

递进式脉冲激光沉积 CN_x 薄膜的组织结构与摩擦学特性

郑晋翔¹ 郑晓华¹ 沈涛¹ 杨芳儿¹ 宋仁国²

(¹浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310014)

(²常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要 采用脉冲激光沉积法(PLD)在不同激光通量下烧蚀 CN_x 靶,在单晶硅基底上沉积 CN_x 薄膜。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱仪(EDS)、X射线光电子谱仪(XPS)等对薄膜的形貌、化学成分和微观结构进行了表征。采用球-盘式磨损试验机在大气(相对湿度 48%~54%)环境下测试了薄膜的摩擦学特性。结果表明,递进式 PLD 技术可显著提高 CN_x 薄膜的含氮量。当激光通量从 5.0 J/cm² 提高至 10.0 J/cm² 时,薄膜含氮原子数分数由 23.8% 上升至 29.9%,膜中 N-sp²C 键的含量上升, N-sp³C 键和 sp³C-C 键的含量下降,薄膜的磨损率从 $2.1 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 上升至 $9.0 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。摩擦系数为 0.15~0.23,激光通量 5.0 J/cm² 沉积的薄膜有最佳摩擦学性能。

关键词 薄膜;氮化碳;脉冲激光沉积;摩擦与磨损;X射线光电子谱

中图分类号 O484 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0607001

Microstructure and Tribological Behavior of CN_x Films Deposited by Iterative Pulsed Laser Deposition

Zheng Jinxiang¹ Zheng Xiaohua¹ Shen Tao¹ Yang Fang'er¹ Song Renguo²

(¹ College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China)

(² School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

Abstract The CN_x films are deposited on monocrystalline silicon substrates by pulsed laser deposition (PLD) technique with different laser fluxes and CN_x coating as the target. The morphology, composition and microstructure of the films are characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) respectively. The tribological behavior is investigated using a ball-on-disk tribometer in atmosphere (RH=48%~54%). The results show that an introduction of iterative PLD technique can improve the nitrogen content of the CN_x films remarkably. With the increase of laser flux from 5 J/cm² to 10 J/cm², the percentage of N-sp²C bonding increases and the nitrogen atom fraction of the CN_x film increases from 23.8% to 29.9%. A decreased percentage of N-sp³C and sp³C-C bonding of the CN_x film are observed and the wear rate of CN_x film increases from $2.1 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ to $9.0 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. The friction coefficient of the films ranges from 0.15 to 0.23. Compared with the others, the film deposited at laser flux 5 J/cm² exhibits an optimal tribological performance.

Key words thin films; CN_x ; pulsed laser deposition; friction and wear; X-ray photoelectron spectroscopy

OCIS codes 310.6845; 310.6860; 310.6870

收稿日期: 2012-01-16; **收到修改稿日期**: 2012-02-25

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4110645)资助课题。

作者简介: 郑晋翔(1988—),男,硕士研究生,主要从事 CN_x 薄膜制备及性能表征方面的研究。

E-mail: zhengjinxiang0570@163.com

导师简介: 郑晓华(1971—),男,博士,副教授,主要从事材料摩擦与磨损、纳米涂层制备与应用等方面的研究。

E-mail: zhengxh@zjut.edu.cn

1 引 言

1989年, A. Y. Liu等^[1]的理论计算表明 β - C_3N_4 的弹性模量与金刚石十分接近,由此预言了 β - C_3N_4 的超硬特性并引起国内外的广泛关注。氮化碳材料具有高化学惰性、良好的力学及摩擦学性能等优点^[2],它在生物医学、电子与光学器件、微型机电系统以及减摩润滑等领域应用前景广阔。

目前,制备氮化碳材料的常用方法包括高压热解法^[3]、离子注入法^[4]、化学气相沉积法^[5]、电化学沉积法^[6]、磁控溅射法^[7]以及脉冲激光沉积法(PLD)^[8~10]等,但至今未能制备出成分满足化学计量比的宏观尺度氮化碳晶体,氮化碳材料以低含氮量的非晶体或者微晶的形式存在。采用了诱导耦合等离子体化学气相沉积^[11]、射频放电增强PLD^[12,13]等技术,可制备含氮量高一些的 CN_x 薄膜。

