

# 纳米尺度单晶锆各向异性摩擦磨损性能试验研究

杨晓京, 刘艳荣, 杨小江, 方聪聪

(昆明理工大学, 云南 昆明 650500)

**摘要:** 利用纳米压痕仪和原子力显微镜, 分别对单晶锆 Ge (100)、Ge (110)、Ge (111) 3种晶向的表面进行纳米尺度下的摩擦磨损试验。在较大载荷的条件下, 3种不同晶面取向的单晶锆磨损情况均呈现沟槽形式, 沟槽两侧出现明显的碎屑堆积现象。在划痕试验过程中, 单晶锆的磨损性能受晶面取向影响较小; 单晶锆的摩擦力随着滑动速度的增加而增加。而且, 随着滑动速度的增大, 晶体表面出现严重的磨损-沟槽损伤, 沟槽两侧碎屑堆积的体积也越来越大, 沟槽的深度也逐渐增大; 单晶锆在较低载荷下, 摩擦力基本保持稳定, 但随着载荷的增大, 单晶锆的摩擦力呈非线性增长, 载荷增大一定值时, 晶体表面发生明显的由塑性变形向脆性破坏转变的脆塑转变过渡过程, 导致单晶锆表面发生脆性剥离, 形成沟槽两侧碎屑堆积。

**关键词:** 纳米尺度; 单晶锆; 纳米压痕; 各向异性; 摩擦; 磨损

**中图分类号:** TN304.1<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)08-1904-05

纳米技术是 21 世纪高科技的前沿技术。随着纳米科技的发展, 微机电系统 (Micro Electro Mechanical System, MEMS) 在汽车、航空航天、通讯、医疗、环境保护等方面具有越来越广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。然而, 由于表面和尺寸效应的影响, 当器件尺度减小到微纳米量级时, 微机电系统中表面力相对体积力增大近千倍, 因而与表面相关的摩擦、磨损、粘性阻力和表面张力等对系统的影响比与体积相关的惯性力和电磁力的影响更加显著, 表面力成为影响系统性能的关键因素<sup>[2,3]</sup>。这种表面作用在系统运行过程中各构件发生接触时尤为明显, 因此 控制微机电系统接触 (摩擦) 表面的摩擦、磨损等问题成为现在微机电系统亟待解决的问题。

晶体硅、晶体锆等材料是制作微纳米器件常用的材料, 目前, 对单晶硅微纳米尺度的材料特性研究较多, 李德刚<sup>[4]</sup>等通过纳米压痕实验对 3 种不同晶面取向的单晶硅的各向异性进行研究。当加载载荷较大时, Si (111)测量的弹性模量最小。Bhowmick<sup>[5]</sup>等通过毫米级的硬质圆球对 Si (100)、Si (111)和多晶硅的表面进行径向疲劳损伤研究。发现循环次数增加, Si (100)表面损伤最为严重, 对 Si (100)、Si (111)、多晶硅进行多次相同周期的径向压痕试验, 发现 Si (100)表面裂纹呈正方形, Si (111)表面裂纹呈六边形, 多晶硅表面裂纹呈圆环形, 这表明材料的摩擦磨损与单晶晶体的各向异性有关。

目前, 很多研究表明微机电系统中各构件的摩擦磨损不仅取决于所用的材料晶体, 载荷、运动速度、周围环境 (大气、温度和湿度等) 都是影响系统摩擦行为的重要参数<sup>[6,7]</sup>。姜燕等<sup>[8]</sup>用硅针尖扫描氯化钠表面发现微摩擦力随滑动速度的对数成线性增大; Tambe 等<sup>[9]</sup>研究了纳米尺度下滑动速度在 1 和 10 mm/s 范围内的摩擦力与速度之间的关系, 并提出了纳米尺度下的摩擦力-速度模型。

