

氮气流量对中频非平衡反应磁控溅射制备 CrAlN 薄膜性能的影响^{*}

吕艳红^{1,2}, 孔庆花^{1,2}, 吉利¹, 李红轩¹, 刘晓红¹, 陈建敏¹, 周惠娣¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用中频非平衡反应磁控溅射技术制备 CrAlN 薄膜, 研究了氮气分压对 CrAlN 薄膜的沉积速率、薄膜成分、微观结构、机械性能和耐腐蚀性能的影响, 并与 CrN 薄膜的性能进行了比较。研究表明, 相比较 CrN 薄膜而言, CrAlN 薄膜的硬度高, 结构致密, 耐腐蚀性好。随着氮气流量的升高, CrAlN 薄膜沉积速率降低, Cr/Al 比率升高; 薄膜中 CrN (200) 衍射峰强度逐渐增强, 六方结构的 AlN 相逐渐消失; 薄膜的粗糙度由 39 nm 降低至 10 nm, 并且腐蚀电位升高, 耐腐蚀性增强。当氮气流量为 53 mL/min 时, CrAlN 薄膜具有最佳的硬度和优良的耐腐蚀性能。

关键词: 磁控溅射; CrAlN 薄膜; 微观结构; 硬度; 腐蚀

中图分类号: TG174.444; TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)04-0007-06

Influence of Nitrogen Flows on Properties of CrAlN Film Prepared by Mid-frequency Unbalanced Magnetron Sputtering

LV Yan-hong^{1,2}, KONG Qing-hua^{1,2}, JI Li¹, LI Hong-xuan¹, LIU Xiao-hong¹, CHEN Jian-min¹, ZHOU Hui-di¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: CrAlN films were deposited by mid-frequency unbalanced magnetron sputtering in order to study the deposition rate, composition, structure, mechanical features and corrosion resistance as a function of nitrogen flow compared with CrN film. The results show CrAlN films present higher hardness value, denser structure and better corrosion resistance as compared with CrN film. With the nitrogen flow increasing, the deposition rate of CrAlN films is decreasing and Cr/Al ratio increasing, the relative intensity of the (200) peak increases and hexagonal crystalline AlN disappears. In addition, the roughness of CrAlN film decreases from 39 nm to 10 nm and the corrosion potential increases. When the nitrogen flow comes to 53 mL/min, the hardness of CrAlN film reaches a maximum value and the film shows the best excellent corrosion resistance.

Key words: magnetron sputtering; CrAlN film; microstructure; hardness; corrosion

0 引 言

近年来, 硬质薄膜材料被广泛应用于现代制造业, 如纺机上的钢领圈, 内燃机中的活塞环和机械加工中的各种模具, 有利于提高工件的耐磨、耐腐蚀性能以及延长其使用寿命。CrN 薄膜由于优异的抗氧化性、耐腐蚀性以及耐磨性而广泛应用于切削工具以及模具的表面, 在工业表面防腐和节约能源方面起到重要作用。然而, 随着社会发展和科技进步, 对切削工具和机器元件的

要求越来越高, 传统的二元硬质薄膜材料已不能满足现代工业的要求, 多元氮化物逐渐引入工业生产中, Al^[1-2], Si^[3], W^[4], Mo^[5] 等元素作为常见的掺杂元素极大的改善了薄膜的性能。目前, 国内外对 CrAlN 薄膜已经有了较为广泛的研究^[6-8]。研究表明, 与 CrN 二元薄膜相比, CrAlN 三元薄膜具有更好的耐腐蚀性能、抗磨损性能以及抗氧化性能。

已有研究结果表明, 在溅射过程中, 溅射电流、基体偏压和氮气分压等工艺条件决定了薄膜的结构从而对其性能有重要影响。到目前为止, 有关工艺条件对 CrAlN 薄膜性能影响的研究较少。文中采用中频非平衡反应磁控溅射技术沉

收稿日期: 2011-04-20; 修回日期: 2011-06-12

基金项目: * 国家自然科学基金(50705093); 创新群体基金(50421502)

