

深振荡磁控溅射复合沉积 CrN/TiN 超晶格薄膜的结构和性能

欧伊翔^{1,2}, 潘伟¹, 雷明凯²

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2. 大连理工大学 表面工程实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 分别采用深振荡磁控溅射 (deep oscillation magnetron sputtering, DOMS) 复合脉冲直流磁控溅射 (pulsed dc magnetron sputtering, PDCMS) 技术和单一的 PDCMS 技术, 沉积厚度为 2 μm 、调制周期为 6.3 nm 的 CrN/TiN 超晶格薄膜。利用 XRD、SEM 和 TEM 表征薄膜的结构。利用纳米压痕仪、划痕仪和空气电阻炉分别测试薄膜的力学性能、结合力和热稳定性。利用球-盘式摩擦磨损试验机测试薄膜的摩擦学性能。利用阳极极化实验测试薄膜在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中腐蚀性能。研究表明, 与单一的 PDCMS 技术相比, DOMS+PDCMS 复合技术显著改善了 CrN/TiN 超晶格薄膜结构, 薄膜具有更优异的力学性能、持久的耐磨减摩性和抗腐蚀性性能。

关键词: CrN/TiN 超晶格薄膜; 深振荡磁控溅射; 脉冲直流磁控溅射; 摩擦磨损; 腐蚀

中图分类号: TQ174.75+8.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-330-05

过渡族金属氮化物 (CrN, TiN 等) 薄膜具有良好的力学、摩擦学和抗腐蚀性, 可提高工件的服役性能, 延长工件的使用寿命^[1,2]。服役工况较为复杂和苛刻的工作环境, 如重载、高温、磨损和腐蚀等, 要求工件表面具有高硬、高强及优异的耐磨抗蚀抗疲劳复合性能。为了获得具有优异复合性能薄膜, 既可以采用薄膜的多元化、复合化、纳米化和多层化新设计, 也可以通过薄膜制备工艺的更新发展提高薄膜质量^[3]。目前, 此二者有效地结合已成为推动薄膜科学研究和工业化进程的主流趋势, 也是国内外研究热点和发展方向^[4]。

过渡族金属氮化物/氮化物形成的超晶格薄膜比单层的氮化物薄膜具有更优异的力学、摩擦学和抗腐蚀性性能而被广泛应用于刀具、模具和机械制造^[1]。对超晶格薄膜调制结构的控制, 能有效地提高薄膜的力学性能^[3]。超晶格薄膜的硬化机制主要归结于位错运动阻碍机制、晶格应变机制和应力硬化机制^[3-5]。CrN/TiN 超晶格薄膜兼具 CrN 和 TiN 两者的优点, 获得比单层 CrN 和 TiN 薄膜更优异的力学性能、抗高温氧化、摩擦学和抗腐蚀性性能^[2,4]。为了获得高质量的薄膜, 高功率脉冲磁控溅射技术有效地提高了溅射靶材离化率和等离子体密度, 改善了薄膜结构和性能^[6]。近年来, 在高功率脉冲磁控溅射技术的基础上研发了

一种可以完全消除薄膜沉积过程中电弧放电现象, 同时实现稳定大功率放电的新型大功率脉冲磁控溅射技术——深振荡磁控溅射技术 (deep oscillation magnetron sputtering, DOMS)^[7]。DOMS 技术具有高离化率、高等离子体密度和高沉积速率, 同时可以完全消除因溅射靶面打弧现象而导致薄膜中靶材大颗粒的产生, 实现高质量薄膜的沉积, 尤其在绝缘薄膜的反应磁控溅射沉积具有显著的优势。

本实验拟分别采用单一的脉冲直流磁控 (PDCMS) 技术和 DOMS+PDCMS 复合技术在闭合场非平衡脉冲直流磁控溅射系统 (CFUBMS) 中沉积 CrN/TiN 超晶格薄膜, 并比较 DOMS+PDCMS 复合技术和单一的 PDCMS 技术沉积薄膜的成分、结构和性能差异。

1 实验

深振荡磁控溅射复合沉积薄膜装置主要包括四靶闭合场非平衡磁控溅射系统、反应气体流量控制系统、溅射电源、偏压电源、基片旋转控制系统。真空室 $\Phi 470$ mm \times 600 mm, 溅射靶材纯度 99.95% 的金属 Cr 靶和 Ti 靶, 尺寸 292 mm \times 102 mm \times 6.4 mm, 基片与两靶距离为 120 mm。本底真空 1.0×10^{-4} Pa, 基片材料 AISI 304L 不锈钢 (SS)、Si(100)、IN 718 高温合金和 WC-

