文章编号: 1004-0609(2008)02-0260-06

反应磁控溅射沉积工艺对 Cr-N 涂层微观结构的影响

石永敬¹,龙思远¹,方 亮²,潘复生³,杨世才⁴

(1. 重庆大学 机械工程学院,重庆 400044;
 2. 重庆大学 数理学院,重庆 400044;
 3. 重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400044;
 4. Teer Coatings Ltd, West Stone House, Berry Hill Industrial Estate,

Droitwich, Worcestershire, WR9, 9AS, United Kingdom)

摘 要:研究在不同工艺条件下用直流反应磁控溅射技术在 T10 衬底上制备 Cr-N 涂层,并采用光电子能谱仪和 XRD 依次分析 Cr-N 涂层的表面结构和工艺参数对 Cr-N 涂层成分及相组成的影响。结果表明,Cr-N 涂层在存放 一段时间后表面产生复杂的 Cr₂O₃ 相以及 Cr(O, N)_x相;常温下随着 N₂ 含量的增加,涂层相结构逐渐由 Cr 转变 为化学比的 CrN 相。当 N₂ 含量为 33.3%时,Cr-N 涂层的相成分主要为 Cr₂N+CrN。并发现衬底偏压直接影响 Cr-N 系涂层的晶态及取向特征,当偏压增加到-130 V 时,Cr-N 涂层中 β-Cr₂N 相结构逐渐转变为(110)和(300)取向结构。 关键词: 铬氮涂层;磁控溅射;T10; Cr₂N; CrN 中图分类号: TG 174.44 文献标识码: A

Effect of depositing process on microstructure chromium nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering

SHI Yong-jing¹, LONG Si-yuan¹, FANG Liang², PAN Fu-sheng³, YANG Shi-cai⁴

(1. College of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. College of Mathematics and Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

4. Teer Coatings Ltd, West Stone House, Berry Hill Industrial Estate, Droitwich, Worcestershire,

WR9, 9AS, United Kingdom)

Abstract: A series of chromium-nitride coatings deposited on T10 substrates were prepared by direct current reactive magnetron sputtering with variable processing conditions, the phase and composition variation with different depositing processes were analyzed by X-ray diffraction, and surface structure of Cr-N coatings was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. The results indicate that complicated Cr_2O_3 and $Cr(O, N)_x$ occur on surface of Cr-N coatings after these samples are deposited, under normal temperature conditions the phase changes from Cr to stoichiometry CrN with reactive gas N₂ increasing. Phase composition of chromium-nitride coatings is mainly β -Cr₂N+CrN when N₂ content is 33.3%. Substrate bias voltage has significant effect on the phase state and the lattice orientation of the coating. As the bias voltage increases to -130 V, the diffraction summit of β -Cr₂N phase gradually transfers into preferential orientations of (110) and (300).

Key words: chromium-nitride coatings; magnetron sputtering; T10; Cr₂N; CrN

基金项目:重庆大学研究生科技创新基金资助项目(200609Y1B0060165)

收稿日期: 2007-03-20; 修订日期: 2007-11-20

通讯作者: 石永敬, 博士研究生; 电话: 023-65112626; E-mail: yjshi001@yahoo.com.cn

近年来,对 Cr-N 涂层的研究及应用已经证明氮 化铬具有低的摩擦因数、高的表面硬度、较高的韧性 以及良好的耐蚀性能^[1-3]。因此,Cr-N 涂层作为耐磨 和耐蚀涂层广泛应用于刀具、轴承机件以及模具等领 域^[4-5]。例如,NiAs 结构 Cr₂N 和 NaCl 结构 CrN 的显 微硬度 HV 分别为 29.5 kN/cm² 和 18 kN/cm^{2[6]},但 CrN 涂层比 Cr₂N 涂层的耐磨性能好^[7]。此外,CrN 涂层在 酸溶液(HCl、H₂SO₄)和 NaCl 溶液里展示出良好的耐 蚀性能^[8-9],CrN 涂层的抗氧化温度达到 700 ℃^[10]。 为了研究工艺参数对 Cr-N 涂层的微观结构的影响, 通过直流平面磁控溅射技术沉积 Cr-N 涂层。本文作 者通过 X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射仪分析 了不同制膜工艺条件下在工具钢表面制备的 Cr-N 涂 层的相组成及晶体取向特征,并采用扫描电镜(SEM) 分析了 Cr-N 涂层的表面和断面形貌特征。