锆金属单晶属于第 IV 主族元素、金刚石结构, 锆具有比较优越的物理和化学性质, 其主要应用于半导体材料、红外光学材料、化工催化剂、医学应用及其他一些新用途领域<sup>[10]</sup>。尤其在微电子领域, 随着芯片和晶体管的小型化, 摩尔定律正面临硅基材料物理尺寸上的限制, 需要开发一种新的材料来突破这一限制, 锆的优异性使得锆基衬底有可能取代硅而应用于先进纳米电子器件<sup>[11,12]</sup>。然而, 对晶体锆材料在微纳米尺度下的材料特性研究相对较少, 因此, 有必要研究晶体锆在纳米尺度下的微摩擦磨损行为。

本工作利用纳米压痕仪和原子力显微镜 (AFM), 在不同的载荷和滑动速度下, 对 Ge (100)、Ge (110)、Ge (111) 3种晶向的表面进行纳米划痕试验, 以考察晶体锆在各向异性、不同载荷和滑动速度下的摩擦磨损行为, 通过研究晶体锆在不同条件下的摩擦磨损特性, 探讨晶体锆的微摩擦磨损机制, 为纳米器件的研制和开发提供理论依据, 同时丰富和发展了微观摩擦学理论。

收稿日期: 2014-08-22

基金项目: 国家自然科学基金 (11062003, 51365021)

作者简介: 杨晓京, 男, 1971 年生, 博士, 教授, 昆明理工大学机电工程学院, 云南 昆明 650500, E-mail: xjyang@vip.sina.com

### 1 纳米尺度单晶锗摩擦磨损试验理论基础

在纳米尺度接触试验中，金刚石探针与样品表面接触的状态如图 1 所示<sup>[13]</sup>。图 1a 中法向载荷与斥力相互平衡，通过原子力显微镜（AFM）可以测量样品表面形貌，在此种情况下样品的表面不会产生变形。图 1b 所示为样品变形的情况。当施加的垂直载荷增加到一定值时，也就是探针和样品表面的接触应力大于样品的硬度值时，样品的表面产生塑性变形，此时探针在样品表面做划痕试验，会发现样品表面的划痕成沟槽状，且沟槽的深度随载荷的增加而增加。

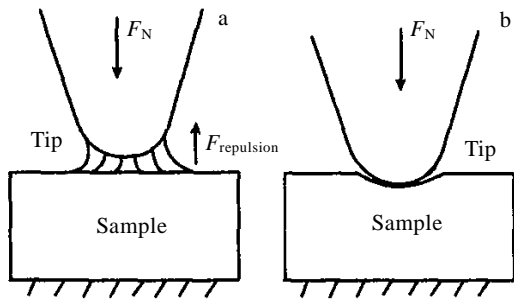
在纳米尺度滑动接触试验中，常用的方法是对滑动压头施加法向载荷，滑动压头将逐渐划入试样的表面，并使装有试样的样品台沿切向方向水平匀速运动，图 2 给出了滑动接触试验过程示意图。

在滑动接触试验过程中，仪器可以给出摩擦力、法向载荷、切向载荷和摩擦系数等参数随滑动距离或时间连续变化的数据，其中摩擦系数的定义公式为：

$$\eta = \frac{F_L}{F_N} \tag{1}$$

式中， $\eta$  为摩擦系数； $F_N$  为法向载荷； $F_L$  为切向载荷。

从上式可以看出，固体摩擦遵循 Amontons 摩擦公式，即摩擦力（即切向力）与载荷（即法向载荷）



( $F_N$ -normal load applied,  $F_{repulsion}$ -repulsion force between probe and surface of sample)

图 1 探针与表面的不同接触状态

Fig.1 Different contact state between probe and surface

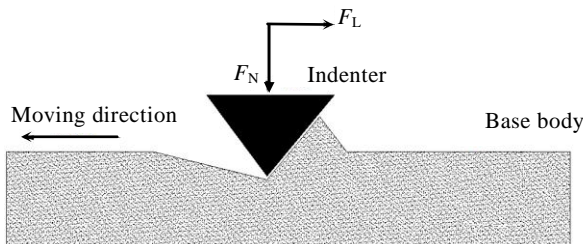


图 2 金刚石针尖和试件表面滑动接触过程示意图

Fig.2 Sketch map of the process of sliding contact between diamond indenter and surface of sample

