

磁控溅射沉积 Al/AlN 纳米多层膜的摩擦学性能^{*}

王云锋¹, 张广安², 吴志国³

(1. 兰州交通大学 光电技术与智能控制教育部重点实验室, 兰州 730070; 2. 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; 3. 兰州大学 物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘 要: 纳米多层膜因具有优异的力学性能与抗摩擦磨损性能使其在摩擦学领域具有重要的应用价值。采用磁控溅射沉积法制备了 Al、AlN 单层薄膜与 Al/AlN 纳米多层膜,探讨了纳米多层化对薄膜的力学性能和摩擦学性能的影响。采用纳米压痕仪和摩擦磨损试验机测量评价薄膜的纳米硬度和摩擦学性能。结果表明:Al/AlN 纳米多层膜具有良好的周期调制结构,多层膜中的大量界面能显著提高薄膜的力学性能与摩擦学性能。多层膜的硬度为 8.8 GPa,高于采用混合法则计算出的硬度值 6.6 GPa;多层膜具有软质 Al 层和硬质 AlN 层的交替结构,在摩擦过程中,硬质 AlN 层可以起到良好的承载作用,软质层可以起到良好的减摩作用。相对于 Al 单层薄膜或 AlN 单层薄膜,Al/AlN 纳米多层膜具有较低的摩擦因数(0.15)和优异的抗磨损性能。

关键词: 磁控溅射; Al/AlN 多层膜; 摩擦学性能

中图分类号: TG174.444; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)01-0058-06

Tribological Properties of Al/AlN Multilayers Prepared by Magnetron Sputtering Technique

WANG Yun-feng¹, ZHANG Guang-an², WU Zhi-guo³

(1. Key Laboratory of Opto-Technology and Intelligent Control Ministry of Education, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 3. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract: Multilayers have been paid extensive attention to the tribological applications due to their excellent mechanical properties and anti-wear properties. Al, AlN single layer and Al/AlN multilayers were prepared by magnetron sputtering method. The mechanical and wear properties of the multilayer were discussed. The hardness of the Al/AlN multilayer films was determined using a nano-indentation tester. The tribological properties of the films were measured by a UMT-2MT tester in reciprocating mode. The as-deposited Al/AlN multilayers show well-defined multilayer modulation structures. The mechanical properties of the Al/AlN multilayers significantly improved, which is caused by the large content of interfaces. The hardness of the Al/AlN multilayers is 8.8 GPa, which is higher than the calculated hardness (6.6 GPa) using the rule-of-mixture with the single layer. In the Al/AlN multilayers, the hard AlN layer shows superior carrying capacity, while the soft Al layer plays a lubricant role in the wear process. Therefore, the Al/AlN multilayers show lower friction coefficient (0.15) and much better wear resistance than the single layers.

Keywords: magnetron sputtering; Al/AlN multilayers; tribological properties

收稿日期: 2015-05-11; **修回日期:** 2015-11-10; **基金项目:** * 甘肃省财政厅基本可研业务费项目(214140); 甘肃省博士后择优资助项目(26001201); 兰州交通大学青年基金(2013037)

通讯作者: 张广安(1982-), 男(汉), 副研究员, 博士; **研究方向:** 材料表面改性、气相沉积技术; **Tel:** (0931) 4968 117; **E-mail:** gazhang@licp.cas.cn

网络出版日期: 2016-01-30 17:44; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160130.1744.018.html>

引文格式: 王云锋, 张广安, 吴志国. 磁控溅射沉积 Al/AlN 纳米多层膜的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(1): 58-63.
WANG Y F, ZHANG G A, WU Z G. Tribological properties of Al/AlN multilayers prepared by magnetron sputtering technique[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(1): 58-63.