1 实验

实验设备为 JGP450 型直流磁控溅射镀膜机,简 单示意图如图 1 所示。靶材为纯金属 Cr 靶,纯度为 99.95%。衬底材料为 T10 工具钢,衬底尺寸为 d 30 mm×3 mm。衬底经打磨抛光后,表面粗糙度 $R_a \leq 0.3$ μ m。



Fig.1 Schematic illustration of JGP450 type DC reactive magnetron sputtering apparatus

涂层沉积总压控制在 0.5 Pa, 靶材与基片距离为 70 mm。磁控溅射镀膜机先抽到 7.0×10⁻⁴ Pa, 然后充 入工作气体 Ar。当 Ar 气压达到 0.2 Pa 时开始靶材预 溅射以清除靶材表面存在的化合物,时间为 10 min。 为了增加涂层附着性能, 溅射 100 nm 厚的 Cr 夹层, 靶功率为 13 W。然后以 1 cm³/min 的速度逐渐加入 N_2 , 至 N_2 达到所要求的流量。涂层沉积厚度为 2~4 μ m。

元素成分分析采用 PHI-5400 型多功能 X 射线光 电子能谱(XPS)检测, AlK_a(1 486.84 eV)激发和大面积 XL 透镜模式。为减少样品表面吸附污染对真实结果 的影响,用仪器自带的 AG21 氩离子枪对样品表面刻 蚀 5 min,以进行表面清洁。分析室真空度为 5.0×10^{-8} Pa,X 光能量为 12 kV,20 mA。涂层相分析采用 Rigaku Dmax-3C 衍射仪,衍射仪由石墨单色器滤波,CuK_a 辐射,在管电压 40 kV 管电流 30 mA 的条件下测定, 掠入射角 θ 为 2°, 2 θ 扫描,扫描范围 2 θ 为 30°~85°。 表面形貌分析采用 XT30 型 ESEM-TMP 环境扫描电 镜。

2 结果与分析

2.1 XPS 表面分析

CrN 涂层的表面分析如图 2 和图 3 所示,其中图 2 所示为氮化铬涂层表面 XPS 全扫描谱,图 3 所示为 涂层中 N1s 和 Cr2p 的窄扫描结合能拟合谱,采用 Lorentzian-Gaussian 函数拟合,背景减除方法采用 Shirley 函数,并计算使得 chi-square 值最小。图中气 体 N₂ 含量根据下式计算^[11]:

$$\varphi(N_2) = \frac{f(N_2)}{f(N_2) + f(Ar)} \times 100\%$$

式中
$$f(N_2)$$
和 $f(Ar)$ 分别表示 N_2 和 Ar 气体流速。





Fig.2 Survey scanning patterns of CrN coatings at different substrate temperatures: P=180 W, $\varphi(N_2)=33.3\%$, $V_b=-100$ V

由图 2 可知,在无溅射清洗的全元素扫描谱存在 明显的 C1s 和 O1s 元素峰,但在刻蚀 20 min 以后 C1s 峰消失,而 O1s 峰仍然存在,但 O 含量已从表面的



图 3 Cr2p 和 N1s 高斯曲线拟合谱

Fig.3 Fitting spectrum of Cr2p and N1s: P=180 W, $\varphi(N_2)=33.3\%$, $V_b=-100$ V, t=250 °C

32%~40%降低到 4%~5%。研究表明, Cr-N 涂层沉积 过程中由于真空室内还残留部分氧分压,所沉积的涂 层中会出现点阵氧,其含量不超过 5%。由图 3(a)可知, 涂层中 N1s 3 个结合能峰位值分别为 400.29、398.02 和 396.82 eV,所属化合物依次为 Cr(O, N)_x、Cr₂N 和 CrN。根据文献资料,N 在密排六方结构中的结合能 为 397.75 eV^[12],在面心立方结构中的结合能为 397.20 和 396.75 eV^[12-13],在 Cr(O, N),中的结合能为 400.02 eV^[13],结合能漂移了 0.1~0.3 eV,但仍在±0.3 eV 允 许的范围内。由图 3(b)可知, Cr2p_{3/2}结合能峰位值依 次分别为 576.54、575.46 和 574.40 eV, 所属化合物依 次为 Cr₂O₃(结合能为 576.6 eV), Cr(O, N)_x(结合能为 575.3 eV)和 Cr2N^[12-14]。结果表明,在室温条件下 CrN 涂层的表面形成一层污染氧化层,原因是制备的样品 在存放一段时间后,表面吸附的氧所致。这层污染氧 化层内含有复杂的 Cr₂O₃ 和 Cr(O, N)_x 结构, 这与 MILOŠEV 等^[13]的研究结果一致。与热氧化相区别的 是,在污染氧化层中存在氮离子,因此还有少量的氮 化铬存在。