收稿日期: 2017-07-07

基金项目: 中国博士后基金面上资助项目 (2016M600085)

作者简介: 欧伊翔, 男, 1985 年生, 博士后, 清华大学材料科学与工程学院新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084, 电话: 010-62782283, E-mail: yxou2016@mail.tsinghua.edu.cn

6%Co 硬质合金, 基片材料经打磨和抛光处理, 粗糙度 (R_a) 控制在 8~10 nm。

磁控溅射电源为 PDCMS 电源 (Dual Channel Pinnacle Plus, Advanced Energy Inc., US) 和 DOMS 电源 (HiPIMS Cyprium™ Plasma Generator, Zpulsor Inc., US)。采用恒功率模式溅射, DOMS 溅射 Cr 靶, 微脉冲电压振荡开启时间 2 μ s 和关闭时间 40 μ s, PDCMS 溅射 Ti 靶, 氮气和氩气混合气体工作气压 0.67 Pa, 氮气分压 40% (23.6 mL/min), 基体负偏压 -60 V, 薄膜沉积的脉冲参数见表 1。分别采用 DOMS+PDCMS 复合技术和单一 PDCMS 技术制备调制周期 (Λ) 为 6.3 nm 的 CrN/TiN 超晶格薄膜。

采用 Siemens KRISTALLOFLEX-810 型 X 射线衍射仪对 CrN/TiN 超晶格薄膜检测 ($30^\circ < 2\theta < 90^\circ$), 步长 0.05° , 停留时间 2 s, Cu K α 衍射。采用 ZEISS SUPRA-55 VP 型场发射扫描电镜分析薄膜横截面形貌。采用高分辨透射电子显微镜分析薄膜的显微结构。

采用 MTS NanoIndenter XPTM 型纳米压痕仪测量薄膜的纳米硬度 (H) 和杨氏模量或弹性模量 (E), 并计算出薄膜材料的有效杨氏模量 E^* 、 H/E^* 比和 H^3/E^{*2} 比, 其中, $E^*=E/(1-\nu^2)^{[8]}$, ν 为泊松比。采用 WS-2005 型多用途微划痕测试仪测试薄膜的结合力, 载荷由 0.06 N 逐渐加至最大载荷 50 N, 加载速度 10 N min^{-1} , 压头移动速度 10 mm min^{-1} , 划痕长度 5 mm。

采用 WTM-2E 型球-盘式摩擦磨损实验仪测试 CrN/TiN 超晶格薄膜的摩擦学性能, 对磨副为 $\Phi 4$ mm 的 Si_3N_4 球, 载荷 2 N, 滑动速度 0.25 m/s, 磨损轨迹直径 9 mm, 磨损时间 60 min。采用 Dektak 3030 型台阶仪测量磨损率。采用微机控制的 EG&G PAR 2273 型恒电位/恒电流仪测定 CrN/TiN 超晶格薄膜在 3.5% NaCl 水溶液的抗点蚀性能, 由阳极极化曲线表征。试样先以 -100 mV 阴极极化 5 min 后, 从低于开路电位 -250 mV 的起始电位, 以 0.6 mV/s 的扫描速度进行正向动电位极化扫描。采用 LEXT 3D OLS 4000 型激光

共聚焦显微镜观察腐蚀后的样品表面形貌。

2 结果与讨论

有效抑制高功率脉冲磁控溅射沉积薄膜时电压和电流的突变产生的电弧放电现象, 是获得高质量薄膜的保证。为了解决电弧放电现象, 研究发现, 当在深振荡模式下产生一个长调制脉冲时, 实际上就能实现调制脉冲反应溅射绝缘薄膜时抑制靶面打弧现象而不需要在高功率脉冲间施加一个正的反转电压, 而这种高功率脉冲模式就称为深振荡磁控溅射技术 (DOMS) ^[3,4]。DOMS 产生一个负长调制电压脉冲, 脉冲宽度为 50~3300 μ s。每个长的调制脉冲包含一组电压振荡。每个调制脉冲的电压振荡频率为 5~62.5 kHz。每个单脉冲宽度被控制在 5~60 μ s, 误差为 0.2 μ s, 如图 1 所示。