作者简介: 吕艳红(1987—), 女(汉), 山东济南人, 硕士生。

积 CrAlN 薄膜,并研究不同 N_2 流量对 CrAlN 薄膜的沉积速率、成分、微观结构、相组成和机械性能的影响,并对 CrAlN 薄膜的耐腐蚀性做了初步研究。

1 试验

试验采用自行研制的中频磁控溅射设备制备 CrN 薄膜和 CrAlN 薄膜,纯 Cr 靶(99.98%)和组装 CrAl(2.7:1)靶作为溅射材料。基底选用 AISI202 不锈钢片和 p(111) 单晶硅两种基体材料,并在丙酮中超声清洗三次,每次清洗 15 min,清洗后迅速吹干并放入腔室。在沉积之前,将基底温度预热到 $100\text{ }^\circ\text{C}$,并用 Ar^+ 等离子体对基底进行轰击,清除表面的氧化物及其它污染物。然后将沉积 200 nm 左右的 CrAl 层作为过渡层,以提高 CrAlN 薄膜与基底之间的结合强度。在沉积 CrAlN 薄膜的过程中,设定沉积时间为 3 h,偏压 -100 V ,溅射电流 25 A。通入 Ar_2 、 N_2 混合气进行反应溅射沉积,调节 N_2 流量在 $33\sim 53\text{ mL/min}$ 变化,共制备 5 种不同 N_2 流量的 CrAlN 薄膜。为了便于比较,试验同时制备了 CrN 薄膜,其制备参数与 CrAlN 薄膜相同,固定 $Ar_2 : N_2$ 值为 $1 : 1$ 。

利用 PHI-5702 多功能电子能谱仪(XPS)测定薄膜成分;采用 Micro XAM 型非接触三维表面轮廓仪测试薄膜的厚度;利用 Philips X'Pert-MRD X-ray Diffractometer 进行薄膜相组成分析;采用 Hysitron 公司原位纳米力学测试系统测试薄膜硬度,压入深度为薄膜厚度的 $1/10$;利用 Nanoscope IIIa Multimode 原子力显微镜观测薄膜的表面形貌;采用电化学工作站分析薄膜的耐腐蚀性。采用三电极体系测定 CrN 和 CrAlN 薄膜的耐腐蚀性,参比电极为饱和甘汞电极,腐蚀液为质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。

2 试验结果与讨论

2.1 沉积速率与 Cr/Al 比

图 1 给出了 CrAlN 薄膜沉积速率与 Cr/Al 比随着 N_2 流量的变化关系。由图 1 可以看出,随着 N_2 流量的升高,薄膜沉积速率迅速降低,然而 Cr/Al 比值呈现线性增长的趋势。当 N_2 流量为 33 mL/min 时,薄膜厚度达到 $4.3\text{ }\mu\text{m}$,沉积速率为 24 nm/min ,Cr/Al 比仅为 1.6;当 N_2 流量为

53 mL/min 时,沉积速率为 10 nm/min ,Cr/Al 比却达到 2.4。根据 Wuhrer 等人^[8]的观点,薄膜的沉积速率和薄膜成分不仅与 N_2 流量有关,还与溅射元素本身的性质有关。随着 N_2 流量增加,粒子碰撞和散射现象明显,导致到达基底的粒子数量减少,因此沉积速率降低。此外, N_2 流量对薄膜成分的影响较大。在高的 N_2 流量下,由于 Al 原子质量轻,在到达基底前易被高能粒子碰撞,偏离原来的运动轨道,导致到达基底的 Al 粒子减少;另一方面, Cr_2N 、CrN 和 AlN 的形成能各不相同,分别为 -128 、 -125 、 -319 kJ/mol ^[10],Al 不容易进入 CrN 晶格中与 N 元素成键,因此在高的 N_2 流量下,薄膜中 Cr/Al 比值增加。

