

# 离子束辅助磁控溅射沉积 $\text{CrN}_x$ 薄膜 结构以及力学性能研究

张栋<sup>1</sup> 孙丽丽<sup>1</sup> 王振玉<sup>1</sup> 柯培玲<sup>1</sup> 汪爱英<sup>1\*</sup> 谢仕芳<sup>2</sup>

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所海洋新材料与应用技术重点实验室 宁波 315201;

2. 江西省科学院应用物理研究所 南昌 330029)

## Characterization of Microstructures and Mechanical Properties of Sputtered Coatings

Zhang Dong<sup>1</sup>, Sun Lili<sup>1</sup>, Wang Zhenyu<sup>1</sup>, Ke Peiling<sup>1</sup>, Wang Aiyong<sup>1\*</sup>, Xie Shifang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Institute of Applied Physics, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330028, China)

**Abstract** The  $\text{CrN}_x$  coatings were deposited by ion beam assisted magnetron sputtering on substrates of Si wafer and glass. The impacts of the synthesis conditions, including the  $\text{N}_2$  flow rate, bias voltage and pressure, on the microstructures and mechanical properties were evaluated. The  $\text{CrN}_x$  coatings were characterized with X-ray diffraction, scanning electron microscopy, scanning probe microscopy, and conventional mechanical probes. The results show that The  $\text{CrN}_x$  coating significantly improves the mechanical properties, and that  $\text{N}_2$  flow rate strongly affects the microstructures of the  $\text{CrN}_x$  coating. For instance, as the  $\text{N}_2$  flow rate increased, the deposition rate first dropped a little, and then leveled off at a stable rate; the surface roughness changed in a decrease-increase mode; but its hardness and elastic modulus varied in an increase-decrease mode, accompanied by a phase transition from  $\text{Cr}_2\text{N}$  to  $\text{CrN}$ . At a  $\text{N}_2$  flow rate of 10 mL/min, fairly compact, smooth  $\text{Cr}_2\text{N}$  films with good mechanical properties were obtained possibly because of the Ar bombardment and because of the increased activity of N ions.

**Keywords** Magnetron sputtering,  $\text{CrN}_x$ ; Ion-beam assistance, Mechanical features

**摘要** 采用离子束辅助磁控溅射工艺制备  $\text{CrN}_x$  薄膜,研究了不同氮气流量下薄膜微观形貌、组织结构以及力学性能的变化。采用台阶仪测量薄膜的厚度,采用场发射扫描电镜、扫描探针显微镜、X射线衍射仪测试薄膜的表面形貌特征以及组织结构,采用纳米压痕仪测试薄膜的硬度以及弹性模量。实验结果表明,随氮气流量增加,薄膜沉积速率先降低后保持稳定,粗糙度先减小后增加,相组成由  $\text{Cr}_2\text{N}$  相转变为  $\text{CrN}$  相,硬度、弹性模量先增加后降低。由于 Ar 离子束的辅助轰击以及 N 离子的高反应活性,在氮气流量为 10 mL/min 时,获得了结构致密,表面光滑,晶粒细小,相组成为  $\text{Cr}_2\text{N}$  的力学性能优异的薄膜。

**关键词** 磁控溅射  $\text{CrN}_x$  离子束辅助 力学性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1672-7126.2013.12.13

$\text{CrN}_x$  涂层具有较高的硬度、韧性和抗高温氧化性能,同时与  $\text{TiN}$  涂层相比,摩擦系数更低且耐蚀性更好,具有良好的耐磨性和耐冲击性,镀在基体表面

能够增加其抗磨损性能,用在工模具表面,切削工具表面能够延长其使用寿命<sup>[1-6]</sup>。阴极电弧离子镀具有靶材离子化率高,膜基结合力强等优点,然而沉积过