图 2 为 DOMS+PDCMS 复合技术和单一 PDCMS 技术沉积 CrN/TiN 超晶格薄膜的 XRD 图谱。CrN/TiN 超晶格薄膜为单一 B1 型面心立方相结构, 呈现 (111) 强择优取向, 有较强的特征卫星峰, 说明薄膜中 CrN 和 TiN 亚层界面明锐陡直, 计算调制周期 Λ 为 6.3 nm。而单一 PDCMS 技术沉积的薄膜为单一 B1 型面心立方相结构, 但无择优生长取向, 无超晶格结构的特征卫星峰。

图 3 为单一 PDCMS 技术和 DOMS+PDCMS 复合技术沉积 CrN/TiN 超晶格薄膜 SEM 横截面和表面形貌照片。单一 PDCMS 技术沉积的薄膜为柱状晶结构, 垂直于薄膜表面生长, 结构较为疏松, 可见晶粒间隙, 平均晶粒尺寸约为 100 nm。而 DOMS+PDCMS 复合技术沉积的柱状晶晶粒尺寸明显减小, 表面致密和光滑, 无可见晶粒间隙, 平均晶粒尺寸约为 30 nm。

图 4 为 DOMS+PDCMS 复合技术沉积 CrN/TiN 超晶格薄膜的横截面 TEM (XTEM) 照片。薄膜为纳米柱状晶结构, 连续的层状结构特征, CrN 和 TiN 层界面陡峭平直。薄膜的 Λ 测量为 6.1 nm, 与 XRD 计

表 1 CrN/TiN 超晶格薄膜的沉积参数和力学性能

Table 1 Deposition pulsing parameters and mechanical properties of CrN/TiN superlattice coatings

| Sub. | Process parameters | | | | | | | | | | | | | Properties | | | |
|----------------|--------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-----------|------------|-----------|-------------|-----------------|-----|-------------|---------|--------------|--|
| | Targets | | | | | | | | | | | | | $H/$ GPa | H/E^* | H^3/E^{*2} | $W_r/$ $\times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ |
| | Cr | | | | | | Ti | | | | | | | | | | |
| $V_{DC}/$ V | $P_a/$ kW | $P_p/$ kW | $V_a/$ V | $V_p/$ V | $I_a/$ A | $I_p/$ A | $f/$ Hz | $V/$ V | $P/$ kW | $I/$ A | $f/$ kHz | $T/$ μ s | | | | | |
| DOMS+PDCMS | 300 | 0.4 | 6.0 | 297 | 776 | 20 | 59 | 106 | 340 | 2.0 | 5.9 | 100 | 1.0 | 36 | 0.094 | 0.316 | 0.5 |
| PDCMS | | 0.6 | | 320 | | 1.87 | | 100 | 338 | 2.0 | 6.2 | 100 | 1.0 | 29.1 | 0.082 | 0.195 | 2.3 |

Note: V_{dc} —Charging voltage; P_a and P_p —Average and peak target power; V_a and V_p —Average and peak target voltage; I_a and

I_p —Average and peak target current; f —Frequency; H —Hardness; E^* —Effective Young's modulus; W_r —Specific wear rate