0 引言

与单层薄膜相比,纳米多层膜的硬度、断裂韧性、抗摩擦性能、抗氧化性能及耐腐蚀性能等明显较优^[1-3]。在薄膜材料的设计和制备中,采用多层结构有利于减少薄膜表面和层间开裂倾向,在达到提高硬度的同时也能改善薄膜的韧性和耐磨性^[4-6]。Holmberge 等指出,交替沉积高剪切模量与低剪切模量亚层的多层膜体系的力学性能会有显著提高,因为在软硬交替多层体系中,软层(低剪切模量)将起到剪切带的作用,使得与硬层(高剪切模量)之间可以在保持低应力水平的情况下,产生一定的“相对滑动”^[7],从而改善整个多层膜体系的力学性能和摩擦学性能。在摩擦过程中,金属薄膜由于硬度较低而容易出现严重的粘着磨损与较高的摩擦因数,而陶瓷薄膜最突出的弱点就是其固有的脆性容易在摩擦过程中产生灾难性的非塑性破坏^[8-9],使得摩擦因数和磨损率都比较高。

通过将金属的韧性与陶瓷的高硬度优点相结合,构筑软硬交替叠合的金属/陶瓷多层结构并引入大量的界面可使得薄膜兼具高硬度与高韧性,能显著提高薄膜的抗疲劳磨损能力^[10-12]。对 Cr/CrN 多层薄膜的摩擦磨损性能研究表明^[12]:多层膜的抗磨损性能均优于 Cr 与 CrN 单层薄膜,但未观察到摩擦因数的显著降低。

因此,文中研究了 Al、AlN 单层薄膜与 Al/AlN 纳米多层膜的力学性能与摩擦学性能,探讨了纳米多层化对薄膜的力学性能和摩擦学性能的影响。

1 试验与方法

1.1 试样制备

用柱状靶直流磁控溅射系统制备 Al、AlN 单层薄膜与 Al/AlN 纳米多层膜。图 1 为沉积设备的示意图,该设备使用柱状磁控溅射靶,靶直径 60 mm,长 370 mm,靶内放有 8 个磁芯,可同时刻蚀柱状靶的 8 个区域保证沉积薄膜的均匀性^[13]。

将(111)单晶硅片用丙酮和乙醇超声清洗后置于真空室中距靶 150 mm 的竖直基板上,工业纯 Al(纯度 > 99.0%)金属靶安装于阴极上,溅射前将真空室气压抽至低于 3×10^{-3} Pa。

薄膜制备过程中,首先将基体温度加热至 150 ℃,并采用氩离子轰击清洗基底 10 min,然后

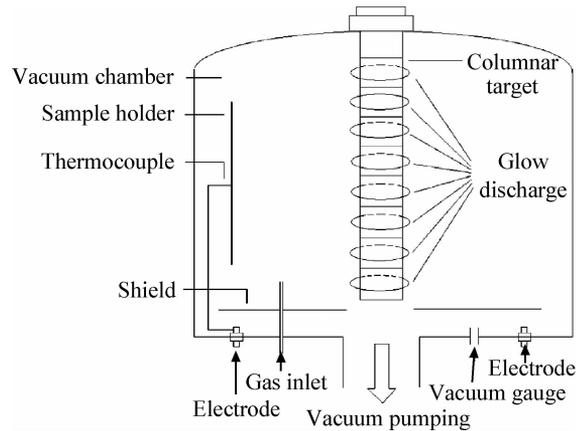


图 1 柱状靶直流磁控溅射装置示意图^[13]

Fig. 1 Schematic diagram of magnetron sputtering system with a columnar target^[13]

通过周期性地改变沉积条件制备沉积 Al/AlN 纳米多层膜,即每个周期内,镀 Al 层 60 s,镀 AlN 层 60 s,交替沉积 100 周期,获得设计周期为 4 nm 的 Al/AlN 纳米多层膜,Al 层和 AlN 层的具体沉积参数见表 1。为了改善膜-基界面结合力和表面的抗氧化性能,在硅基片上保证最先沉积 Al 层作为多层膜与硅基底的结合层,最外层沉积 AlN 层以防止多层膜表面的氧化。