收稿日期: 2012-12-17

基金项目: 宁波市创新团队资助(2011B81001); 全国科学院联盟建设专项项目 2012H009

\*联系人: Tel: 15058425590; E-mail: aywang@nimte.ac.cn

程中会产生很多大颗粒,对薄膜的表面粗糙度产生影响<sup>[7-8]</sup>;磁控溅射具有成膜粗糙度小,无大颗粒,光滑均匀的特点,然而反应磁控溅射无论是反应气体还是金属靶材的离化率都不高,获得的薄膜往往孔洞和缺陷较多,结构不致密,硬度不高<sup>[9-16]</sup>。离子束辅助磁控溅射在普通磁控溅射的基础上,成膜过程中薄膜能够同时受到离子束的轰击,大大增强了薄膜结构的致密性,从而提高薄膜性能<sup>[17-19]</sup>。本文采用离子束辅助磁控溅射制备  $\text{CrN}_x$  薄膜,研究了不同氮气流量下薄膜的微形貌、组织结构以及硬度、弹性模量的变化,分析了离子束辅助对反应磁控溅射沉积  $\text{CrN}_x$  薄膜的影响。

## 1 实验

### 1.1 试样制备

大面积离子束混合磁控溅射镀膜机,靶材金属铬靶,硅片玻璃。将基片清洗后夹具固定于炉腔中,真空度  $3 \times 10^{-3}$  Pa,向炉内通入一定量的  $\text{Ar}$  气,线性离子束,同时向基材加 100 V 的脉冲负偏压,脉冲电源的频率为 350 KHz,占空比为 61.4%。开始镀膜前先对靶材表面进行自清洗,待溅射电压稳定后,打开挡板开始镀膜。镀膜过程中,分别以 65 : 5, 60 : 10, 55 : 15, 50 : 20 四种比例通入  $\text{Ar}$  与  $\text{N}_2$ ,其中  $\text{N}_2$  从线性离子源通入,  $\text{Ar}$  一部分从磁控溅射源通入,一部分从线性离子源通入,开启线性离子源以及磁控溅射源所连接电源开展实验,磁控溅射电源为直流电源,制备薄膜过程中电流为 3 A,线性离子源电流为 0.15 A,采用直流脉冲偏压电源向基材施加 100 V 的负偏压,镀膜时间为 40 min。

### 1.2 性能测试

薄膜厚度测试采用美国辛耘科技工程有限公司 Alpha-Step IQ 台阶仪;薄膜表面和截面的微观形貌通过日立公司 S-4800 场发射扫描电镜(SEM)进行观察;薄膜表面的三维形貌以及粗糙度采用美国 Veeco 公司 Dimension3100V 扫描探针显微镜(SPM)进行观察和测量;薄膜的相组成采用德国布鲁克公司 D8 Advance X 射线衍射(XRD)仪测试;采用美国 MTS 公司 NANO G200 纳米压痕仪测试。

## 2 结果与讨论

图 1 为不同氮气流量下薄膜的厚度以及沉积速率变化,结果表明,当氮气流量为 5 ml/min (标准状态)时,薄膜的厚度最大,沉积速率最快,氮气流量增

加到 10 ml/min 及以上时,膜厚无明显差异,沉积速率基本维持恒定。造成上述现象的原因是由于当氮气流量较低时,薄膜沉积以金属模式为主,因此沉积速率较快,氮气流量增加后,成膜方式由金属模式转变为反应模式,沉积速率下降,随氮气流量继续增加,薄膜沉积速率未出现持续大幅度下降,说明未发生靶中毒。本文中镀膜设备中的氮气通过离子源引入,并被离化,氮气通入位置与溅射源有一定的距离,同时氮离子在基体负偏压的吸引作用下,能够有效的在基片附近参与反应并沉积在基片上,有效的避免了氮气在靶表面反应造成靶中毒。

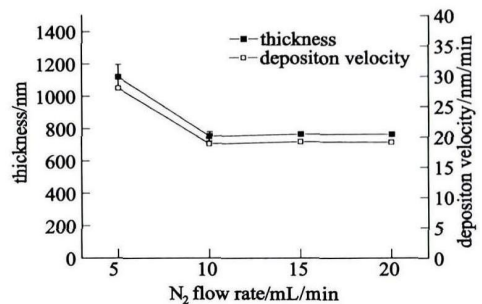


图 1 不同氮气流量下薄膜的膜厚及沉积速率

Fig. 1 Thickness and deposition rate of the films at different nitrogen flow rates