成正比。但是大量的理论和实验研究表明，纳米尺度摩擦力与法向载荷之间并不是线性关系，摩擦系数  $\eta$  不是恒定值。

根据 Bowden 和 Tabor<sup>[14]</sup>的摩擦理论，两表面间的摩擦阻力  $F_t$  可分为界面摩擦力  $F_c$  和犁沟摩擦力  $F_p$ ，即

$$F_t = F_c + F_p \tag{2}$$

其中， $F_c = \tau A_c$  为粘着摩擦力， $F_p = \mu_p F_N$  为塑性变形引起的材料迁移（犁沟）所需的力，式中  $\tau$  为极限剪切应力， $A_c$  为接触面积， $\mu_p$  为犁沟摩擦系数， $F_N$  为法向载荷。接触面积  $A_c$  可以根据 Johnson<sup>[15]</sup>等人提出的塑性接触的 JKR 理论计算

$$A_c = \pi a^2 \tag{3}$$

式中， $a$  为表面粘着能影响下的接触圆半径。

Tambe 等<sup>[9]</sup>提出了纳米尺度下的摩擦力-速度模型。原子尺度的粘滑摩擦力  $F$  与针尖滑移速度  $V$  数学表达式为：

$$F = c_1 \ln\left(\frac{V}{V_{临}}\right) + c_2 \tag{4}$$

其中， $c_1, c_2$  为常数， $V_{临}$  为针尖对样品产生滑动时的临界速度。

### 2 试验过程

#### 2.1 不同晶面取向及滑动速度的单晶锗划痕试验

首先进行定载划痕试验，仪器为美国 Agilent 公司生产的 Nano indenter G200 纳米压痕仪，其负载分辨率 10 nN，Z 方向的位移分辨率  $< 0.01 \mu\text{m}$ ，压头采用曲率半径 50 nm 的 Berkovich 金刚石探针，分别取 3 种不同晶向的单晶锗片 Ge (100)、Ge (110)、Ge (111)，针尖的滑移速度取 10、50、100  $\mu\text{m/s}$ ，划痕距离为 100  $\mu\text{m}$ ，针尖法向载荷为 5 mN。

划痕结束后，单晶锗的划痕形貌由原子力显微镜表征，采用 Veeco 公司生产的 Dimension3100 原子力显微镜，其 Z 方向的分辨率  $< 0.05 \text{ nm}$ ，X、Y 方向  $\pm 2 \text{ nm}$  定位精度，压头为曲率半径 20 nm 的 Berkovich 金刚石探针。

#### 2.2 不同载荷的单晶锗划痕试验

在本试验中，采用单晶锗片 Ge (100)，所使用仪器与单晶锗晶面取向对单晶锗磨损影响试验中一样。划痕试验所采用的法向载荷为 50  $\mu\text{N}$ 、500  $\mu\text{N}$ 、5 mN、50 mN，划痕距离为划痕距离为 100  $\mu\text{m}$ ，针尖的滑移速度为 10  $\mu\text{m/s}$ 。划痕结束后，单晶锗的划痕形貌由原子力显微镜表征。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同晶面取向单晶锗定载划痕摩擦磨损性能

由图 3a 和 3b 单晶锗的划痕图可以看出，在载荷

5 mN, 滑动速度为 50  $\mu\text{m/s}$  的条件下做往复划痕试验, 发现 Ge (100)和 Ge (111)表面的划痕呈现沟槽状, 划痕沟槽两侧有明显的碎屑堆积现象, 而且 Ge(100)边缘的碎屑堆积比 Ge (111)相对较多, 划痕较深较宽。王健强等<sup>[16]</sup>研究发现单晶锗显微硬度  $H$  为 7.546 GP~8.624 GP, 且 Ge 的 (100)、(110)、(111) 3 个典型晶面的显微硬度的关系为  $H^{(100)} < H^{(110)} < H^{(111)}$ , 这与王健强的研究结果相一致。