为了进行对比,采用相同的制备条件制备厚度为 400 nm 的 Al 单层薄膜和厚度为 300 nm 的 AlN 单层薄膜用于性能比较。

表 1 Al/AlN 纳米多层膜的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the Al/AlN multilayer

| Parameters | Al layer | AlN layer |
|---|----------|-----------|
| Working pressure/Pa | 0.5 | 0.75 |
| Flow rate of Ar/(cm ³ · min ⁻¹) | 40 | |
| Flow rate of N ₂ /(cm ³ · min ⁻¹) | | 50 |
| Power/W | 450 | 750 |
| Time/s | 60 | 60 |
| Thickness/nm | 2.9 | 1.1 |
| Layer number | 100 | 100 |

1.2 表征与分析

纳米多层膜的周期性调制结构在满足 Bragg 条件时可对 X 射线产生相干衍射,对于纳米多层膜,由于其调制周期远大于晶体的晶面间距,其 XRD 衍射峰一般能在 0°~10°的低角度范围内观

察到,因此采用低角度 X 射线衍射法测定多层膜的调制结构,所用仪器为日本 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪, X 射线源为 Cu K α ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 步进方式扫描, 步长 0.01° , 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $0.5^\circ \sim 10^\circ$ 。

采用 MTS 公司研制的纳米压痕仪系统 (Nano Indenter XP System) 测量 Al 单层薄膜、AlN 单层薄膜与 Al/AlN 多层膜的硬度, 压入深度为 50 nm , 取 5 次测量的平均值作为最后的硬度。

在美国 CETR 公司产的 UMT-2MT 型微摩擦磨损试验机上评价了薄膜的摩擦学性能, 采用往复滑动方式, 频率为 5 Hz , 单次滑动行程 6 mm , 环境温度 25°C , 湿度为 25% , 摩擦副为 GCr15 钢球 (硬度 6.1 GPa)。

采用 JSM-5600LV 型电子显微镜 (SEM), 加速电压为 20 kV , 使用二次电子图像模式观测分析磨痕的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 Al/AlN 纳米多层膜的结构表征

具有成分调制结构的多层膜调制界面与晶体晶面一样, 会对 X 射线产生衍射, 根据 Bragg 公式可以测得纳米多层膜的调制周期:

$$2\Delta \sin\theta = n\lambda$$

其中, Δ 为调制周期, nm ; λ 为入射 X 射线的波长, nm 。图 2 为调制周期设计值为 4 nm 的 Al/AlN 纳米多层膜小角度 XRD 图谱, 在 2.1° 附近出现了多层膜界面的衍射峰, 说明本工艺

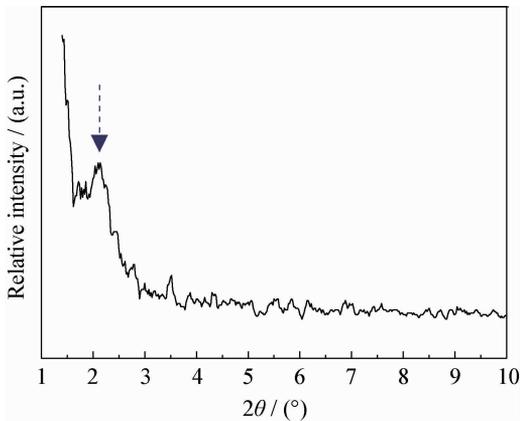


图 2 Al/AlN 纳米多层膜的小角度 XRD 图谱

Fig. 2 Low angle X-ray diffraction pattern of the Al/AlN multilayer

所制备的多层膜出现成分调制结构, 计算得到多层膜的调制周期为 4.2 nm , 与设计值较为符合。

2.2 薄膜的硬度

Al、AlN 单层薄膜、Al/AlN 纳米多层膜的硬度测量结果如表 2 所示。AlN 单层薄膜的硬度较高, 约为 12.9 GPa ; Al 单层薄膜的硬度较低, 约为 4.2 GPa 左右, 但高于铸造铝的硬度 ($167 \sim 245 \text{ MPa}$), 主要是由于溅射沉积的 Al 薄膜中的晶粒比较小, 存在大量的晶界, 起到明显的强化, 又由于纳米压痕的压入深度仅仅是在几十个纳米, 所以薄膜表面的轻微氧化也将导致 Al 单层薄膜的硬度升高。Al/AlN 纳米多层膜的硬度为 8.8 GPa , 高于采用混合法则^[14] 计算出的硬度值 6.6 GPa , 这说明 Al/AlN 纳米多层膜中大量的界面能显著提高薄膜的整体硬度。