图 2 为不同氮气流量下 SPM 观察到的薄膜表面三维立体形貌,在图中标出了测试软件给出的薄膜粗糙度 ( $R_a$ ) 数值,通过观察图片以及比较  $R_a$  数值发现,实验中得到的  $\text{CrN}_x$  薄膜粗糙度均较低,说明离子束辅助磁控溅射获得的薄膜均具有光滑的表面,主要原因是由于在薄膜沉积过程中伴随  $\text{Ar}$  离子束的辅助轰击,大颗粒以及薄膜中结合较弱的缺陷被溅射掉,无法成膜,因此使薄膜表面更加平滑,但不同氮流量制备的薄膜仍存在差异,当氮气流量由 5 增加到 10 ml/min 时薄膜的粗糙度减小,随后继续增加氮气流量,薄膜的粗糙度又增加,在氮气流量为 10 ml/min 时薄膜获得了最小的粗糙度以及最光滑的表面。

图 3 为不同氮气流量下薄膜的表面以及截面微观形貌,由图中观察到,氮气流量对薄膜的晶粒形貌有很大影响,不同氮气流量下,薄膜的表截面形貌均有很大差异,由图片中薄膜的截面形貌观察到薄膜均呈柱状晶生长,其中表截面形貌均反映出当氮气流量为 10 ml/min 时,薄膜的结构最致密,孔洞最

少, 表面最光滑。当氮气流量为 5 和 20 ml/min 时, 薄膜均呈现出锥形表面形貌, 因此对应图 2 中上述

两种氮气流量下薄膜的粗糙度略大, 造成此类表面形貌的原因将结合 XRD 图谱做进一步分析。

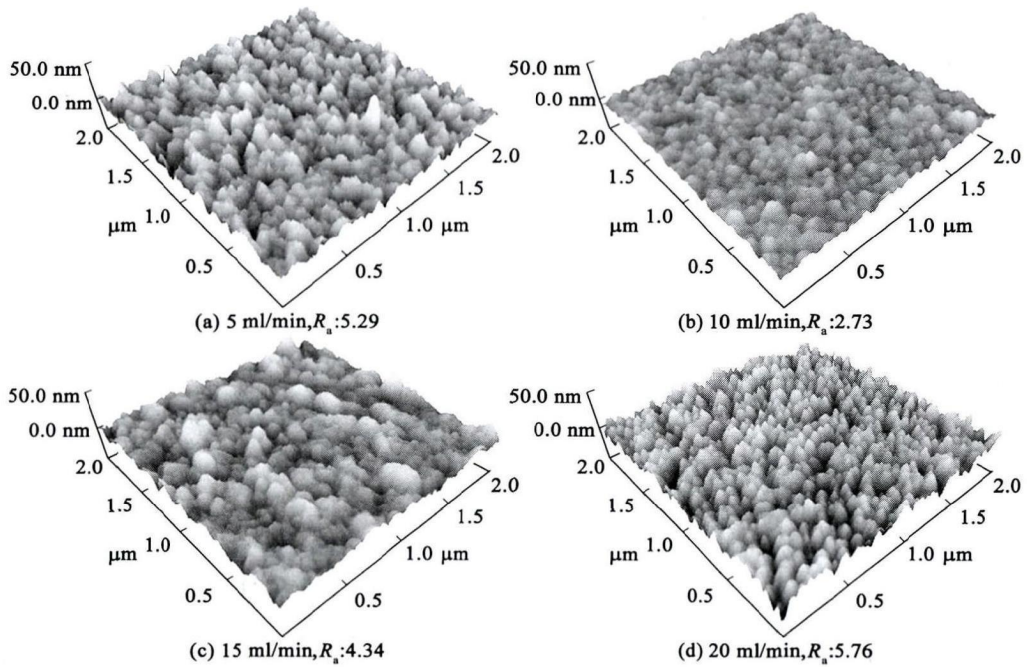


图 2 不同氮气流量下薄膜的 SPM 图片

Fig. 2 SPM images of the CrN<sub>x</sub> films grown at different nitrogen flow rates