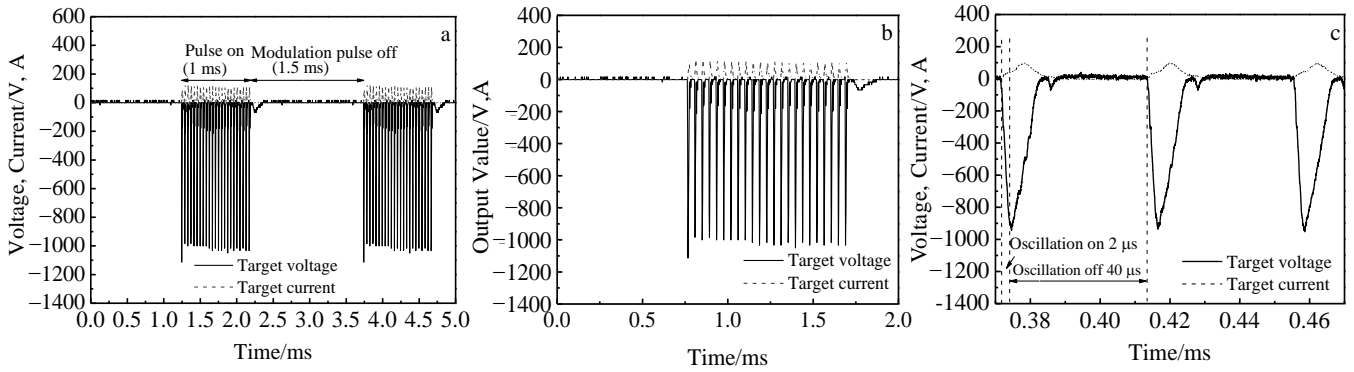


图 1 单个典型 DOMS 脉冲放电电压和电流的振荡波形 (τ_{on} : 1000 μ s, τ_{off} : 1500 μ s)、单个 DOMS 脉冲包含一组放电电压和电流的振荡波形与 2000 μ s 的 DOMS 脉冲中的单个放电电压和电流的振荡波形 (τ_{on} : 2 μ s 和 τ_{off} : 40 μ s)

Fig.1 Discharge voltage and current oscillation waveforms for a typical DOMS pulse (τ_{on} : 1000 μ s and τ_{off} : 1500 μ s) (a), discharge voltage and current oscillation pulse package in one DOMS pulse (b) and single discharge voltage and current oscillations within the 2000 μ s DOMS pulse (τ_{on} : 2 μ s and τ_{off} : 40 μ s) (c)

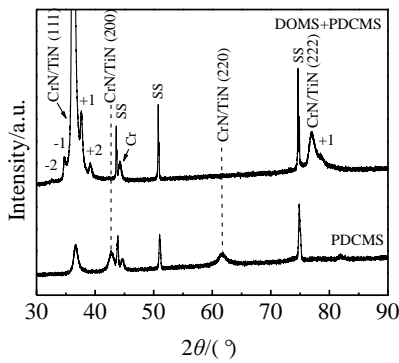


图 2 DOMS+PDCMS 复合技术和单一 PDCMS 技术沉积 CrN/TiN 超晶格薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of CrN/TiN superlattice coatings deposited by DOMS+PDCMS and single PDCMS techniques

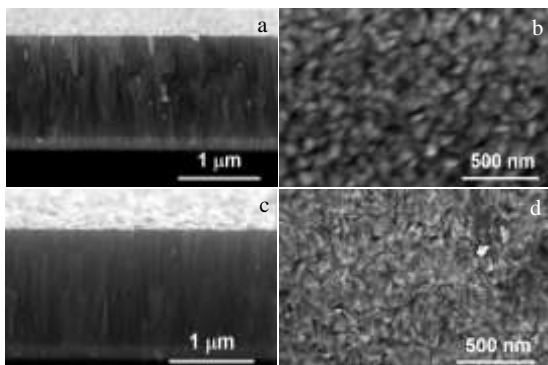


图 3 单一 PDCMS 技术和 DOMS+PDCMS 复合技术沉积的 CrN/TiN 超晶格薄膜 SEM 横截面和表面形貌照片

Fig.3 Cross-sectional and top views SEM micrographs of CrN/TiN superlattice coatings deposited by single PDCMS techniques (a, b) and DOMS+PDCMS (c, d)