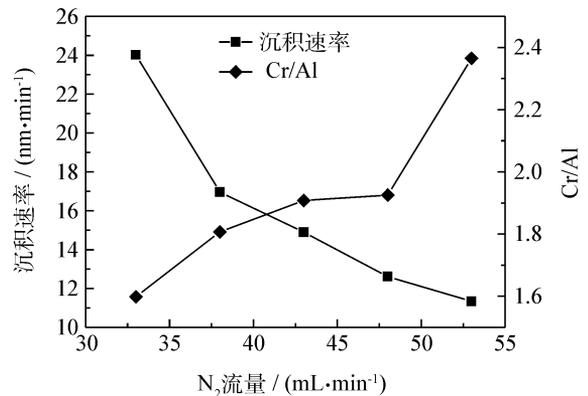


图 1 CrAlN 薄膜的沉积速率与 Cr/Al 比率随着 N_2 流量的变化曲线

Fig. 1 Evolution of deposition rate of CrAlN films and Cr/Al ratio as a function of nitrogen flow

2.2 XRD 分析

图 2 给出了 CrN 和 CrAlN 薄膜的 XRD 衍射图谱。从图 2 中可以看出, CrN 薄膜和 CrAlN 薄膜都呈现 B1-NaCl 晶体结构,这表明 CrAlN 薄膜的晶体结构与 CrN 薄膜的晶体结构类似。通过将 XRD 衍射峰与 XRD 标准卡片比较,可以发现,在相同沉积参数下, CrN 薄膜和 CrAlN 薄膜的 XRD 衍射峰符合 CrN 65-9001 标准卡片,并且沿着 CrN(200) 晶面择优生长,但是 CrAlN 薄膜衍射峰强度明显减弱,并向高角度位移。在不同 N_2 流量下, CrAlN 薄膜的衍射峰发生明显变化。随着 N_2 流量的减小, (200) 衍射峰强度减弱, (111) 和 (220) 衍射峰强度增强,同时衍射峰宽化,并向高角度方向偏移;当 N_2 流量为 38 mL/min 和 33 mL/min 时,薄膜的

CrN 衍射峰变得不明显,并且出现了六方结构的 AlN 相。

XRD 衍射峰的宽化和向高角度位移表明薄膜的晶格常数减小,其主要原因是由于 CrN 晶格中原子半径较大的 Cr 原子被原子半径较小的 Al 原子取代,导致晶粒尺寸减小。在低的 N₂ 流量下,Al³⁺ 沉积速率增加,CrN 晶格中 Al 含量增加,导致晶格畸变,晶粒细化,形成更多微晶,表明高沉积速率下 CrAlN 薄膜有非晶化趋势。随着 N₂ 流量的升高,较多的碰撞粒子能够增加表面动能和原子扩散率,从而增加晶粒边界活动,有利于晶粒生长,使晶粒尺寸增大,XRD 衍射峰强度增强。

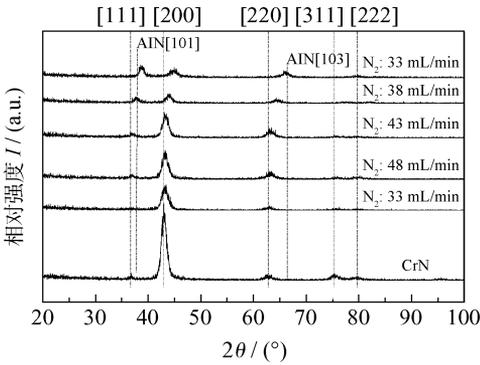


图 2 CrN 和不同 N₂ 流量下 CrAlN 薄膜的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD data of CrN and CrAlN films deposited at different nitrogen flows

另一方面,XRD 衍射峰的宽化也与内应力的减小有关^[11]。图 3 给出了不同 N₂ 流量下 CrAlN 薄膜的内应力变化曲线。在较高的 N₂ 流量下,高能粒子容易打入薄膜内部,可能产生级

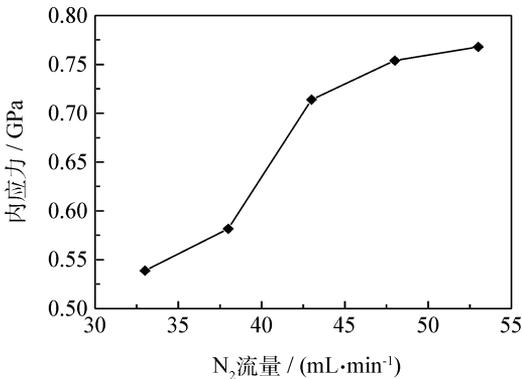


图 3 不同 N₂ 流量下 CrAlN 薄膜的内应力
Fig. 3 The internal stress of the CrAlN films deposited at different nitrogen flows