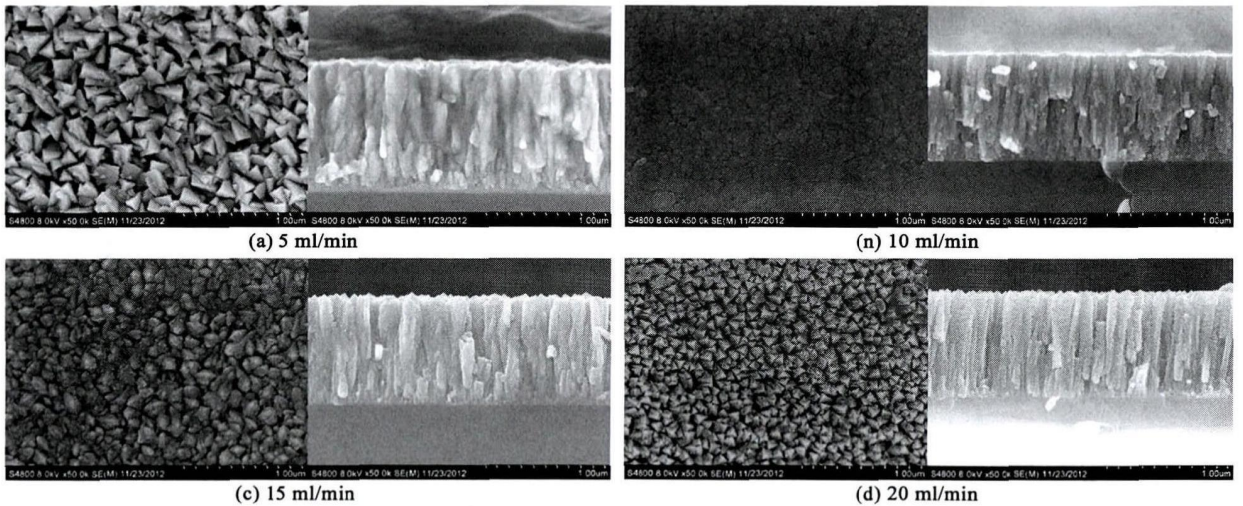


图 3 不同氮气流量下薄膜的 SEM 图片

Fig. 3 SEM images of the CrN<sub>x</sub> films deposited different nitrogen flow rates

薄膜的 XRD 衍射图谱如图 4 所示, 从图中分析得出, 当氮气流量为 5 ml/min 时, 薄膜由(111)择优取向的 Cr<sub>2</sub>N 组成, 因此对应的图 3 薄膜表面形貌也呈现出典型(111)择优取向锥形表面形貌; 当氮气流

量为 10 ml/min 时, 薄膜中存在(111)和(002)方向的 Cr<sub>2</sub>N, 薄膜的特征衍射峰宽化, 可能是由于晶格常数具有一定的不确定性以及晶粒较小的缘故; 当氮气流量为 15 ml/min 时, 薄膜则出现了(110)(002)

(111)(300)四个方向的  $\text{Cr}_2\text{N}$  峰, 同样没有尖锐的衍射峰出现; 当氮气流量增加到 20 ml/min 时, 薄膜由单相  $\text{CrN}$  组成, 对应  $\text{CrN}$  相标准衍射峰谱, 说明该薄膜呈现(111)择优取向, 图 3 中的表面形貌照片中同样观察到锥形表面形貌。