通过划痕仪上的传感器可以测得划痕过程中移动距离和摩擦力的数据。图 4 为 Ge (100)、Ge (110)、Ge (111)在滑移速度为 50 和 100  $\mu\text{m/s}$  时的位移-摩擦力曲线图。0~10 和 60~70 nm 之间分别是探针准备接触压入和脱离的阶段, 10~60 nm 是接触滑动过程阶段, 由曲线中可以看出, 加载到 5 mN 以后开始滑动, 摩擦力迅速增大而且出现了跳动, 这可能与锗表面磨损形式的转变有关: 当载荷增大到一定值后, 晶体锗

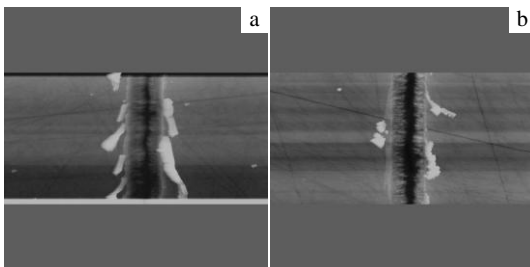


图 3 Ge (100)和 Ge (111)在 5 mN 载荷下 50  $\mu\text{m/s}$  的划痕图  
Fig.3 The scratch images of Ge (100) (a) and Ge (111) (b) with 5 mN load and 50  $\mu\text{m/s}$  sliding speed

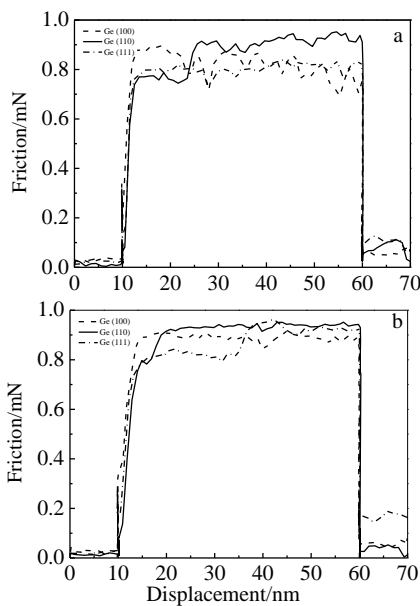


图 4 接触载荷 5 mN 时 3 种晶向的距离-摩擦力曲线  
Fig.4 Friction force-displacement curves of the three crystal orientation with 5 mN load: (a) the sliding speed 50  $\mu\text{m/s}$  and (b) the sliding speed 100  $\mu\text{m/s}$

表面发生严重的塑性变形, 发生了材料的去除, 导致沟槽两侧碎屑堆积。但是, 划痕试验过程中, Ge (100)、Ge (110)、Ge (111)的磨损并无明显的变化规律。当滑动速度为 50  $\mu\text{m/s}$ , 探针滑动距离到 40 nm 处时, Ge (100)的摩擦力为 0.809 mN, Ge (110)为 0.915 mN, Ge (111)为 0.808 mN, 摩擦力  $f^{(111)} < f^{(100)} < f^{(110)}$ ; 当滑动速度为 100  $\mu\text{m/s}$ , 探针滑动距离到 40 nm 处时, Ge (100)的摩擦力为 0.845 mN, Ge (110)为 0.915 mN, Ge (111)为 0.949 mN, 摩擦力  $f^{(100)} < f^{(110)} < f^{(111)}$ 。

根据上述试验结果表明, 在划痕试验中, 当试件表面产生沟槽时, 晶面取向对单晶锗塑性变形的摩擦磨损影响不大。至于晶面取向对隆起的产生是否有一定的影响, 尚未开展系统研究。

