

用于发动机活塞环表面涂层的 CrN 薄膜*

陈 涛, 王泽松, 周 霖, 邓建伟, 田灿鑫, 何 俊, 刘传胜, 付德君

(武汉大学 加速器实验室, 武汉 430072)

摘 要: 设计了一套电子源辅助中频孪生非平衡磁控溅射装置, 在单晶硅、高速钢、硬质合金衬底上制备了 CrN, 研究了气体流量、衬底偏压、溅射功率对薄膜结构和性能的影响。X 射线衍射表明, 在 $N_2/(N_2+Ar)$ 比例低于 60 % 时, CrN 薄膜呈明显的 (200) 结构, 当 $N_2/(N_2+Ar)$ 高于 60 % 时, 出现含 Cr_2N 的多晶结构。沉积速率在 $8.5 \sim 12.5 \mu m/h$ 之间, 显微硬度为 $10 \sim 18$ GPa。衬底偏压对沉积速率、薄膜结构和显微硬度都有重要影响。在较低偏压下得到的薄膜以 CrN(200) 为主; 在较高偏压下出现 (200) 和 (111) 相。AFM 和 SEM 测试表明, 在较低偏压下沉积的样品呈纤维状微结构, 在 $V_b > 25$ V 时, 样品呈现柱状结构。CrN 涂层的沉积速率和力学性能基本达到了发动机活塞环表面涂层的要求。

关键词: CrN; 中频磁控溅射; 活塞环

中图分类号: TG156.88; TB114.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)03-0102-04

CrN Films for Surface Coatings of Engine Piston Rings

CHEN Tao, WANG Ze-song, ZHOU Lin, DENG Jian-wei, TIAN Can-xin, HE Jun, LIU Chuan-sheng, FU De-jun

(Accelerator Laboratory, Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract: CrN coatings were deposited on Si, high-speed steels and WC by electron source assisted medium-frequency magnetron sputtering. The influence of gas flow rate, negative bias voltage, and sputtering power on the structure and mechanical properties of CrN were studied. X-ray diffraction showed that CrN coatings deposited at $N_2/(N_2+Ar)$ ratios below 60% were polycrystalline with a CrN (200) orientation whereas those prepared at higher $N_2/(N_2+Ar)$ ratios showed Cr_2N structure. The deposition rate of CrN was in the range of $8.5 \sim 12.5 \mu m/h$ and their microhardness was in the range of $10 \sim 18$ GPa. The deposition rate, structure, and microhardness of the coatings were strongly influenced by the negative bias voltage. At bias voltage lower than 25 V both CrN (200) and (111) were observed. AFM and SEM showed that the samples exhibited a fibrous structure, whereas at bias voltage exceeding 25 V the samples showed a columnar structure. The results showed that the CrN film prepared by the present process is suitable for application on piston rings of engines.

Key words: CrN; middle-frequency magnetron sputtering; piston rings

0 引 言

过渡金属氮化物在切削刀具及机械零部件等方面有着广泛的应用, 这些化合物薄膜有很高的硬度、很强的附着力和良好的耐磨性和抗腐蚀性能。铬基氮化物薄膜具有良好的抗氧化和抗摩擦性能, 引起越来越多的关注^[1], 一般用阴极弧放电、化学气相沉积或磁控溅射方法制备^[2-4]。中频磁控溅射采用孪生靶结构, 可避免靶中毒现象, 已在工业生产中

得到应用。设计了磁控溅射系统, 制备了钛基及铬基氮化物薄膜^[5-7], 文中用自行设计的离子源辅助中频磁控溅射装置沉积 CrN, 研究气体流量、溅射功率、偏压对薄膜结构及性能的影响。

1 试验方法

图1是热丝弧光放电离子源辅助中频磁控溅射装置示意图, 用铜制冷却水矩形靶, 溅射室上方安装钨丝离子源, 用于提高溅射粒子的离化率, 增加等离子体密度, 从而提高沉积速率。以 Si(111)、高速钢和硬质合金为衬底, 在氩、氮混合气体中沉积