PLD法制备 CN_x 薄膜时采用石墨为靶材,氮气为反应气体。由于激光烧蚀产生的等离子羽辉含氮量不高以及氮分子的离子率低^[14],薄膜以非晶态为主,含氮量一般低于35%原子数分数^[15]。基于此,本文提出以PLD法合成的 CN_x 薄膜为靶材,在氮气中激光烧蚀制备 CN_x 薄膜新方案(简称为递进式PLD),以尝试实现等离子体羽辉含氮量的提升及薄膜含氮量和微观结构的改善。本文报道了在不同激光通量下递进式脉冲激光沉积 CN_x 薄膜的成分、微观结构和摩擦学特性的变化规律。

2 实验部分

2.1 靶材和薄膜的制备

实验所用脉冲激光器为德国产KrF受激准分子激光器(Lamda Compex pro-201型, $\lambda=248$ nm, $\tau=25$ ns),脉冲激光沉积设备由中国科学院沈阳科学仪器中心制造,球形真空室直径为450 mm,最高真空度为 6.67×10^{-5} Pa。

靶的制备:将高纯石墨靶(直径60 mm,质量分数99.999%)依次在丙酮和无水乙醇溶液中充分除油;热风吹干后装入沉积室,真空除气24 h。之后用低通量激光脉冲对石墨靶表面进行烧蚀清洗以去除表面杂质。用单晶硅基片(N型<111>)为衬底材料,采用常规方法清洗后备用^[16,17]。当真空室本底气压低于 2×10^{-4} Pa之后,引入通量为 6.7 J/cm²的脉冲激光在高纯氮气(体积分数为99.99%)中沉积 CN_x 薄膜,其他工艺参数为:室温、脉冲频率10 Hz、靶基距45 mm、氮气压强5 Pa。沉积过程中

始终保持激光束沿水平和垂直方向扫描,以获得成分和膜厚均匀的 CN_x 薄膜。经过500 h的沉积,最终获得厚度约0.33 mm的 CN_x 靶。能谱法(EDS)测定结果表明, CN_x 靶的含氮原子数分数约19.2%。

CN_x 薄膜的制备:将制备好的 CN_x 靶安装到靶座上,然后分别以5.0、6.7、8.3、10.0 J/cm²的激光通量进行烧蚀并制备出 CN_x 薄膜,沉积时间为15 min,其他条件与制备 CN_x 靶相同。

2.2 薄膜的表征方法

CN_x 薄膜样品的表面形貌在Hitachi S-4700场发射扫描电镜(FE-SEM)上观察,加速电压为15 kV;采用EDS测定薄膜的含氮量,加速电压15 kV,采样时间100 s。

薄膜样品的X射线光电子谱(XPS)表征在Kratos Axis Ultra DLD型多功能电子能谱仪上进行。激发源为单色Al K α 射线(1486.7 eV),功率约300 W,分辨率0.8 eV,能量步长0.05 eV。采用铜(Cu 2p_{3/2}, 932.67 eV)和银(Ag 3d_{5/2}, 368.26 eV)标样进行能量定标。谱线拟合在XPSPEAK软件中进行,先用Shirley法扣除背底,然后用洛伦兹-高斯函数进行拟合。

薄膜样品的摩擦磨损性能测试采用WTM-2E型可控气氛微型摩擦磨损试验机进行,对磨材料为直径4 mm的Si₃N₄陶瓷球,法向载荷50 g,电机转速300 r/min,回转半径3 mm,空气相对湿度(RH)48%~54%。薄膜磨损体积的测定:采用Dektak 3型台阶仪测出样品表面磨痕的截面轮廓,然后计算出截面面积和磨损体积。在每个样品的摩擦圆上随机选取10个位置进行测量,取磨损体积的平均值作为样品磨损体积,所有磨损体积的偏差均在样品磨损体积的 $\pm 15\%$ 以内。依据法向载荷、滑行距离和样品磨损体积,最终计算出薄膜的磨损率。

3 结果与讨论

3.1 薄膜的组织结构分析

图1所示为 CN_x 薄膜的表面形貌照片。由图可见,所有样品表面由尺寸100~300 nm的颗粒物组成,分布也比较均匀,未观察到尺寸达微米量级的大液滴。一般认为,PLD法制备薄膜时低激光通量容易获得高表面质量的薄膜^[18]。这是因为低激光通量时靶材的烧蚀率低,产生的等离子体羽辉密度较小,激发出的原子团簇不易聚集;另一方面,大液滴由于动能较小而不易被样品表面收集。注意到图1中样品的表面粗糙程度无明显差异,几乎与激