表 2 Al、AlN 单层薄膜、Al/AlN 纳米多层膜的硬度
Table 2 Hardness of the Al, AlN single layer and Al/AlN multilayer (GPa)

| Samples | Al single layer | AlN single layer | Al/AlN multilayer |
|----------|-----------------|------------------|-------------------|
| Hardness | 4.2 | 12.9 | 8.8 |

2.3 薄膜的摩擦磨损性能

图 3 为 Al 与 AlN 单层薄膜在 1 N 载荷, 滑动频率 5 Hz , 与 GCr15 钢球对磨的摩擦因数随摩擦测试时间的变化曲线。从图中可以看出: Al 单层薄膜初始阶段的摩擦因数较低, 在 $0.2 \sim 0.3$ 之间; 摩擦测试 120 s 时摩擦因数开始升高; 摩擦测试 200 s 时薄膜的摩擦因数增大至 $0.7 \sim 0.8$ 之间。这是由于 Al 单层薄膜的硬度低于 GCr15 对偶钢球, 在法向载荷和剪切力 (摩擦力) 作用下薄膜发生变形、剥落, Al 薄膜被迅速磨穿, 对偶钢球直接与硅基体接触而使得摩擦因数在较短的时间内升高。

从 Al 单层薄膜的磨痕形貌 (图 4(a)) 也可以看出薄膜表面的磨痕很宽, 磨痕内有大量变形的磨屑以及很深的犁沟, 呈现出磨粒磨损和粘着磨损特征。而 AlN 单层薄膜的摩擦因数在摩擦测试 20 s 时迅速升高至 $0.5 \sim 0.6$, 这说明对于硬度较高的 AlN 单层薄膜, 摩擦测试时间的增加累积的应力使得脆性陶瓷薄膜表面破裂, 摩擦因数剧

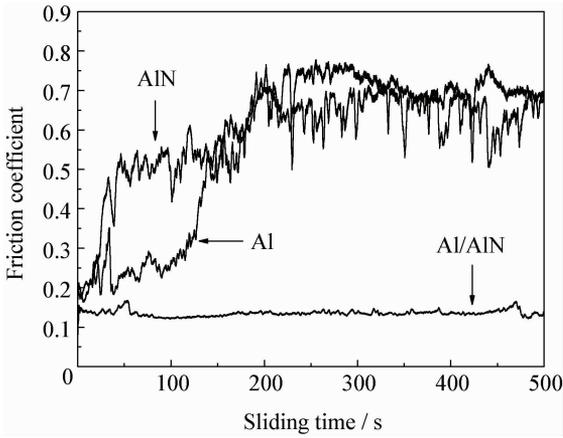
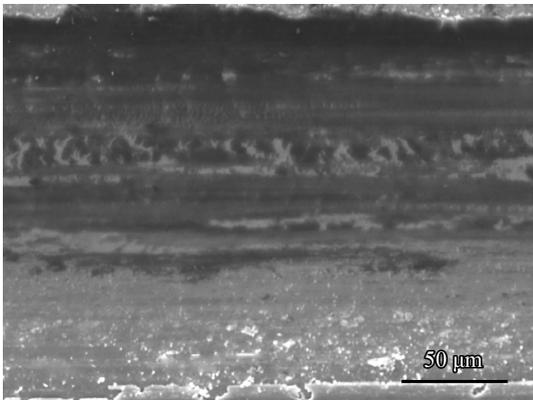