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-04-29

基金项目: *工信部国家重大专项资助2009ZX04012-032

作者简介: 陈涛 (1984—), 男 (汉), 山东滕州人, 硕士生。

CrN薄膜,薄膜沉积30 min。靶材是99.99 %的Cr靶。衬底用丙酮、酒精和去离子水超声清洗。真空达到 5.0×10^{-3} Pa时通入氩气,压强保持2.0 Pa,在800 V负偏压下辉光清洗30 min。衬底和靶材间距离保持80 mm。用X射线衍射仪(铜 K_{α} ,波长0.154 nm)检测薄膜的结构,表面粗糙度用原子力显微镜测量(扫描面积 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$),用扫描电镜观测薄膜表面及截面结构,用HX-1000型显微硬度计测薄膜硬度,载荷50 g,保荷时间15 s。

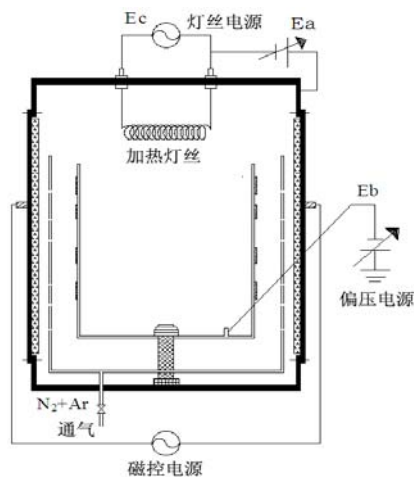


图1 离子源辅助中频磁控溅射装置示意图

Fig.1 Ion source-assisted MF magnetron sputtering system

2 结果与讨论

2.1 沉积速率

图2是不同试验参数条件下CrN的沉积速率。在溅射功率为5.6 kW,负偏压为150 V条件下镀膜速率随 $N_2/(N_2+Ar)$ 的增加而明显增大,最高达到 $12.5 \mu\text{m/h}$ 。由于工作功率较大(5.6 kW),反溅射现象严重,随着 $N_2/(N_2+Ar)$ 比例的增加,反溅射逐渐减少,镀膜速率提高。 N_2 和N的电离能分别是15.58 eV和14.53 eV,而Ar的电离能为15.76 eV,因此 N_2 和N更容易电离,而且 N_2^+ 容易转化为原子量比 Ar^+ 轻得多的 N^+ 。随着 $N_2/(N_2+Ar)$ 比例的增加,原子量较大的 Ar^+ 减少,到达薄膜表面的载能粒子数目减少,反溅射减弱,因此镀膜速率随着 $N_2/(N_2+Ar)$ 比例的上升而提高^[7]。

在负偏压为100 V、 $N_2/(N_2+Ar)$ 为50 %条件下,随着溅射功率的增加,薄膜沉积速率也随之增加(图2(b))。这是因为溅射功率增加时,离子密度增大,到达衬底的粒子数目增大,导致镀膜速率变大。在 $N_2/(N_2+Ar)$ 为60 %、功率为3.0 kW条件下,当负偏

压增加到150 V时,镀膜速率达到最大值 $8.96 \mu\text{m/h}$,继续增加负偏压,镀膜速率有下降趋势(图2(c))。这是因为,一方面随着负偏压的增加,粒子能量和数目的增多会促进镀膜速率的增大;另一方面,随着负偏压的增大,过高的能量会增强反溅射现象的发生,从而降低镀膜速率,二者的共同作用影响着镀膜速率,因此,存在一个最优的负偏压。

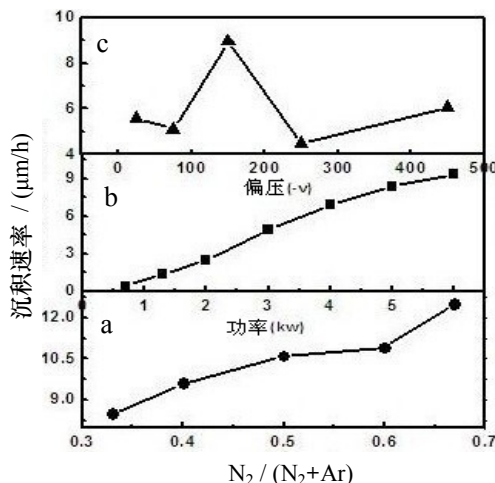


图2 不同的试验参数对CrN沉积速率的影响

Fig.2 Influence of deposition parameters on the deposition rate of CrN

2.2 涂层的结构

图3给出不同 $N_2/(N_2+Ar)$ 比对CrN结构的影响,除了 $N_2/(N_2+Ar)$ 为66.7 %时存在 Cr_2N 结构外,其它样品都呈现以 $CrN(200)$ 为主的结构。沉积过程中薄膜的能量主要由表面能和内应能两部分组成。研究表明^[8],当表面能占主导地位时,CrN薄膜沿着(200)方向择优生长;当内应能占优势时,CrN沿着