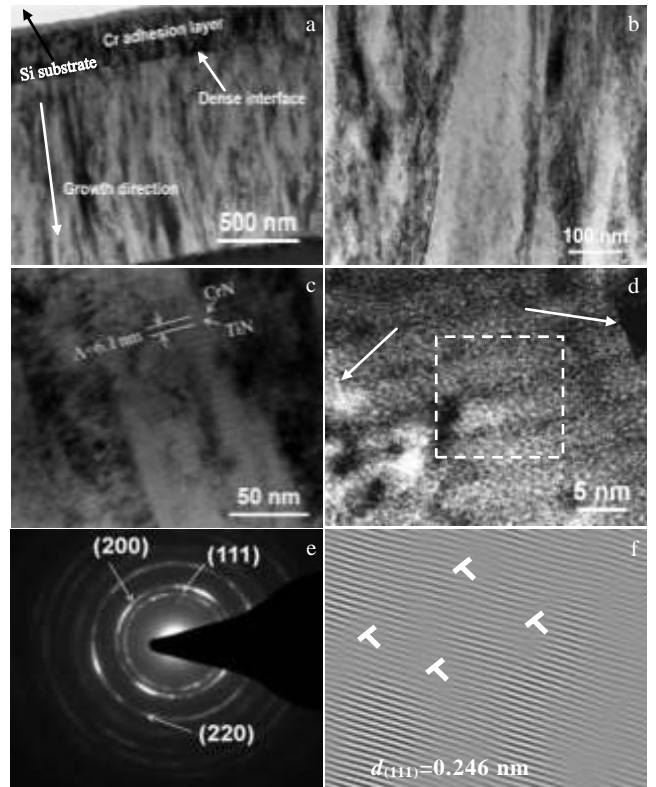


图 4 DOMS+PDCMS 复合技术沉积 CrN/TiN 超晶格薄膜的 XTEM 照片

Fig.4 XTEM images of CrN/TiN superlattice coatings deposited by DOMS+PDCMS technique: (a~c) BF images, (d) HRTEM image, (e) SAED patterns, and (f) FFT image of lattice fringes in selected area marked in Fig.4d

数值 6.3 nm 接近, 其中 CrN 和 TiN 层厚分别为 1.7 nm 和 4.4 nm。薄膜与基体和 Cr 粘附层的结合紧密, 薄膜

致密、表面光滑。SAED 谱表明薄膜结构为 fcc 结构。CrN 和 TiN 亚层间界面以及晶界显示致密特征。选区晶格条纹 FFT 照片显示晶格存在大量的畸变。

由表 1 可知, DOMS+PDCMS 复合技术沉积的 CrN/TiN 超晶格薄膜的 H 、 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 分别为 36 GPa、0.094 和 0.316, 高于单一 PDCMS 技术沉积 CrN/TiN 超晶格薄膜的 29.1 GPa、0.082 和 0.195。薄膜力学性能改善归结于致密陡直界面、晶格畸变等对位错运动的阻碍作用^[4,5]。

图 5 为 DOMS+PDCMS 复合技术和单一 PDCMS 技术沉积 CrN/TiN 超晶格薄膜的摩擦系数和磨损表面形貌 SEM 照片。在摩擦磨损过程中, 单一 PDCMS 技术沉积 CrN/TiN 超晶格薄膜发生粘着磨损, 产生不规则形状磨损颗粒产物在磨痕表面的粘着富集, 导致摩擦系数波动, 摩擦系数约为 1.2, 比磨损率为 $2.3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (如表 1)。这由于薄膜的 H 、 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 较低, 抵抗弹塑性变形能力较低, 导致薄膜剥离失效^[4,9]。而 DOMS+PDCMS 复合技术沉积的薄膜具有致密结构、高 H 、高 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值。薄膜在摩擦磨损过程中发生以氧化磨损为主的磨损机制, 摩擦系数 0.27, 比磨损率为 $0.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 。

图 6 为 DOMS+PDCMS 复合技术和单一 PDCMS 技术沉积的 CrN/TiN 超晶格薄膜在 3.5% NaCl 水溶液中阳极极化曲线和腐蚀后表面形貌 SEM 照片。304L 基片发生严重点蚀行为, 表面形成大量腐蚀坑。单一的 PDCMS 技术沉积的 CrN/TiN 超晶格薄膜点蚀行为有所减轻, 腐蚀坑尺寸减小并伴随着薄膜剥落。DOMS+PDCMS 技术沉积 CrN/TiN 超晶格薄膜呈现活化溶解-钝化-过钝化溶解过程, 未观测到明显腐蚀坑形成, 这

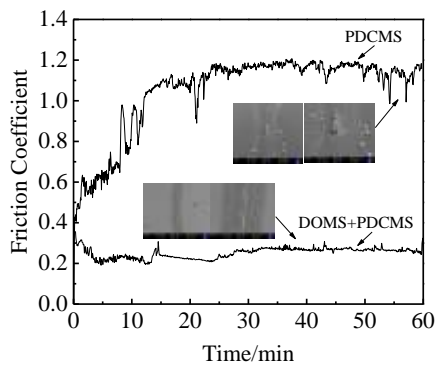


图 5 DOMS+PDCMS 复合技术和单一 PDCMS 技术沉积的 CrN/TiN 超晶格薄膜的摩擦系数和磨损表面 SEM 形貌照片

Fig.5 Friction coefficient and worn surface image of CrN/TiN superlattice coatings deposited by DOMS+PDCMS and single PDCMS