联碰撞、辐照损伤、离位峰等效应^[12],造成薄膜表面较大的内应力。随着 N₂ 流量的减小,薄膜内应力减小,这与 XRD 所测结果是一致的。

2.3 薄膜的表面形貌和粗糙度

图 4 给出了相同沉积条件下 CrN 和 CrAlN 薄膜的 AFM 表面形貌。从图中可以看出,CrN 薄膜表面晶粒尺寸较大,同时存在一定的孔隙;当 CrN 薄膜中掺入 Al 后,晶粒变得细小而致密,这与前人研究结果^[13]是一致的。由此进一步说明在 CrN 薄膜中掺入 Al 元素,可以使薄膜结构致密化,孔隙率降低。

图 5 为不同 N₂ 流量下 CrAlN 薄膜的 AFM 三维形貌图。当 N₂ 流量为 33 mL/min 时,薄膜表面颗粒形状为锥形,表面平均粗糙度(R_a)达到 39 nm;随着 N₂ 流量升高,表面粗糙度降低。当 N₂ 流量为 53 mL/min 时,薄膜表面较为平滑,表面粗糙度仅为 10 nm。

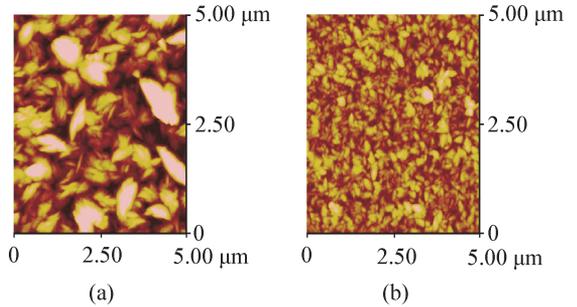


图 4 相同沉积条件下 (a) CrN 和 (b) CrAlN 薄膜的 AFM 表面形貌图
Fig. 4 The AFM Surface micrographs of CrN (a) and CrAlN films (b)

2.4 薄膜硬度

图 6 是 CrN 薄膜和不同 N₂ 流量下 CrAlN 薄膜的纳米硬度。从图中可以看出,在相同的沉积参数下,CrAlN 薄膜的硬度为 16.4 GPa,高于 CrN 薄膜的硬度(11.7 GPa)。这是由于 Al 元素进入 CrN 晶格后所产生的晶格畸变或扭曲可以阻碍位错移动,从而使薄膜的硬度得到提高^[14]。对于不同 N₂ 流量下沉积的 CrAlN 薄膜,其硬度值略有不同。当 N₂ 流量为 38~48 mL/min 时,薄膜硬度无明显变化(约为 15.5 GPa 左右),说明 N₂ 流量在此范围内对 CrAlN 薄膜的硬度影响较小。当 N₂ 流量升高至 53 mL/min 时,CrAlN 薄膜的硬度略有增加,达到 16.4 GPa,这可能与