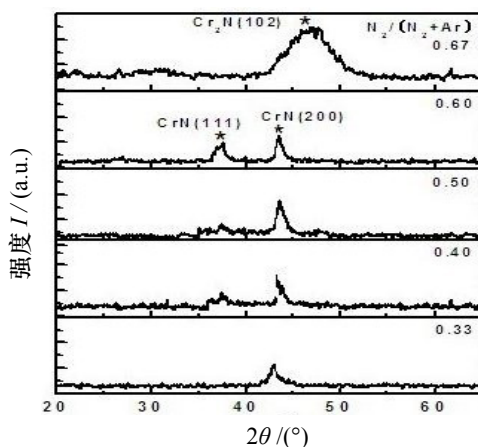


图3 气体流量比 $N_2/(N_2+Ar)$ 对CrN薄膜结构的影响

Fig.3 Influence of $N_2/(N_2+Ar)$ ratio on the structure of CrN films

(111)方向生长。显然,对于厚度较小的薄膜,表面能占主导地位;当薄膜的厚度较大时,内应能占优势。试验的样品厚度较小,表面能占优势,所以薄膜结构以CrN(200)为主;随着 $N_2/(N_2+Ar)$ 比例的增加,薄膜的厚度随之增加,应变能开始起作用,CrN(111)晶体结构开始出现,强度逐渐增强。当 $N_2/(N_2+Ar)$ 为66.7%时,出现较强的 Cr_2N (102)衍射峰,说明在 $N_2/(N_2+Ar)$ 在60%和65%之间发生了由立方结构的CrN向六角结构的 Cr_2N 的演化。这种演化的主要原因是晶体结构中过多的氮原子引起内应力的不平衡^[9]。当 $N_2/(N_2+Ar)$ 由33.3%增加到60%时, CrN(200)晶向的衍射角度由 43.0° 逐渐增加到 43.8° ,表明薄膜晶格常数减小,因为 $N_2/(N_2+Ar)$ 比例较小时,过多的Cr会以间隙原子形式存在于晶格中,随着氮气比例的增加,过量Cr原子会形成稳定的化合物,从而导致晶格常数变小。

图4是不同偏压下CrN的XRD谱,在-75 V沉积的薄膜为多晶结构,其他偏压下均表现为NaCl结构的CrN。在偏压超过-75 V时,薄膜表现出(200)择优取向。偏压增大时,出现CrN(111)相,在-150 V时最强,而(200)取向逐渐减弱甚至消失。偏压继续增大时, CrN(111)减弱,在-450 V时消失,并出现(200)取向。前已提到,当表面能占主导地位时, CrN沿(200)方向择优生长;当内应能占优势时, CrN沿着(111)方向生长。偏压-25 V时,薄膜生长被表面能控制,表现出(200)择优取向。偏压-75 V时, (200)依然很强,但出现了较弱的(111),说明表面

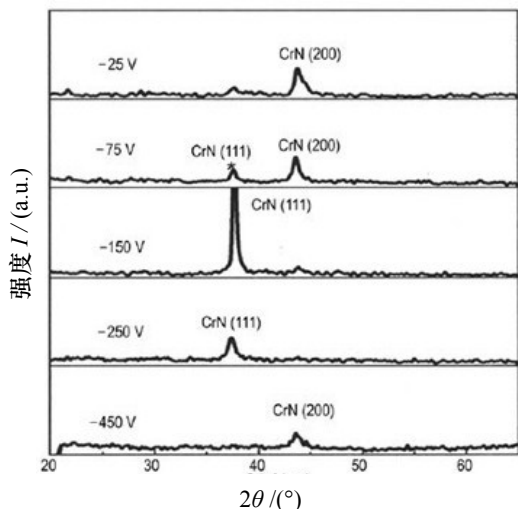


图4 不同偏压下CrN的XRD谱

Fig.4 XRD patterns of CrN films deposited at different negative bias voltages

能仍占主导,但内应能已有作用。偏压-150 V时,内应能占优势,表现(111)择优取向。这和已经报导的结果相似^[10]。可见,在偏压25~450 V之间,存在一个使表面能和内应能平衡的偏压值。