光通量无关,认为这是由于靶的致密程度低引起的。因为实验制备出的 CN_x 靶比石墨靶疏松,导致靶材的烧蚀率很高(实验时观察到等离子体羽辉的尺寸

比烧蚀石墨靶材时大得多),激光通量对等离子体羽辉尺寸的影响被显著弱化了。

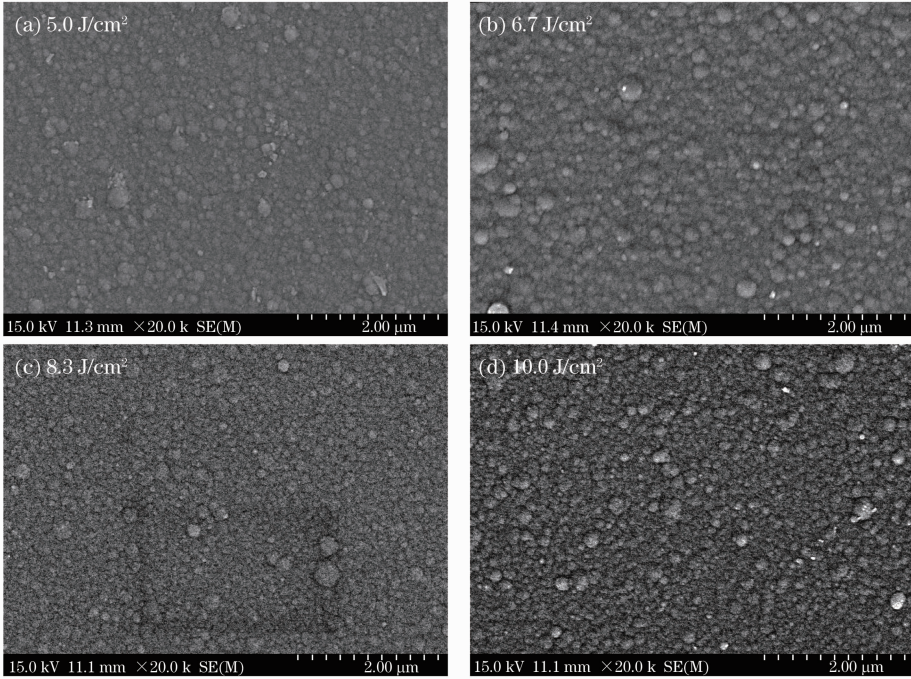


图1 样品表面形貌 SEM 照片

Fig. 1 Morphology SEM images of samples

靶材的高烧蚀率使薄膜有较高的沉积速率。图 2 所示为激光通量 $6.7 J/cm^2$ 时薄膜的横截面形貌,从图中可测得薄膜厚度约为 $1.05 \mu m$,对应的沉积速率为 $70 nm/min$,是 CN_x 靶生长速率的 6 倍以上。薄膜以柱状结构方式生长,其他样品的横截面形貌与此类似。这种形貌与等离子体羽辉到达基体过程中团簇形核和长大所需的能量有关,即与团簇的表面迁移率有关^[19]。

势, $10.0 J/cm^2$ 时薄膜的含氮量达到最高值 29.9% 原子数分数。这是因为随着激光通量的增加,烧蚀出的粒子(或团簇)动能增大,与氮分子的相互作用增强,从而形成了更多的 CN 基团并沉积到样品表面^[20,21]。激光通量为 $6.7 J/cm^2$ 时,薄膜的含氮原子数分数为 25.7% ,甚至激光通量为 $5.0 J/cm^2$ 时沉积的薄膜含氮量也超过 CN_x 靶。这充分说明通过烧蚀 CN_x 靶能使 CN_x 薄膜的含氮量实现递进式增长。

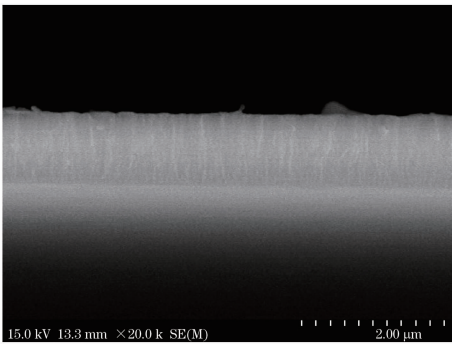


图2 样品的横截面 SEM 照片(激光通量为 $6.7 J/cm^2$)