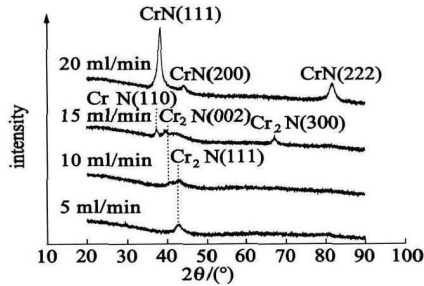


图 4 不同氮气流量下薄膜的 XRD 图谱

Fig 4 XRD spectra of the  $\text{CrN}_x$  films at different nitrogen flow rates

表 1 中列出了四种不同的氮气流量下薄膜的力学性能测试结果, 其中硬度最高的 10 ml/min 氮气流量下薄膜的硬度以及弹性模量原始测量结果如图 5 所示。由表中结果分析得到, 薄膜的硬度以及弹性模量均在 10 ml/min 下获得最高数值,  $H^3/E^2$  反应出薄膜抵抗塑性变形的能力, 数值越大, 薄膜抵抗塑性变形的能力越好, 由表中数据同样得到当氮气流量为 10 ml/min 时薄膜抵抗塑性变形能力最好。综上, 薄膜在氮气流量为 10 ml/min 时获得了最好的力学性能, 结合上述不同氮气流量下薄膜的微观形貌以及组织结构分析, 当氮气流量为 10 ml/min 时, 薄膜由  $\text{Cr}_2\text{N}$  相构成,  $\text{Cr}_2\text{N}$  具有比  $\text{CrN}$  相更高的硬度, 同时该氮气流量下薄膜的晶粒细小, 表面最光

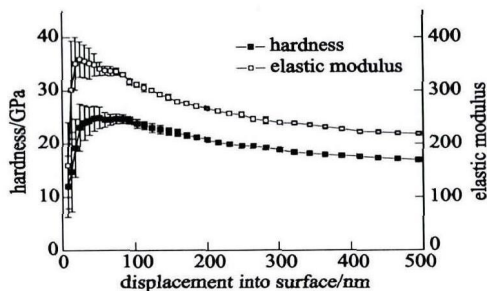


图 5 10 ml/min 氮气流量下薄膜的硬度及弹性模量

Fig 5 The hardness and elastic modulus of the film synthesized at the nitrogen flow rate of 10 ml/min

滑, 孔洞较少, 结构最为致密, 因此具有最优异的力学性能。通过离子束辅助磁控溅射, 薄膜沉积过程中 Ar 离子束起到辅助轰击的作用, 同时由于 N 离子比 N 原子具有更强的反应活性, 使得沉积获得的薄膜晶粒更加细化, 组织结构致密, 薄膜表面光滑, 粗糙度小, 最终获得了优异的力学性能。

表 1 不同氮气流量下薄膜的力学性能测试结果

Tab. 1 The mechanical features of  $\text{CrN}_x$  films at different nitrogen

flow rates			
nitrogen flow rates/ ml/min	$H$ / GPa	$E$ / GPa	$H^3/E^2$
5	14.03	249.44	0.044
10	24.52	336.84	0.130
15	14.66	249.99	0.05
20	14.74	217.45	0.068

### 3 结论

采用离子束辅助磁控溅射工艺制备  $\text{CrN}_x$  薄膜, 研究了不同氮气流量下薄膜沉积速率, 微观形貌, 组织结构以及力学性能的变化。随氮气流量增加, 薄膜沉积速率先降低后保持稳定, 粗糙度先减小后增加, 相组成由  $\text{Cr}_2\text{N}$  相转变为  $\text{CrN}$  相, 硬度、弹性模量及抵抗塑性变形的能力先增加后降低。在离子束辅助沉积的作用下, 成膜过程中由于 Ar 离子束的辅助轰击, 以及 N 离子的高反应活性, 当氮气流量为 10 ml/min 时, 薄膜由高硬度的  $\text{Cr}_2\text{N}$  相构成, 同时具备致密的结构, 光滑的表面, 获得了优异的力学性能。