2.3 涂层的硬度

图5是不同的试验条件下沉积的CrN薄膜的显微硬度。由图5(a)可知,在溅射功率为5.6 kW,衬底偏压为-150 V条件下,在 $N_2/(N_2+Ar)$ 从30%上升到60%的过程中, CrN薄膜的硬度呈现下降趋势。这是由CrN的取向决定的,其(200)晶向是原子密度较大的结构, (111)则是比较疏松的结构,随着 $N_2/(N_2+Ar)$ 的增加, CrN(111)衍射强度变大,正好与硬度的变化趋势相吻合。 $N_2/(N_2+Ar)$ 继续增大时,薄膜硬度急剧增加,这是因为形成了 Cr_2N 结构。

图5(b)给出了溅射功率对CrN薄膜硬度的影响,在功率增加到4.0 kW的过程中, CrN薄膜的硬度呈上升趋势;继续加大功率时,硬度呈现下降趋势。图5(c)是固定溅射功率和 $N_2/(N_2+Ar)$ 的条件下,不同负偏压对CrN薄膜硬度的影响。当负偏压从75 V增加到150 V时, CrN硬度下降到最低值,这是由于薄膜形成柱状结构而导致结构比较疏松。进一步增大负偏压,硬度开始上升,对应的取向为CrN(200)。

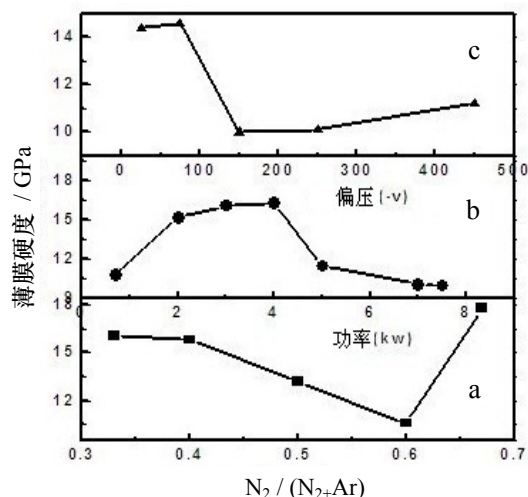


图5 不同的试验参数对CrN薄膜硬度的影响

Fig.5 Dependence of the hardness of CrN films on deposition parameters

2.4 截面形貌

图6是不同功率下沉积的CrN薄膜的SEM截面形貌图。在较低功率下, CrN薄膜为疏松的楔形结构,此时薄膜的纤维硬度比较低。随着功率的增加, CrN薄膜逐渐形成致密的柱状结构,此时期硬