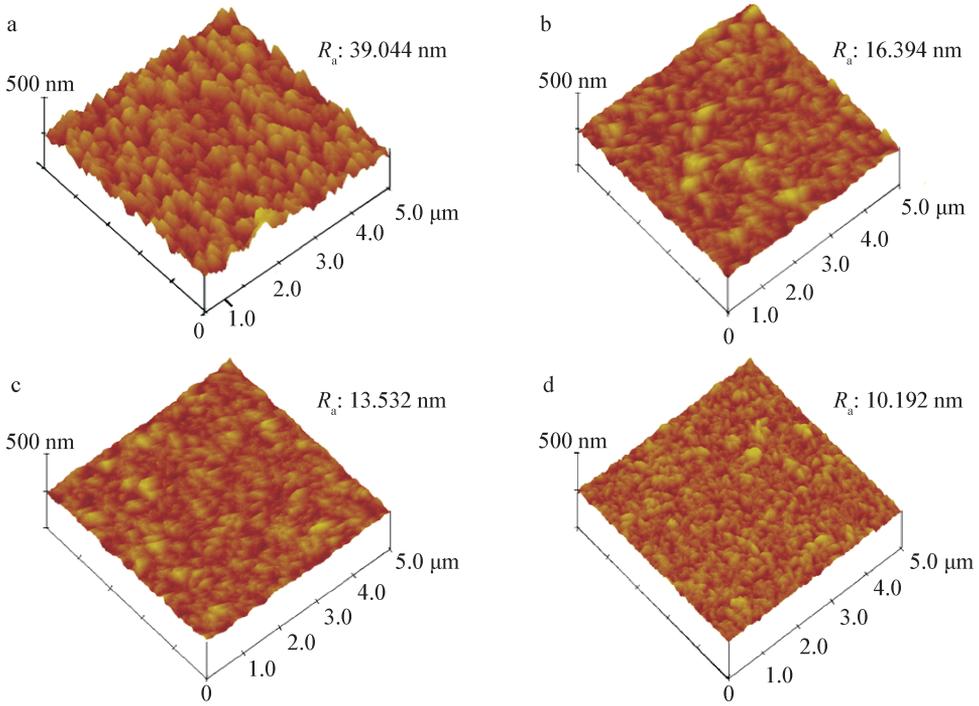


图5 不同 N_2 流量下 CrAlN 薄膜 AFM 表面形貌 (a) 33 mL/min, (b) 43 mL/min, (c) 48 mL/min 和 (d) 53 mL/min
Fig. 5 AFM images of the CrAlN films deposited at different nitrogen flows (a) 33 mL/min, (b) 43 mL/min, (c) 48 mL/min and (d) 53 mL/min

高的 N_2 流量下薄膜内应力增大有关。当 N_2 流量为 33 mL/min 时, 薄膜硬度迅速降低, 仅有 8.7 GPa, 造成这一差异的主要原因是低的 N_2 流量下, 薄膜中形成了低硬度、低延展性的六方 AlN 相, 导致薄膜的总体硬度降低^[15]。

H^3/E^2 是衡量薄膜抗塑性形变能力的主要参数, 薄膜的 H^3/E^2 比率越大 (即高的硬度和低的弹性模量), 抗塑性变形的能力越好^[16]。从图 4 中可以看出, 当 CrN 薄膜中掺入 Al 元素后, H^3/E^2 比率显著提高, 说明薄膜抗塑性形变能力增强。但是, 随着 N_2 流量的减小, H^3/E^2 比率降低。当 N_2 流量降至 43 mL/min 时, H^3/E^2 比率略有升高, 这可能与新的物理、机械和弹性性能生成有关^[17], 其机理还有待进一步研究。

2.5 薄膜的耐腐蚀性

图 7 为 CrN 和 CrAlN 薄膜的塔菲尔曲线。如图所示, CrN 薄膜的腐蚀电位为 -1.313 V, 相比较 CrN 薄膜而言, CrAlN 薄膜的腐蚀电位向正方向移动, 表明 CrAlN 薄膜的耐腐蚀性优于 CrN 薄膜。并且, 随着 N_2 流量的升高, CrAlN 薄膜的腐蚀电位增大, 耐腐蚀性增强。当 N_2 流量为 33 mL/min 时, 薄膜的腐蚀电位为 -1.276 V;

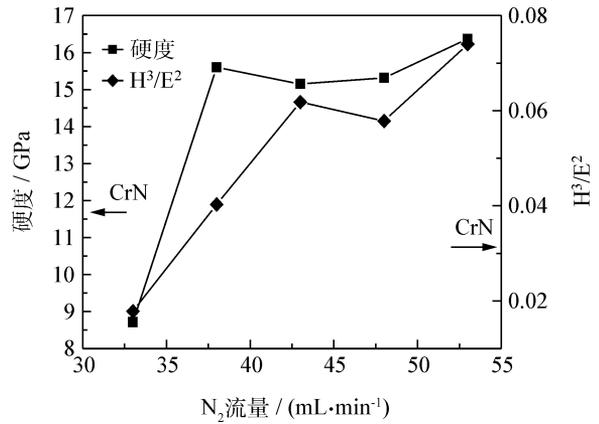


图6 不同 N_2 流量下 CrAlN 薄膜的硬度
Fig. 6 Hardness of CrAlN coatings as function of different nitrogen flows

