MoO_3 , 因而 MoS_2 薄膜的摩擦系数 (0.11) 大于 Si_3N_4 微探针与单晶硅的微摩擦系数 (0.06), 与一定湿度及 H_2O 、 O_2 污染情况下的宏观摩擦系数相当。

(2) 微摩擦力与薄膜结构的关系:层状固体润滑剂的润滑性能取决于材料层状结构间的低剪切强度。晶态 MoS_2 是六方结构,排列方式为 S: Mo: S: S: Mo: S..., S 与 Mo 间为强的共价键,而 S 层与 S 层间是靠弱的范德力结合起来的,因此具有较好的减摩性能。

对溅射 MoS_2 薄膜,一般都为 MoS_2 (100) (间距 0.266nm) 面平行于基面的非晶态结构。经磨损后 (31.8N, 10000rev.), 薄膜表面会发生晶体取向的改变,由 (100) 或 (110) 平行于基面转向低剪切强度的层状 (002) 面平行于基面^[2,3], 但此时的层状结构 (间距为 0.74nm), 由于薄膜是非晶态,

1999 年第 2 期

原子排列是无序的,层与层之间仍会有一定程度的 Mo-S₂ 共价键存在,其结合力比范德力要强(图 7)^[12], 因而 MoS_2 薄膜在宏观摩擦磨损过程中既会具有较低的摩擦系数,又会具有较高的耐磨性能。

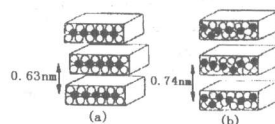


图 7 晶态和非晶态 MoS_2 的层状结构, (a) 晶态; (b) 非晶态。

对 MoS_2 薄膜的微观摩擦磨损,膜表面由 (100) 面的非晶态组成,而不是层状的 (002) 面;且在纳米载荷及有限的扫描次数下,因微摩擦力较小,薄膜表面不会发生由 (100) 面向层状 (002) 面的转化,因此 MoS_2 薄膜的微摩擦系数较大,且具有很强的耐磨能力。

4 结论

(1) 薄膜 MoS_2 表面呈蠕虫状,微观结构为 (100) 面平行于基面的非晶态,表面膜由 MoS_2 和少量 MoO_3 的组成。

(2) 在微观摩擦磨损过程中, MoS_2 薄膜的摩擦系数较大,且耐磨性能高;摩擦过程中没有磨合阶段,不存在摩擦机理的转变。

参考文献

- [1] 田民波,刘德令·薄膜科学与技术手册,北京,机械工业出版社,1991,774。
- [2] J E lince, P D Fleischauer. J, Mater. Res., 1987, 216: 827.
- [3] P D Fleischauer, R Bauer. Tribology Transactions, 1988, 31: 239.
- [4] M R Hilton, P D Fleischauer. Mater. Res.: Soc. Symp. Proc., 1989, Vol. 140, 227.
- [5] 王吉会,路新春,温诗铸·材料研究学报,1997,11 (4): 351。
- [6] Ju - AiRuan, B Bhushan. J. of Tribology, 1994, 116 (4): 378.
- [7] R N Bolster, I L Singer. Surface and coating Technology, 1991, 46: 207.
- [8] B Bhushan, B K Gupta. Handbook of Tribology, New York, McGraw - Hill Inc. 1991, 519.
- [9] M R Hilton, P Bauer, P D Fleischauer. Thin Solid Films, 1990, 188: 209.
- [10] P D Fleischauer. Thin Solid Films, 1987, 154: 309.
- [11] Xushou Zhang, etc. Thin Solid Films, 1993, 229: 58.
- [12] J L Grosseau - Poussard, P Moine, J P Villain. Thin Solid Films, 1993, 224: 52.