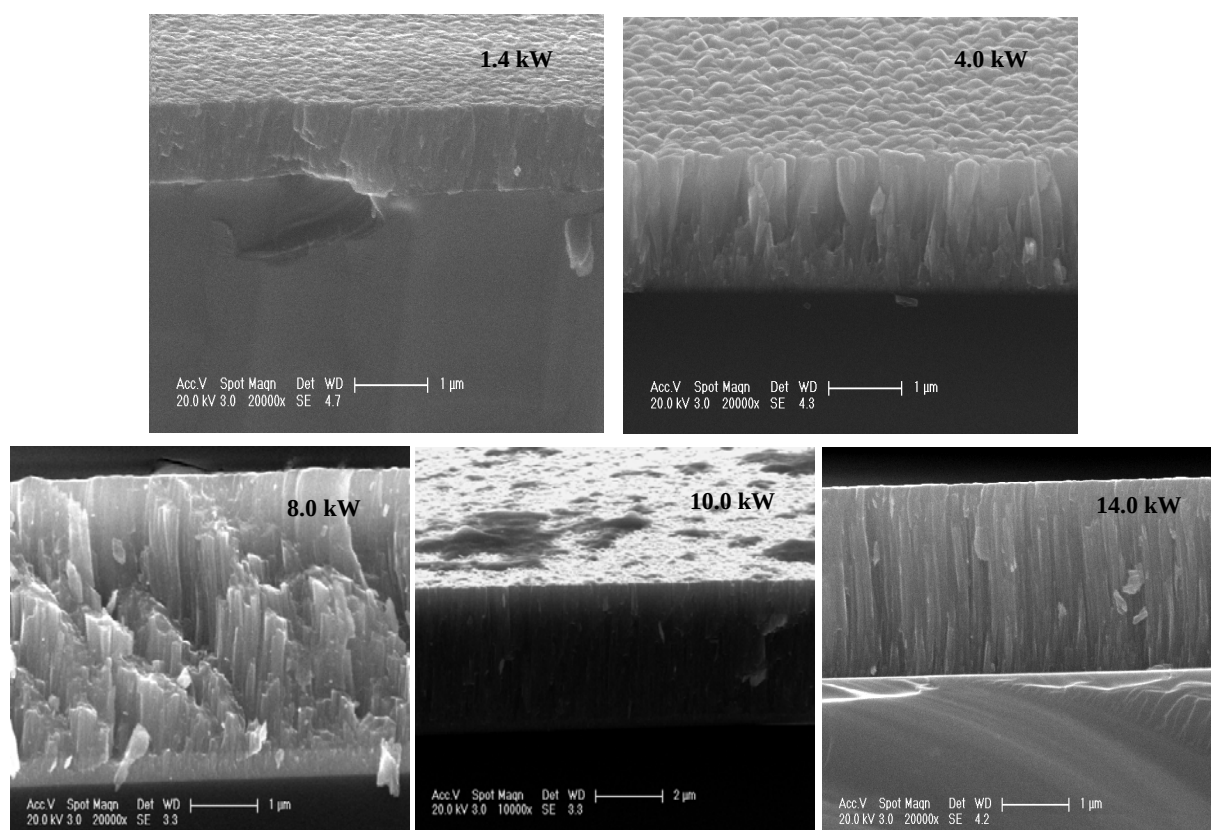


图6 不同溅射功率条件下制备的CrN的截面SEM图
Fig.6 SEM images of CrN prepared at various sputtering power

度也达到了最大值,随着功率的进一步增加,薄膜的柱状晶变得粗大而疏松,且表面形成一层致密的缺N的金属层,此时硬度也相应减小。当功率从1.4 kW增加到8 kW,结晶化程度变好,薄膜由疏松变得致密,因而硬度也逐渐增大;而当功率超过8 kW后,由于大量氮化铬柱状晶的出现,晶界减少,同时铬的含量增加,硬度又呈减小的趋势。随着功率的增大,同时可见薄膜厚度也随之增加,正好与图2所示沉积速率的变化趋势相符。AFM测试表明,CrN薄膜的粗糙度在2.3~13 nm之间。

3 结 论

①用离子源辅助磁控溅射方法制备了CrN: 在 $N_2/(N_2+Ar)$ 低于60 %时,得到的CrN薄膜呈现明显的(200)结构;当 $N_2/(N_2+Ar)$ 高于60 %时,出现含 Cr_2N 的多晶结构;②薄膜沉积速率在8.5~12.5 $\mu m/h$ 之间,显微硬度为10~18 GPa;③在较低偏压下得到的薄膜以CrN(200)为主,较高偏压下得到CrN(200)和(111);④较低偏压下沉积的样品呈纤维状结构,高偏压下得到柱状生长的薄膜。⑤CrN膜层的沉积速率和显微硬度可满足发动机活塞环表面涂层的要求。

参考文献:

- [1] Inoue S, Okada F, Koterazawa K. CrN films deposited by rf reactive sputtering using a plasma emission monitoring control [J]. Vacuum, 2002, 66: 227-231.
- [2] Aspar B, Clemente R R, Figueras A, et al. Influence of experimental conditions on the morphology of CVD AlN films [J]. J. Cryst. Growth, 1993, 129: 56-66.
- [3] Kaya K, Takahashi H, Shibata Y, et al. Synthesis and surface acoustic wave properties of AlN thin films fabricated on (001) and (110) sapphire using chemical vapor deposition of $AlCl_3-NH_3$ system [J]. Jpn J. Appl. Phys, 1997, 36: 2837-2842.
- [4] Soh J W, Jang S S, Lee W J. C-axis orientation of AlN films prepared by ECR PECVD [J]. Thin Solid Films, 1996, 279: 17-22.
- [5] Zou C W, Yin M L, Li M, et al. GaN films deposited by middle-frequency magnetron sputtering [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253: 9077-9080.
- [6] Yin M L, Zou C W, Li M, et al. Middle frequency magnetron

(下转第 109 页)