图 3 Al、AlN 单层薄膜与 Al/AlN 纳米多层膜在 1 N 载荷下与 GCr15 钢球对磨的摩擦因数曲线

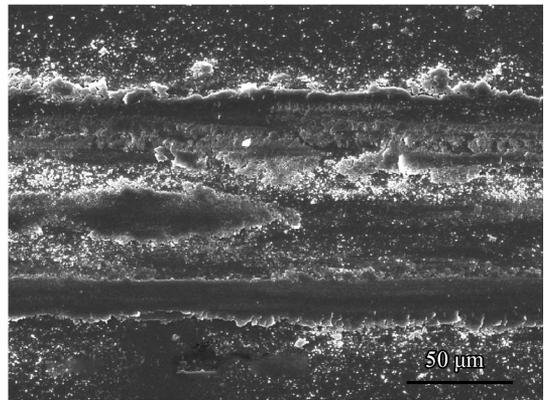
Fig. 3 Friction coefficient of the Al, AlN single layer and Al/AlN multilayer sliding against GCr15 steel ball under the load of 1 N

烈波动;摩擦测试 200 s 时摩擦因数升高至 0.6~0.7 之间,说明已磨穿到硅基底。图 4(b)为 AlN 单层薄膜的磨痕形貌,可观察到 AlN 单层薄膜表面发生了灾难性的破坏而磨痕表面产生大量的磨屑,同时磨屑在摩擦过程中起到磨料的作用,加剧了薄膜的磨损。

图 5 为 Al/AlN 纳米多层膜与 GCr15 钢球对磨的摩擦因数随摩擦测试时间变化的曲线。由图可知:在 1 N 的法向载荷下,Al/AlN 纳米多层膜的摩擦因数很低,无明显的波动,且在 3 600 s 的摩擦测试过程中摩擦因数均保持在 0.15 左右;当法向载荷增大到 3 N 时,摩擦测试初始阶段的摩擦因数比较稳定,保持在 0.15 左右,无明显波动,1 700 s 时摩擦因数逐渐增大,3 000 s 时摩擦因数达到 0.7 左右,即纳米多层膜在摩擦过程中是逐渐被摩擦损失直至被磨穿的,



(a) Al single layer



(b) AlN single layer

图 4 Al 与 AlN 单层薄膜在 1 N 载荷下与 GCr15 钢球对磨后的磨痕形貌

Fig. 4 Worn morphologies of the Al and AlN single layer against GCr15 steel ball under the load of 1 N

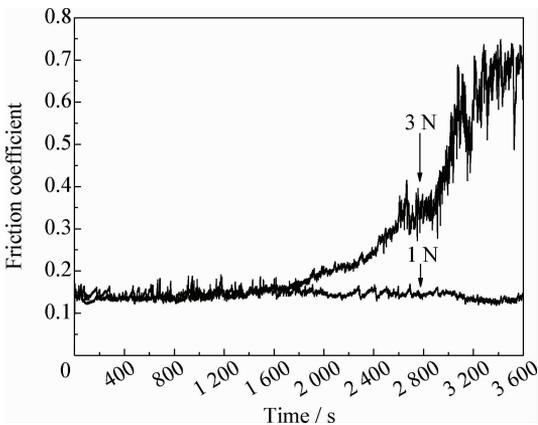


图 5 不同载荷下 Al/AlN 纳米多层膜与 GCr15 钢球对磨的摩擦因数曲线

Fig. 5 Friction coefficient of the Al/AlN multilayer against GCr15 steel ball under different loads

摩擦因数随摩擦测试时间的延长呈现出较长时间的渐变增大过程,这与多层膜的结构特点有密切的关系。

Al/AlN 纳米多层膜与 GCr15 钢球对磨时显示了奇特的减摩效应,即纳米多层膜的摩擦因数低于单层金属或陶瓷薄膜的摩擦因数,分析认为是由纳米多层薄膜的结构决定的。Al/AlN 纳米多层膜具有软质的金属 Al 层和硬质的陶瓷 AlN 层交替结构,其中硬质的 AlN 层起到良好的承载作用,软质 Al 层易于屈服,同时具有很好的延展性,从而使摩擦过程中的接触面积增加,降低了接触应力和摩擦因数,起到一定的润滑减摩作用。