2.2 XRD 分析

Cr-N 涂层的相成分以及结构变化分析衍射谱如 图 4~6 所示,其中图 4 为不同 N₂含量条件下沉积 Cr-N 涂层的 X 射线衍射谱,图 5 所示为不同温度条件下沉 积 Cr-N 涂层的 X 射线衍射谱,图 6 所示为不同偏压 条件下沉积 Cr-N 涂层的衍射谱。其中表 2 中半高宽 (FWHM)角度值为 2*θ* 值。



图 4 不同 N_2 含量条件下沉积的 Cr-N 涂层的 X 射线衍射谱 Fig.4 XRD patterns of Cr-N coatings deposited at different N_2 contents: P=190 W, t=25 °C, $V_b=-100$ V



图 5 不同温度条件下沉积的 Cr-N 涂层 X 射线衍射谱 Fig.5 XRD patterns of Cr-N coatings deposited at different substrate temperatures: P=180 W, $\varphi(N_2)=33.3\%$, $V_b=-100$ V

由图 4 可知,存金属 Cr 涂层表现为 α -Cr(110)和 α -Cr(200)取向; N₂含量从 40%增加到 71%,XRD 衍 射峰由 β -Cr₂N(111)和(300)逐渐变化为 CrN(111)和 (220)。当反应气体 N₂含量为 20%时,衍射谱表现为 类似于馒头状的 CrN(200)衍射峰,而 DJOUADI 等的 研究表明,当 N_2 含量很少时涂层中同样出现了 CrN 相,只是衍射峰为 CrN(111)^[14]。CrN(200)衍射峰的峰 位处在 Cr(110)和 Cr₂N(111)之间,并且半高宽宽化。 因此,(200)衍射峰实际上是 Cr(110)和 Cr₂N(111)的重 叠峰,并且涂层中含有大量的微晶。结果表明常温下 随着反应气体中 N_2 含量的增加,Cr-N 涂层相结构逐 渐由 Cr+Cr₂N 转变为 CrN 相。

由图 5 可知,温度分别为 50、100、150、200 和 250 ℃条件下沉积 Cr-N 涂层相组成是 β -Cr₂N 和 CrN, 温度升高衍射峰位无变化。但在温度增加以后, β -Cr₂N(111)、(300)衍射峰以及 CrN(111)的衍射强度增 加,而 β -Cr₂N(002)和(112)衍射峰的衍射强度基本无变 化。同时 β -Cr₂N(002)和(112)以及 CrN(111)衍射峰的 半高宽(FWHM)减小。



图 6 不同偏压(V_b)条件下沉积 Cr-N 涂层的 X 射线衍射谱 **Fig.6** XRD patterns of Cr-N coatings deposited at different bias voltages (θ -2 θ continuous scan): *P*=390 W, φ (N₂)=40%, *t*=200 °C

图 6 表明偏压在-70 V 和-90 V 时, Cr-N 涂层中 β-Cr₂N 相无取向特征,当偏压增加到-110 V 和-130 V 时,β-Cr₂N 相的(110)和(300)衍射峰的强度迅速增加, 相结构为明显的(111)和(300)取向生长,同时(110)和 (300)衍射峰半高宽(FWHM)随着衍射峰强度的增加而 减小。由此可知,偏压对涂层相的晶体取向有重要的 影响。

2.3 SEM 分析

图 7 所示为在基底温度为 200 ℃下沉积的 Cr、 Cr₂N 和 CrN 涂层断面的 SEM 形貌。由图 7 可知,溅 射沉积的 Cr-N 涂层以接近垂直于衬底的柱状生长, 大的柱状晶晶间夹有细小的纤维状晶粒。纯金属 Cr 涂层的晶间空隙最多, CrN 最为密集。说明在相同的 工艺条件下,随着涂层中 N 含量的增加,涂层的致密 度也在增加。



图7 Cr-N 涂层断面形貌

Fig.7 SEM morphologies of cross sections of Cr-N coatings: $P=180 \text{ W}, V_b=-100 \text{ V}, t=200 ^{\circ}\text{C}$

3 讨论

根据 XRD 分析 Cr-N 涂层存在相结构组成, 沉积 工艺参数为 P=180 W、 $\varphi(N_2)=33.3\%$ 、 $V_b=-100$ V 条件