### 参 考 文 献

- [1] Cengiz Oner, Hanbey Hazar, Mustafa Nursoy, et al. Surface Properties of  $\text{CrN}$  Coated Engine Cylinders[J]. Materials and Design, 2009, 30: 914–920
- [2] Essen P van, Hoy R, Kamminga J D, et al. Scratch Resistance and wear of  $\text{CrN}_x$  Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 3496–3502
- [3] Jagielski Jacek, Khanna A S, Kucinski Jacek, et al. Effect of Chromium Nitride Coating on the Corrosion and Wear Resistance of Stainless Steel[J]. Applied Surface Science, 2000, 156: 47–64
- [4] Bayon R, Igartua A, Fernandez X, et al. Corrosion-Wear Behaviour of PVD  $\text{Cr}/\text{CrN}$  Multilayer Coatings for Gear Applications[J]. Tribology International, 2009, 42: 591–599
- [5] 徐雪波, 鲍明东, 于磊, 等. 封闭磁场非平衡磁控溅射偏压对  $\text{CrN}$  镀层摩擦学性能影响[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(5): 565–569

- [ 6 ] 胡鹏飞, 蒋百灵, 李洪涛, 等. 碳掺杂对  $\text{CrN}$  镀层显微硬度与组织结构的影响[ J ]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(2): 158—162
- [ 7 ] Warcholinski B, Gilewicz A, Kuklinski Z, et al. Arc-Evaporated  $\text{CrN}$ ,  $\text{CrN}$  and  $\text{CrCN}$  coatings[ J ]. Vacuum, 2009, 83: 715—718
- [ 8 ] 蔡志海, 张 平, 牛庆银, 等. 多弧离子镀  $\text{CrN}_x$  涂层的工艺与摩擦磨损性能[ J ]. 装甲兵工程学院学报, 2009, 23(3): 77—80
- [ 9 ] Gebig Y B, Spassov V, Savan A, et al. Topographical Evolution of Sputtered Chromium Nitride thin Films[ J ]. Thin Solid Films, 2007, 515: 2903—2920
- [ 10 ] Seok J W, Jadeed N M, Lin R Y. Sputter-Deposited Nanocrystalline  $\text{Cr}$  and  $\text{CrN}$  Coatings on Steels[ J ]. Surface and Coatings Technology, 2001, 38: 14—22.
- [ 11 ] Xu Junhua, Umehara Hiroyuki, Kojima Isao. Effect of Deposition Parameters on Composition, Structures Density and Topography of  $\text{CrN}$  Films Deposited by RF. Magnetron Sputtering[ J ]. Applied Surface Science, 2002, 201: 208—218
- [ 12 ] Olaya J J, Rodil S E, Muhl S, et al. Comparative Study of Chromium Nitride Coatings Deposited by Unbalanced and Balanced Magnetron Sputtering[ J ]. Thin Solid Films, 2005, 474: 119—126
- [ 13 ] 牛仕超, 余志明, 代明江, 等. 中频磁控溅射沉积梯度过渡  $\text{Cr}/\text{CrN}/\text{CrNC}/\text{CrC}$  膜的附着性能[ J ]. 中国有色金属学报, 2007, 18(8): 1307—1312
- [ 14 ] 李 立, 刘 峰, 柴立全, 等. 射频磁控溅射  $\text{Cr}/\text{CrN}$  膜微结构和力学性能研究[ J ]. 中国民航学院学报, 2006, 24(5): 56—59
- [ 15 ] 石永敬, 龙思远, 方 亮, 等. 反应磁控溅射沉积工艺对  $\text{CrN}$  涂层微观结构的影响[ J ]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 260—265
- [ 16 ] 李戈扬, 张俊秋, 韩增虎, 等. 氮分压对  $\text{CrN}_x$  薄膜相结构与力学性能的影响[ J ]. 电子显微学报, 2002, 21(5): 629—630
- [ 17 ] 唐 宾, 朱晓东, 胡奈赛, 等. 离子束增强沉积制备  $\text{CrN}_x$  薄膜[ J ]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 69—70
- [ 18 ] 唐 宾, 李咏梅, 秦 林, 等. 离子束增强沉积  $\text{CrN}$  膜层及其微动摩擦学性能研究[ J ]. 材料热处理学报, 2005, 26(3): 58—61
- [ 19 ] 田林海, 宗瑞磊, 朱晓东, 等. 轰击能量对离子束辅助磁控溅射沉积  $\text{CrN}$  薄膜断裂韧性的影响[ J ]. 中国有色金属学报, 2005, 15(10): 1520—1525