Fig. 2 Cross-sectional morphology SEM image of sample (laser flux is $6.7 J/cm^2$)

图 3 所示为 CN_x 薄膜含氮量随激光通量的变化情况,其中的虚线表示 CN_x 靶的含氮量。随着激光通量的增加,薄膜中 N 含量几乎呈线性增加趋

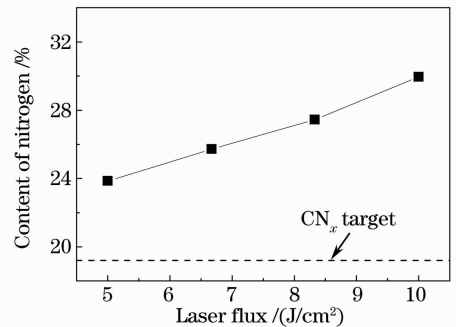


图3 CN_x 薄膜含氮原子数分数与激光通量的关系

Fig. 3 Dependence of nitrogen content of CN_x film with laser flux

不同激光通量下 CN_x 薄膜的 C_{1s} 和 N_{1s} 高分辨 X 射线光电子谱如图 4 所示。由参考仪器附带的

XPS 数据库以及诸多文献可知,所有 CN_x 薄膜的 C_{1s} 谱图可以分解为 5 个峰,分别将峰位 284.5 ± 0.1 eV ($1^\#$ 峰), (285.4 ± 0.1) eV ($2^\#$ 峰), (286.2 ± 0.1) eV ($3^\#$ 峰), (287.4 ± 0.1) eV ($4^\#$ 峰) 和 (288.3 ± 0.2) eV ($5^\#$ 峰) 对应于 sp^2C-C , sp^3C-C , $N-sp^2C$, $N-sp^3C$ 和 $C-O$ 键。 CN_x 薄膜的 N_{1s} 谱图可以用 2

个峰拟合,分别位于 (398.7 ± 0.1) eV ($1^\#$ 峰) 和 (400.1 ± 0.1) eV ($2^\#$ 峰), $1^\#$ 峰对应于薄膜中的 $N-sp^3C$ 键, $2^\#$ 峰对应于 $N-sp^2C$ 键。拟合后的结果如表 1 所示,表中 P_n 表示 $n^\#$ 峰卷积面积的百分比。

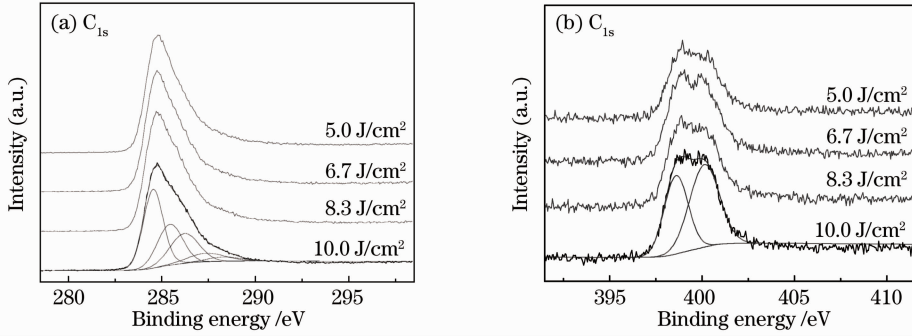


图 4 不同激光通量下 CN_x 薄膜的 C_{1s} (a) 和 N_{1s} (b) 的 XPS 谱

Fig. 4 (a) C_{1s} and (b) N_{1s} XPS spectra of the CN_x films deposited at various laser fluxes

表 1 CN_x 薄膜的 C_{1s} 和 N_{1s} 谱图拟合结果

Table 1 Fitting results of C_{1s} and N_{1s} XPS spectra of the CN_x films

Laser flux / (J/cm^2)	C_{1s}					N_{1s}
	$P_1/\%$	$P_2/\%$	$P_3/\%$	$(P_3 + P_4) / \%$	$P_4 / (P_3 + P_4)$	$P_1 / \%$
5.0	44.9	29.3	12.7	22.4	0.43	0.55
6.7	46.3	25.0	16.2	25.3	0.36	0.47
8.3	43.6	23.5	18.8	27.9	0.33	0.44
10.0	40.8	25.8	21.7	29.7	0.27	0.43