同时纳米多层膜具有很好的韧性,在整个摩

擦测试过程中主要是薄膜受到 GCr15 钢球对偶接触应力的挤压变形而逐渐摩擦损失,磨痕内未出现明显的薄膜的破裂以及薄膜剥落的迹象(图 6(a)),从而纳米多层膜能避免金属薄膜的粘着磨损与陶瓷薄膜由于脆性断裂导致的磨粒磨损而造成的灾难性的破坏失效。

纳米多层膜的抗磨损性能的增加也与多层膜中的界面有关,裂纹在通过多层膜界面区域时会被阻止和反射,从而使断裂的能量在层间消失,不易出现由于脆性断裂或剥落而导致失效,有利于降低磨损。同时多层膜的高硬度也在一定程度上提高了薄膜的耐磨损性能。

但在较高的载荷(3 N)下,纳米多层膜受较大的法向载荷和剪切应力的共同作用使得薄膜在较短的摩擦测试时间内逐渐被摩擦损失直至被磨穿,GCr15 钢球与 Si 基底直接接触摩擦产生大量的磨粒,在摩擦过程中起磨料作用,加剧了基底的磨损,磨痕底部观察到明显的划伤以及大量的材料剥落迹象,但值得注意的是磨痕边缘未磨损掉的多层膜均没有出现明显的犁沟以及薄膜材料剥落的迹象(图 6(b)),进一步说明具有特殊结构的纳米多层薄膜有很好的韧性,能有效克服摩擦过程中软金属的粘着磨损与硬质陶瓷由于脆性断裂导致的磨粒磨损的缺点。



(a) 1 N



(b) 3 N

图 6 Al/AlN 多层膜在不同载荷下与 GCr15 钢球对磨后的磨痕形貌

Fig. 6 Worn morphologies of the Al/AlN multilayer sliding against GCr15 steel ball under different loads

3 结 论

(1) 采用磁控溅射法成功制备出调制周期为 4 nm 的 Al/AlN 纳米多层薄膜,多层膜具有明显的多层调制结构,其硬度为 8.8 GPa 显著高于采用混合法则计算出的硬度值(6.6 GPa)。

(2) 由于 Al/AlN 纳米多层膜具有软质 Al 层和硬质 AlN 层的交替结构,在摩擦过程中,硬质 AlN 层可以起到良好的承载作用,软质层可以起到良好的减摩作用,有效的降低了 Al/AlN 纳米多层膜的摩擦磨损,使其具有较低的摩擦因数(0.15)和优异的耐磨特性。

参考文献

[1] 吴莹, 赵文济, 孔明, 等. AlN/SiO₂ 纳米多层膜的超硬效应与高温抗氧化性[J]. 无机材料学报, 2008, 23(3): 562-566.
WU Y, ZHAO W J, KONG M, et al. Superhardness

effect and high temperature oxidation resistance of AlN/SiO₂ nano-multilayers[J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(3): 562-566 (in Chinese).
[2] LI J L, WANG Y X, WANG L P. Structure and protective effect of AlN/Al multilayered coatings on NdFeB by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2014, 568(4): 87-93.
[3] ZHANG G A, WU Z G, WANG M X, et al. Structure evolution and mechanical properties enhancement of Al/AlN multilayer[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(22): 8835-8840.
[4] BEMPORAD E, SEBASTIANI M, PECCHIO C, et al. High thickness Ti/TiN multilayer thin coatings for wear resistant applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6): 2155-2165.
[5] 金杰, 王丽叶, 黄晓林, 等. 复合离子束制备氮化物多层膜的抗冲蚀性能[J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 32-38.
JIN J, WANG L Y, HUANG X L, et al. Erosion resistance performance of different nitride films deposited by composite ion beam[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(5): 32-38 (in Chinese).
[6] WIECINSKI P, SMOLIK J, GARBACZ H, et al. Failure