### 3.2 不同滑动速度单晶锗定载划痕摩擦磨损性能

图 5 为 Ge (100)在 5 mN 载荷下, 分别以 10  $\mu\text{m/s}$ , 50  $\mu\text{m/s}$ , 100  $\mu\text{m/s}$  的滑动速度做往复划痕试验的摩擦力-位移曲线。由曲线中可以看出, 加载到 5 mN 以后开始滑动, 摩擦力迅速增大出现波动, 而且速度越小, 波动越大, 随着滑动速度的增加, 摩擦力趋于稳定。同时从图中还可以发现滑动速度越大, 摩擦力越大。当滑动速度为 10  $\mu\text{m/s}$  时, 30 nm 处摩擦力为 0.546 mN, 速度为 50  $\mu\text{m/s}$  时, 30 nm 处摩擦力为 0.849 mN, 速度为 100  $\mu\text{m/s}$  时, 30 nm 处摩擦力为 0.901 mN。

图 6 是晶体锗 Ge (100) 在不同滑动速度下划痕损伤的 AFM 形貌图。由图可以看出, 在不同的滑动速度下单晶锗表面均出现了严重的磨损-沟槽损伤。而且, 随着滑动速度的增大, 沟槽两侧碎屑堆积的体积也越来越大, 沟槽的深度也逐渐增大。由此可见, 滑动速度对单晶锗的摩擦磨损有很大的影响。

表 1 总结了纳米尺度下滑动速度对单晶锗磨损的影响定律。单晶锗在纳米尺度下会表现不同的磨损特征, 在微观单点接触的条件下, 单晶锗的划痕损伤主要表现为 2 种形式: 隆起的形成和沟槽的出现<sup>[17]</sup>。

### 3.3 载荷对单晶锗摩擦磨损影响规律

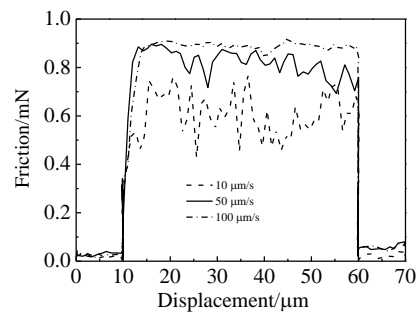


图 5 不同滑速下摩擦力-位移曲线  
Fig.5 Friction force-displacement of samples with different sliding speed

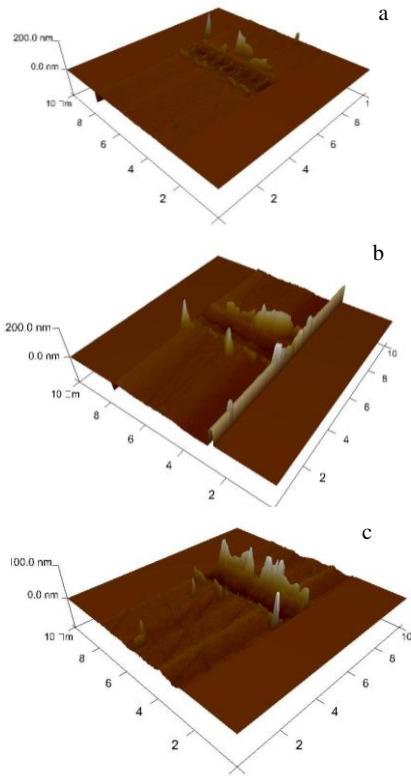


图 6 不同滑速下单晶 Ge(100) 划痕损伤的 AFM 形貌图  
 Fig.6 AFM morphology of Ge(100) scratch damage with different sliding speed: (a) 10 μm/s, (b) 50 μm/s, (c) 100 μm/s

表 1 纳米尺度下滑动速度对单晶锗磨损的影响规律

Table 1 Effect of the sliding velocity to Ge crystal wear in nanoscale

Load	Microscopic single point contact		Macroscopic multipoint contact	
	Damage characteristics	Speed increase	Damage characteristics	Speed increase
Low load	Uplift	Uplift bigger	Fatigue, Oxidation	Crack growth
High load	Groove	Groove change	Scratch, Abrasion	Wear increase