由于薄膜中 $C-O$ 键的原子数分数为 $3.5\% \sim 4.8\%$, 因此薄膜含氮量可近似地由 C_{1s} 谱中的 $(P_3 + P_4)$ 给出。由表 1 可知,随着激光通量的增大, $(P_3 + P_4)$ 随之增大,这说明薄膜含氮量随着激光通量的增大而升高,该趋势与 EDS 测试结果相符(图 3)。表 1 中 P_3 代表 $N-sp^2C$ 键的含量,随着激光通量的提高而提高;而 $P_4 / (P_3 + P_4)$ 代表薄膜中 $N-sp^3C$ 在 $N-C$ 键中的百分比,呈下降趋势。这说明随着激光通量的增大,薄膜中的氮原子更倾向于形成 $N-sp^2C$ 键。由于薄膜的 N_{1s} 谱图采用了 2 个峰拟合,因此 N_{1s} 谱中的 P_1 也能反映 $N-sp^3C$ 在 $N-C$ 键中的百分比,其变化趋势与 C_{1s} 谱中得到的结果一致。薄膜中碳原子 sp^3 杂化键的含量可由 $(P_2 + P_4)$ 得到,它随激光通量的增大而减少,这表明薄膜中碳原子 sp^3 杂化程度呈下降趋势。

3.2 摩擦性能分析

图 5 所示为摩擦磨损实验过程中 CN_x 薄膜的摩擦系数变化曲线。通过对比可知,激光通量为 $5.0 J/cm^2$ 时薄膜的摩擦系数最为平稳,平均值也最低(约为 0.15);而其他薄膜的摩擦系数平均值则随

激光通量的提高由 0.23 下降至 0.21。薄膜磨损之后的形貌照片如图 6 所示。虽然不同激光通量下薄膜样品表面的磨痕宽度不同,但磨痕比较均匀,未出现脱落、起皮、磨穿等现象。对样品的磨痕截面进行测量并计算之后,得到了样品的磨损率,结果如图 7 所示。