- and deformation mechanisms during indentation in nano-structured Cr/CrN multilayer coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 240(7): 23-31.
- [7] HOLMBERG K, MATTHEWS A, RONKAINEN H. Coating tribology - contact mechanisms and surface design [J]. Tribology International, 1998, 31(1/2/3): 107-120.
- [8] WANG L P, GAO Y, XUE Q J, et al. Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits [J]. Applied Surface Science, 2005, 242(3): 326-332.
- [9] ZHANG G A, YAN P X, WANG P, et al. The structure and tribological behaviors of CrN and Cr-Ti-N coatings [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(18): 7353-7359.
- [10] 卿涛, 邵天敏, 温诗铸. Ti/TiN 和 Ni/TiN 多层膜的制备和小载荷下摩擦性能研究[J]. 中国表面工程, 2006, 19(5): 32-37.
- QIN T, SHAO T M, WEN S Z. Preparation and friction properties of Ti/TiN and Ni/TiN multilayered films[J]. China Surface Engineering, 2006, 19(5): 32-37 (in Chinese).
- [11] ALI R, SEBASTIANI M, BEMPORAD E. Influence of Ti-TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion[J]. Materials & Design, 2015, 75: 47-56.
- [12] MARTMEZ E, ROMERO J, LOUSA A. Wear behavior of nanometric CrN/Cr multilayers[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 163-164: 571-577.
- [13] 吴志国, 张伟伟, 白利峰, 等. 纳米 Cu₃N 薄膜的制备与性能[J]. 物理学报, 2005, 54(4): 1885-1889.
- WU Z G, ZHANG W W, BAI L F, et al. Preparation and properties of nano-structure Cu₃N thin films[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(4): 1885-1889 (in Chinese).
- [14] KIM H S. On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 289(1/2), 30-33.

(责任编辑:黄艳斐)

• 本刊讯 •

本刊关于参考文献著录的要求

本刊参考文献符合国标 GB/T7714-2015,采用顺序编码著录,依照其在文中出现的先后顺序用阿拉伯数字标出,并将序号至于方括号内,排列于文后。参考文献应尽量引用国内外正式公开发表的引文且各项信息齐全,作者的英文名采用姓前名后格式,姓用全称且全部字母大写,名用缩写且保留大写的首字母,作者在3名以上只列前3名,后加“等”;题名后应标注文献标识类型;期刊名称(包括英文期刊)采用全称;著录期刊的年、卷、期信息应齐全。具体格式如下:

- ① 期刊:[序号]作者. 题名[J]. 刊名, 出版年, 卷(期): 起止页码.
- ② 论文集:[序号]作者. 题名[C]. 编者. 文集名, 出版地: 出版者, 出版年.
- ③ 学位论文:[序号]作者. 题名[D]. 保存地: 学位授予单位, 授予年份.
- ④ 专著:[序号]著者. 书名[M]. 版本. 出版地: 出版者, 出版年: 起止页码.
- ⑤ 报告:[序号]作者. 报告题名[R]. 出版地: 出版者, 出版年.
- ⑥ 标准:[序号]著者. 标准名: 标准顺序号-发布年[S]. 出版地: 出版者, 出版年, 起止页码.
- ⑦ 专利:[序号]专利所有者. 专利题名: 专利号[P]. 公告日期或公开日期.
- ⑧ 报纸:[序号]作者. 题名[N]. 报纸名, 出版日期(版次).
- ⑨ 电子文献:[序号]作者名. 题名[J/OL] ([EB/OL]或[DB/OL]). 发表或更新日期[引用日期]. 获取和访问路径.

另为适应国际数据库的要求,从2014(6)期开始,本刊要求原属中文的参考文献需同时标出其对应的英文格式。例如:

- [1] 何家文. 追溯历史评表面形变纳米化[J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 1-13.

HE J W. Comments on nano-treatment of surface attrition via historical review[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(5): 1-13 (in Chinese).

(本刊编辑部 供稿)