图7所示除了在不同载荷下摩擦力随位移变化的关系曲线，可以看出在较低的载荷作用下，摩擦力基本保持稳定。随着载荷的增大，单晶锗的摩擦力也发生显著变化。载荷为50 μN时摩擦力为0.007 mN，500 μN时摩擦力为0.017 mN，5 mN时摩擦力为0.546 mN，50 mN时摩擦力达到11.511 mN，这表明随着载荷的增大，单晶锗的摩擦力并非呈线性增长。

图 8 给出了不同法向载荷下单晶锗表面划痕的微观形貌。可以发现，在较低载荷 (< 50 μN) 作用下，

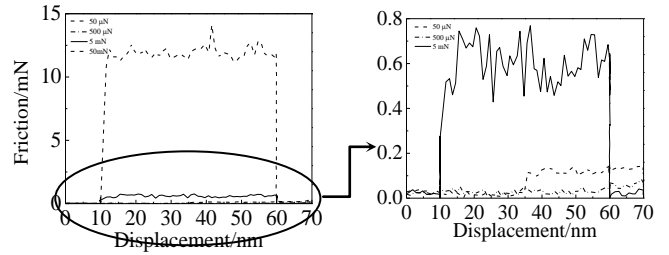


图 7 不同加载载荷下的摩擦力曲线-位移  
 Fig.7 Friction force-displacement with different loads

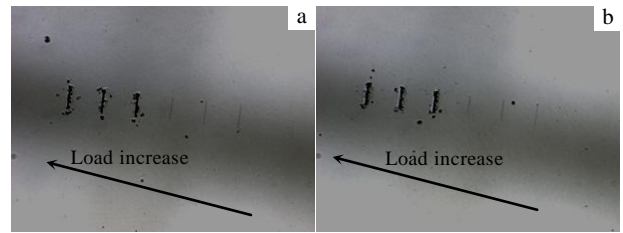


图 8 单晶锗不同载荷下划痕形貌  
 Fig.8 Scratch morphology of single crystals germanium-friction force with 50 μN, 500 μN, 5 mN load with different loads: (a) Ge (100) and (b) Ge (111)

单晶锗表面划痕细小并且损伤不明显。随着载荷的逐渐增加，划痕逐渐变宽，在划痕的边缘出现明显的碎屑堆积，单晶锗损伤变形严重，表面形成明显的凹槽。这主要是因为随着载荷的增大，晶体表面发生明显的由塑性变形向脆性破坏转变的脆塑转变，导致单晶锗表面发生脆性剥层，形成沟槽两侧碎屑堆积。

### 4 结 论

1) 在载荷 5 mN，滑动速度为 50 μm/s 的条件下，3 种不同晶面取向的单晶锗磨损情况均呈现沟槽形式，沟槽两侧出现明显的碎屑堆积现象。但是划痕试验过程中，Ge (100)、Ge (110)、Ge (111)的磨损并无明显的变化规律，这表明在摩擦磨损阶段，单晶锗的磨损性能受晶面取向影响较小。

2) 在定载荷的条件下，单晶锗的摩擦力随着滑动的速度的增加而增加。且在不同的滑动速度下单晶锗表面均出现了严重的磨损-沟槽损伤。而且，随着滑动速度的增大，沟槽两侧碎屑堆积的体积也越来越大，沟槽的深度也逐渐增大。由此可见，滑动速度对单晶锗的摩擦磨损有很大的影响。

3) 在较低载荷下，摩擦力基本保持稳定，而且晶体表面无明显的磨损。随着载荷的增大，单晶锗的摩擦力呈非线性增长。随着载荷的增加，晶体表面发生明显的由塑性变形向脆性破坏转变的脆塑转变过程，