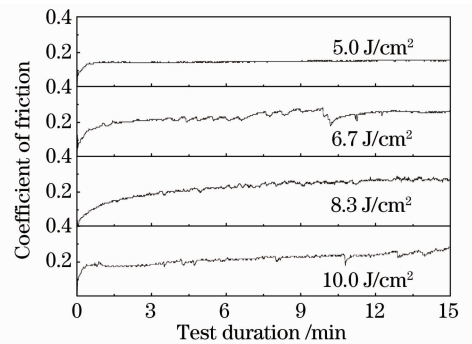


图 5 CN_x 薄膜摩擦系数随测试时间的变化

Fig. 5 Dependence of the friction coefficient of CN_x films with test duration

磨损率定量反映了薄膜的耐磨性能,磨损率越大,薄膜的耐磨性越低。由图 7 可知,薄膜的磨损率

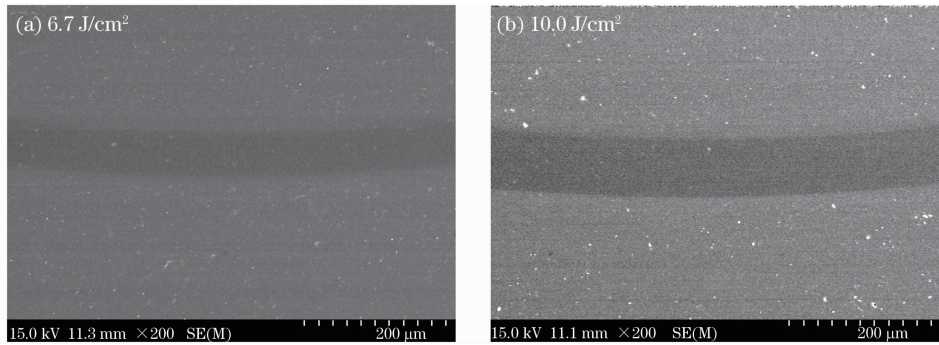


图6 CN_x薄膜磨损后的表面形貌

Fig. 6 SEM images of wear tracks of CN_x films after wear test

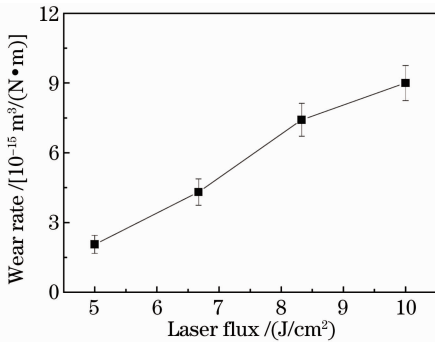


图7 不同激光通量下CN_x薄膜的磨损率

Fig. 7 Wear rate of the CN_x films deposited at various laser fluxes

随激光通量的提高而增大,说明薄膜的耐磨性呈下降趋势。这可归因于薄膜中碳原子 sp³ 杂化程度的降低。因为薄膜中碳原子 sp³ 杂化程度越低,薄膜的硬度越低,弹性模量也越小^[8]。激光通量为 5.0 J/cm² 时薄膜的耐磨性最好,主要原因是薄膜中碳原子 sp³ 杂化程度最高,另一方面是薄膜的摩擦系数低,对降低磨损率起到一定贡献。

不同制备技术下获得的 CN_x 薄膜,其机械性能存在显著差异,变化趋势也不尽相同。文献[22]报道磁控溅射 CN_x 薄膜含氮原子数分数从 12% 上升至 24% 时,摩擦系数从 0.25 上升至 0.50,磨损率由 5.6 × 10⁻¹⁷ m³/(N·m) 增大到 1.3 × 10⁻¹³ m³/(N·m),波动范围颇大。文献[23]中 CN_x 薄膜含氮原子数分数从 16% 上升至 26% 时,其摩擦系数从 0.19 上升至 0.45,磨损率由 2.2 × 10⁻¹⁷ m³/(N·m) 上升至 4.8 × 10⁻¹⁷ m³/(N·m),增加幅度较小。但是,文献[24]中 CN_x 薄膜的含氮原子数分数由 16.0% 增加至 25.8% 时,薄膜摩擦系数从 0.39 下降至 0.31,磨损率约为 2 × 10⁻¹⁴ m³/(N·m)。文中递进式 PLD 技术获得的 CN_x 薄膜,其含氮原子数分数为 23.8%~29.9%,摩擦系数为 0.15~0.23,薄膜的

磨损率为 (2.1~9.0) × 10⁻¹⁵ m³/(N·m),结果与文献[24]较为接近。

4 结 论

通过对不同激光通量下烧蚀 CN_x 靶制备 CN_x 薄膜的成分、形貌、原子成键结构以及摩擦学特性研究,得到如下结论:

1) 采用递进式 PLD,即利用烧蚀 CN_x 靶制备 CN_x 薄膜,实现薄膜含氮量的递进增加是完全可行的;

2) 激光通量的增加将导致 CN_x 薄膜含氮量上升、碳原子 sp³ 杂化程度降低以及耐磨性的下降,而对表面形貌无明显影响;

3) 薄膜的摩擦系数位于 0.15~0.23 之间,激光通量为 5.0 J/cm² 时薄膜的摩擦学性能最佳。

参 考 文 献

- 1 A. Y. Liu, M. L. Cohen. Prediction of new low compressibility solids[J]. *Science*, 1989, **245**(4920): 841~842
- 2 X. H. Zheng, J. P. Tu, R. G. Song. Microstructure and tribological behavior of pulsed laser deposited a-CN_x films[J]. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(10): 3211~3215
- 3 Ma Zhibin. Progress in the synthesis and characterization of carbon nitride crystals[J]. *New Carbon Materials*, 2006, **21**(3): 277~283
马志斌. 氮化碳晶体的研究进展[J]. *新型炭材料*, 2006, **21**(3): 277~283
- 4 Xin Huoping, Shi Xiaohong, Zhu Hong *et al.*. Formation of carbon nitride CN_x by high dose nitrogen implantation into carbon film[J]. *Nuclear Techniques*, 1996, **19**(2): 90~92
辛火平, 石晓红, 朱宏等. 高剂量 N⁺ 注入碳膜形成氮化碳 CN_x 的研究[J]. *核技术*, 1996, **19**(2): 90~92
- 5 S. Kundoo, K. K. Chattopadhyay. Synthesis and optical characterization of amorphous carbon nitride thin films by hot filament assisted RF plasma CVD[J]. *Vacuum*, 2003, **69**(4): 496~499
- 6 M. Yamazato, A. Higa, T. Oshiro *et al.*. Preparation of carbon nitride films by DC arc plasma jet CVD[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, **15**(4): 917~920