当 N_2 流量升高至 53 mL/min 时, 薄膜自腐蚀电位为 -0.994 V。由此可以说明 N_2 流量对 CrAlN 薄膜的耐腐蚀性有影响。

影响薄膜耐腐蚀性的主要因素是薄膜的微观结构。微观缺陷和腐蚀性介质是薄膜与基底构成微观原电池的必要条件。从 AFM 形貌图中可以看出, CrN 薄膜表面有大量的微孔和缺陷存在, 造成 CrN 薄膜的耐腐蚀性较低; CrAlN 薄膜

结构比 CrN 薄膜致密,能够阻碍腐蚀液向薄膜内部扩散,因此 CrAlN 薄膜的耐腐蚀性比 CrN 薄膜好;并且,随着 N₂ 流量升高,CrAlN 薄膜孔隙率降低,使薄膜腐蚀电位增大。

其次,薄膜的耐腐蚀性也与薄膜成分有关。随着 N₂ 流量的减小,薄膜中 Al 含量增多,使表面形成了较多的惰性 Al₂O₃,减缓了薄膜的腐蚀速率。从图 7 中可以发现,随着 N₂ 流量的减小,CrAlN 薄膜的腐蚀电流呈现减小的趋势。当 N₂ 流量为 38 mL/min 时,薄膜的腐蚀电流仅有 0.015 μ A。薄膜的腐蚀电流与腐蚀速率有关^[18],因此,随着 N₂ 流量的减小,CrAlN 薄膜的腐蚀速率减小,当 N₂ 流量为 38 mL/min 时,薄膜腐蚀速率达到最小值。

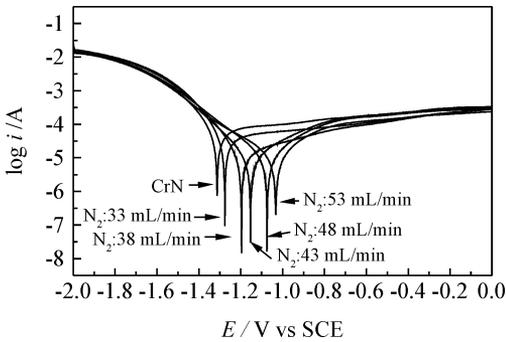


图 7 CrN 和不同 N₂ 流量下 CrAlN 薄膜的塔菲尔曲线

Fig. 7 The Tafel plots of CrN and CrAlN films as a function of different nitrogen flows

3 结论

(1) CrAlN 薄膜中,Al 原子取代 CrN 晶格中的 Cr 原子,虽然晶面取向没有发生明显的改变,但是晶粒发生细化,结构更加紧密。与 CrN 相比,CrAlN 薄膜的硬度高,耐腐蚀性增强。

(2) 在较低的 N₂ 流量下,CrAlN 薄膜的 CrN 衍射峰变得不明显,并且出现了六方结构的 AlN 相。随着 N₂ 流量升高,AlN 相消失,晶面取向沿着(200)方向择优生长,结晶度升高,粗糙度由 39 nm 降低至 10 nm,薄膜结构变得致密,孔隙率降低,耐腐蚀性增强。在 N₂ 流量为 53 mL/min 时,硬度达到最大值(16.4 GPa),H³/E² 比率也在此处出现极大值,表明薄膜韧性增强。

参考文献

[1] Brizuela M, Garcia-Luis A, Braceras I, et al. Mag-

netron sputtering of Cr(Al)N coatings: Mechanical and tribological study [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(1-4): 192-197.

[2] 蔡志海,底月兰,张平. 活塞环表面 CrAlN 涂层的微观组织与抗高温氧化性能 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(6): 15-19.

[3] Lee Sang Yul, Kim BomSok, Kim Sung Dea, et al. Effect of Si doping on the wear properties of CrN coatings synthesized by unbalanced magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2006, 506-507: 192-196.

[4] Hones P, Consiglio P, Randall N, et al. Mechanical properties of hard chromium tungsten nitride coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125(1-3): 179-184.

[5] Kim Kwang Ho, Choi Eun Young, Hong Seung Gyun, et al. Syntheses and mechanical properties of Cr-Mo-N coatings by a hybrid coating system [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 4068-4072.