发生材料去除现象, 形成明显的沟槽和碎屑堆积。

## 参考文献 References

- [1] Xu Xiangjie(徐相杰). *Study on Friction and Wear Behavior of Monocrystalline Silicon under Various Contact Size(不同接触尺度下单晶硅的摩擦磨损性能研究)*[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2012
- [2] Wen Shizhu(温诗铸), Huang Ping(黄平). *Interface Science and Technology(界面科学与技术)*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011
- [3] Maboudian Roya. *MRS Bulletin*[J], 1998, 23(6): 47-251
- [4] Li Degang(李德刚), Liang Yingchun(梁迎春), Bai Qingshun(白清顺). *Aviation Precision Manufacturing Technology(航空精密制造技术)*[J], 2008, 44(2): 9
- [5] Bhowmick S, Cha H, Jung Y G *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(2): 582
- [6] Deng Zhao(邓昭), Rao Wenqi(饶文琦), Ren Tianhui(任天辉). *Tribology(摩擦学报)*[J], 2001, 21(6): 494
- [7] Dhuler V R, Mehregany M, Philips S M. *IEEE Transactions on Electron Devices*[J], 1993, 40: 1985
- [8] Jiang Yan(姜燕), Guo Wanlin(郭万林). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*[J], 2005, 50(19): 2069
- [9] Tambe N S, Bhushan B. *Nanotechnology*[J], 2005, 16: 2309
- [10] Zhang Yulan(张玉兰), Li Yanjun(李延君), Lü Kai(吕凯) *et al. Journal of Changchun University of Science and Technology(长春理工大学学报)*[J], 2005, 28(4): 106
- [11] Bouldin K, Menzel E R, Takatsu M *et al. J Forensic Sci*[J], 2000, 45(6): 1239
- [12] Zhang Yanping(张亚萍), Xi Zhenqiang(席珍强), Zhang Ruili(张瑞丽). *Materials Review(材料导报)*[J], 2009, 13: 14
- [13] Yan Yongda(闫永达), Sun Tao(孙涛), Dong Shen(董申). *Chinese Journal of Sensors and Actuators(传感技术学报)*[J], 2006, 19(5): 1451
- [14] Bowden F P, Tabor D. *The Friction and Lubrification of Solids*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1950
- [15] Johnson K L, Kendall K, Roberts A D. *Proc R Soc London Ser A*[J], 1971, 324: 301
- [16] Wang Jianqiang(王健强). *The Research on Technology of Six Prism Drum Germanium Single Crystal by Ultra-precision Turning(单晶锗六棱柱转鼓超精密切削加工工艺研究)*[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2012
- [17] Archard J F. *Journal of Applied Physics*[J], 1953, 24(1): 18

## Friction and Wear Experiments on Anisotropic Properties of Single Crystal Germanium in Nanoscale

Yang Xiaojing, Liu Yanrong, Yang Xiaojiang, Fang Congcong  
(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** The friction and wear experiment has been done in the crystal surface of Ge(100), Ge(110) and Ge(111) in nanoscale by nano-indenter and Atomic force Microscope. Under heavy load conditions, the grooves appear in all of the friction of three different single plane orientations, and the debris accumulate obviously on the verge of nick. As shown in the friction experiment, the effect of crystal orientation is slight on the friction performance of single crystal germanium. The friction force of single crystal germanium increases along with the increment of sliding velocity. Whereas, with the increment of sliding velocity, severe friction trench damage occurs in the crystal surface, the volume of accumulated debris on the verge of nick and the depth of groove become bigger. Under low load conditions, the friction is stable basically. But with the increment of load, the friction of crystal germanium is of nonlinear growth, and there is a brittle plastic transition from plastic deformation to brittle failure on the crystal surface, causing the brittle stripping of the surface of single crystal germanium and the debris accumulation on the two sides of the groove when the load increases to a certain value.

**Key words:** nanoscale; single crystal germanium; nano-indentation; anisotropic property; friction; wear

Corresponding author: Yang Xiaojing, Ph. D., Professor, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P. R. China, E-mail: xjyang@vip.sina.com