- 7 A. Lagrini, S. Charvet, M. Benlahsen *et al.*. Microstructure and electronic investigations of carbon nitride films deposited by RF magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **482**(1-2): 41~44
- 8 X. H. Zheng, J. P. Tu, R. G. Song. Microstructure and tribological performance of CN_x-TiN_x composite films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Materials and Design*, 2010, **31**(4): 1716~1719
- 9 Lin Xiaodong, Hu Juguang, Liu Yi *et al.*. Time-resolved spectral characteristics of carbon emission for diamond-like film prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 815~818
林晓东, 胡居广, 刘毅等. 脉冲激光沉积类金刚石膜时碳发射谱的时间分辨特性 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 815~818
- 10 Luo Le, Wang Yi, Chu Yaqiong *et al.*. Influence of nitrogen pressure on diamond-like carbon film deposited by pulsed laser and its infrared property [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(9): 0907001
罗乐, 汪毅, 储雅琼等. 氮气压强对脉冲激光沉积类金刚石薄膜和红外光学特性的影响 [J]. *中国激光*, 2011, **38**(9): 0907001
- 11 J. Bulir, M. P. Delplancke-Ogletree, J. Lancok *et al.*. Preparation of nitrogen-rich CN_x films with inductively coupled plasma CVD and pulsed laser deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, **19**(9-10): 1901~1909
- 12 J. Bulir, M. Novotny, M. Jelinek *et al.*. Pulsed laser deposition of CN films: role of r. f. nitrogen plasma activation for the film structure formation [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, **11**(3-6): 1223~1226
- 13 J. Zemek, M. Jeli, V. Vorli *et al.*. Carbon nitride layers created by laser deposition combined with RF discharge [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**(10): 548~551
- 14 X. H. Zheng, J. P. Tu, R. G. Song. Fabrication, microstructure and tribological behavior of pulsed laser deposited a- CN_x/TiN multilayer films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, **205**(3): 902~908
- 15 P. M. Ossia, C. E. Bottani. Pulsed-laser deposition of carbon from DLC to cluster-assembled films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **482**(1-2): 2~8
- 16 Liu Chunyang, Sun Lidong, Fu Xing. Si microstructure fabricated by 355 nm nanosecond pulsed laser and its fluorescence microscopy study [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2140~2142
刘春阳, 孙立东, 傅星. 355 nm 纳秒脉冲激光在硅表面照射形成微结构及其荧光检测 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2140~2142
- 17 Liu Weiwei, Lin Xin, Yang Gaolin. Crystallization behavior of hea-affected zone by laser remelting bulk metallic glass $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2105~2110
刘伟伟, 林鑫, 杨高林. 脉冲激光重熔 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金非晶的热影响区晶化行为 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2105~2110
- 18 Luo Le, Zhang Junfang, Fang Xiaodong *et al.*. Influence of the laser pulsed energy upon the diamond-like carbon film and its infrared property [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(12): 3122~3126
罗乐, 张君芳, 方晓东等. 激光脉冲能量对类金刚石薄膜及其红外光学特性的影响 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(12): 3122~3126
- 19 Tsuyoshi Yoshitake, Takashi Nishiyama. Atomic force microscope study of carbon thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Applied Surface Science*, 1999, **141**(1-2): 129~137
- 20 Zhang Duanming, Zhao Xiujian, Li Zhihua *et al.*. Pulsed Laser Deposition Dynamics and Thin Film Deposited onto Glass [M]. Wuhan: Hubei Science and Technology Press, 2006. 60~79
张端明, 赵修建, 李智华等. 脉冲激光沉积动力学与玻璃基薄膜 [M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2006. 60~79
- 21 Stephen Muhl, Juan Manuel Méndez. A review of the preparation of carbon nitride films [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, **8**(10): 1809~1830
- 22 V. Hajek, K. Rusnak, J. Vlcek *et al.*. Tribological study of CN_x films prepared by reactive d. c. magnetron sputtering [J]. *Wear*, 1997, **213**(1-2): 80~89
- 23 E. Broitman, N. Hellgren, O. Wänstrand *et al.*. Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive magnetron sputtering [J]. *Wear*, 2001, **248**(1-2): 55~64
- 24 L. Ipaz, L. Yate, T. Polcar *et al.*. Mechanical and tribological characterization of CN_x films deposited by d. c. reactive magnetron sputtering [J]. *Physica Status Solidi (C)*, 2007, **4**(11): 4267~4274