[6] Yu Chunyan, Tian Linhai, Wei Yinghui, et al. The effect of substrate bias voltages on impact resistance of CrAlN coatings deposited by modified ion beam enhanced magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(7): 4033-4038.

[7] Bouzakis K D, Michailidis N, Gerardis S, et al. Correlation of the impact resistance of variously doped CrAlN PVD coatings with their cutting performance in milling aerospace alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(5-7): 781-785.

[8] Dreier Sabine, Wilhartitz Peter, Sartory Bernhard, et al. Accurate Determination of Trace Amounts of Oxygen in CrAlN Hard Coatings by a Combination of WDS-EPMA and SIMS [J]. Microchimica Acta, 2006, 155(1-2): 125-128.

[9] Wuhner R, Yeung W Y. A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings [J]. Scripta Materialia, 2004, 50(12): 1461-1466.

[10] Lide D R. Handbook of chemistry and physics. CRC Press, 1991, 10(2): VIII-IX.

[11] Romero J, Gómez M A, Esteve J, et al. CrAlN coatings deposited by cathodic arc evaporation at different substrate bias [J]. Thin Solid Films, 2006, 515(1):

113-117.

- [12] 钟彬, 苟伟, 李国卿, 胡远荣. 氮气含量对 CrN_x 薄膜相结构及摩擦磨损性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2007, 28(3): 134-137.
- [13] Lin J, Mishra B, Moore J J, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of Cr_{1-x}Al_xN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS) [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 4329-4334.
- [14] Sundgren J E. Structure and properties of TiN coatings [J]. Thin Solid Films, 1985, 128(1-2): 21-44.
- [15] Y. Sun, Y. H. Wang and H. P. Seow. Effect of substrate material on phase evolution in reactively sputtered CrAlN films [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(24): 7369-7371.
- [16] Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings

[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125(1-3): 322-330.

- [17] Mercs D, Bonasso N, Naamane S, et al. Mechanical and tribological properties of Cr-N and Cr-Si-N coatings reactively sputter deposited [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(1-4): 403-407.
- [18] Barshilia Harish C, Selvakumar N, Deepthi B, et al. A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2193-2201.

作者地址: 兰州市城关区天水中路 18 号 730000
中国科学院兰州化学物理研究所
Tel: (0931) 4968 213
E-mail: lvyanhong603@163.com

• 学术动态 •

《再制造技术与工艺》出版

再制造技术重点实验室朱胜教授和姚巨坤副教授编著的《再制造技术与工艺》一书已于 2011 年 1 月 1 日由机械工业出版社出版。该书详细介绍了再制造技术与工艺的内涵特征, 系统构建了再制造技术与工艺体系, 重点阐述了典型再制造技术与工艺的特点及工程应用, 具体包括再制造性设计与评价技术、再制造拆装技术与工艺、再制造清洗技术及工艺与检测技术、表面再制造加工技术与工艺、再制造机械加工技术与工艺、再制造产品试验和涂装技术与工艺、先进再制造工程管理技术与方法、智能化再制造技术等, 对生产实践具有较强的指导意义。

《再制造技术与工艺》是一部专注于介绍产品再制造全流程技术与工艺的著作, 可供从事机械产品设计、制造、使用、维修、再制造、资源化的工程技术人员、管理人员、研究人员参考, 也可作为机械维修、再制造、资源化等专业的教材。

(姚巨坤 供稿)

《热喷涂科学与工程》出版

由 Lech Pawlowski 著写, 李辉和贺定勇编译的《热喷涂科学与工程》一书内容丰富, 结构完整, 论述深入浅出, 具有鲜明的学术特色, 同时比较全面地介绍了热喷涂技术在工业领域的应用。全书共 9 章, 基本涵盖了热喷涂研究和应用的几个主要方面, 书中含有大量的插图、数据、引文, 清晰地表述了相关内容, 可以当做工具书使用。

《热喷涂科学与工程》不仅可作为从事热喷涂相关专业的本科生和研究生的教材, 也可供从事热喷涂技术和热喷涂材料研究的专业人员参考。现已于 2011 年 1 月由机械工业出版社出版, 定价 89 元。

(王文宇 供稿)