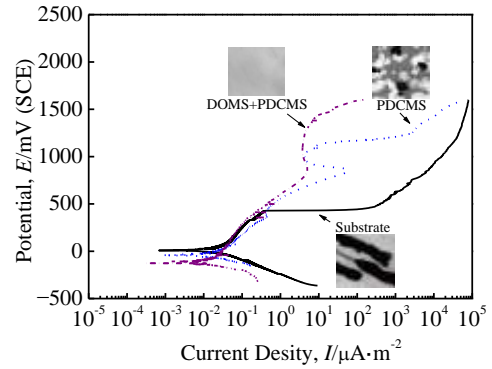


图 6 DOMS+PDCMS 复合技术和单一 PDCMS 技术分别沉积的 CrN/TiN 超晶格薄膜在 3.5%NaCl 水溶液中的阳极极化曲线和腐蚀形貌

Fig.6 Anodic polarization curves in 3.5wt% NaCl aqueous solution and corroded surfaces of CrN/TiN superlattice coatings deposited by DOMS+PDCMS and single PDCMS, respectively

表明结构致密、晶粒细化、界面陡直显著改善了 CrN/TiN 超晶格薄膜的腐蚀性能^[4,10]。

3 结论

1) 采用深振荡磁控溅射复合脉冲直流磁控溅射技术, 高功率脉冲等离子体沉积厚度为 2 μm、调制周期 6.3 nm 的 CrN/TiN 超晶格薄膜。薄膜具有单一 B1 型面心立方相的致密纳米柱状晶结构, 呈显著的(111)择优取向, CrN 和 TiN 层间界面陡直。

2) 深振荡磁控溅射复合脉冲直流磁控溅射技术沉积的薄膜具有高硬度 36 GPa、高 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比分别为 0.094 和 0.316。薄膜在摩擦磨损过程中发生以氧化磨损为主的磨损机制, 摩擦系数 0.27, 比磨损率为 $0.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 。与单一的 PDCMS 技术相比, DOMS+PDCMS 复合技术显著改善了 CrN/TiN 超晶格薄膜结构, 薄膜具有更优异的力学性能、持久的耐磨减摩性能和抗腐蚀性能。

参考文献 References

- [1] Sproul W D. *Science*[J], 1996, 273: 889
- [2] Hovsepian P E, Lewis D B, Münz W D. *Surf Coat Technol*[J], 2000, 133-134: 166
- [3] Lin J, Moore J J, Mishra B *et al. Thin Solid Films*[J], 2009, 517: 5798
- [4] Ou Y X, Lin J, Tong S *et al. Appl Surf Sci*[J], 2015, 351: 332
- [5] Chu X, Barnett S A. *J Appl Phys*[J], 1995, 77: 4403
- [6] Lin J, Sproul W D, Moore J *et al. JOM*[J], 2011, 63(6): 48

- [7] Ou Y X, Lin J, Che H L *et al. Thin Solid Films*[J], 2015, 594: 147
- [8] Musil J, Jirout M. *Surf Coat Technol*[J], 2007, 201: 5148
- [9] Leyland A, Matthews A. *Wear*[J], 2000, 246: 1
- [10] Ou Y X, Lin J, Tong S *et al. Surf Coat Technol*[J], 2016, 293: 21

Structure and Properties of CrN/TiN Superlattice Coatings Deposited by the Combined Deep Oscillation Magnetron Sputtering

Ou Yixiang^{1,2}, Pan Wei¹, Lei Mingkai²

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

(2. Surface Engineering Laboratory, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: 2 μm -thick CrN/TiN superlattice coatings with modulated period of 6.3 nm were deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) and pulsed dc magnetron sputtering (PDCMS), and single PDCMS. Microstructure of the coatings was characterized by XRD, SEM and TEM. Mechanical and tribological properties of the coatings were analyzed by nanoindenter, scratch test and ball-on-disc tribometer. Anode polarization tests in 3.5 wt% NaCl aqueous solution were used to evaluate corrosion resistance of the coatings. Compared with the coatings deposited by single PDCMS, the coatings deposited by combined DOMS+PDCMS show higher mechanical properties, durable wear resistance and antifriction properties and corrosion resistance due to the improved structure.

Key words: CrN/TiN superlattice coatings; deep oscillation magnetron sputtering; pulsed dc magnetron sputtering; wear; corrosion

Corresponding author: Ou Yixiang, Postdoctor, School of Material Science and Engineering, State Key Laboratory of New Ceramics & Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62782283, E-mail: yxou2016@mail.tsinghua.edu.cn