下,涂层相成分为 β -Cr₂N+CrN。一些研究认为,随着 N₂流量的增加, Cr-N 涂层相成分变化依次为 a-Cr+ β-Cr₂N、β-Cr₂N、β-Cr₂N+CrN和CrN^[15-16],相成分变 化如图 8 所示。但事实上,在磁控溅射工艺中入射离 子以近乎垂直的方向轰击到阴极靶上,溅射原子流遵 循余弦定律^[17],溅射原子的能量分布遵守 Maxwellian 分布函数,到达衬底的溅射原子的能量与密度是不均 衡的^[18],少量能量较大的离子会轰击出原子团,这些 原子团直接沉积在基底表面,因此高 N 的 Cr-N 涂层 存在 Cr 金属原子团。多相合金表面表面能变化较大, 在沉积氮化物涂层过程中表面吸附系数波动也较大。 NiAs 结构 β -Cr₂N 和 NaCl 结构 CrN 均为间隙相结构, 在 Cr-N 涂层中间隙原子 N 可以在一定范围内变化。 当吸附到表面的 N 原子很少时, N 原子固溶在 bcc 结 构的 Cr 间隙中, 形成缺位固溶体。实际上溅射原子在 基底表面的分布是不均匀的,因此低 N 的 Cr-N 涂层 中在某些区域也会形成 CrN 相,所出现的 CrN 相取向 特征与工艺参数有关。



图8 Cr-N二元系平衡相图^[19]

Fig.8 Phase diagram of Cr-N system

偏压增加也即意味着轰击薄膜表面的离子能和离子流的增加,同时进一步促进了吸附到表面的气相原子的结合与解吸,并在压应力作用下促进涂层的取向生长^[20],因此衬底偏压对 Cr-N 涂层的取向特征和相结构具有重要影响。造成涂层这种取向生长的因素主要有:1)同压应力在涂层中深度变化有关^[21];2)表面能的最小化是取向生长的驱动力之一^[22];3) 机械应

力也是影响涂层取向生长的另一种特性^[23]; 4) 低角掠 射使得表面层的晶体取向突出^[18]。

根据 Thornton 的涂层区域结构模型^[24], 沉积温度 为 50~250 ℃时(t/t_m <0.3, 其中 t 为衬底温度, t_m 为涂 层材料熔点=, CrN 涂层结构为 Z1 锥状晶区。这说 明基底温度在 t/t_m <0.1 时,吸附原子的徙动能很小, 最初的形核趋向于在涂层表面易于捕获原子的方向, 晶体组织生长受晶间阴影的影响,因此少部分原子来 不及扩散迁移就在吸附点形核,形成大的锥状晶间隙 许多细小的纤维状晶粒。而在基底温度升高到 250 ℃ (0.1< t/t_m <0.3)时,表面吸附原子的徙动能增大,吸附 原子的迁移率增加,最初吸附的原子迅速向平衡位置 自扩散,最终被较大的晶粒捕获,形成锥状结构(如图 7 所示),同时衍射峰强度增加,半高宽减小(如图 5 所示)。

4 结论

常温下 Cr-N 涂层被存放一段时间后,在表面形 成一层污染氧化层。当 N₂含量为 33.3%时, Cr-N 涂 层的相成分主要为 β-Cr₂N+CrN 相;衬底温度升高, 衍射峰强度增强,衍射峰半高宽减小。反应气体中 N₂ 含量增加, Cr-N 涂层的相结构逐渐由 Cr 转变为 CrN。 当偏压增加到–130 V 时,CrN 涂层中 β-Cr₂N 相结构 逐渐转变为(110)和(300)取向结构。CrN 涂层表面形貌 为锥状结构。

REFERENCES

- KAWANA A, ICHIMURA H, IWATA Y, ONO S. Development of PVD ceramic coatings for valve seats[J]. Surf Coat Technol, 1996, 86/87: 212–217.
- [2] GAUTIER C, MOUSSAOUI H, ELSTNER F, MACHET J. Comparative study of mechanical and structural properties of CrN films deposited by d.c. magnetron sputtering and vacuum arc evaporation[J]. Surf Coat Technol, 1996, 86/87: 254–262.
- [3] HERR W, MATTHES B, BROSZEIT E, MEYER M SUCHENTRUNK R. Influence of substrate material and deposition parameters on the structure, residual stresses hardness and adhesion of sputtered Cr_xN_y hard coatings[J]. Surf Coat Technol, 1993, 57(1/3): 428–433.
- FRIEDRICH C, BERG G, BROSZEIT E, RICK F, HOLLAND J.
 PVD Cr_xN coatings for tribological application on piston rings[J].
 Surf Coat Technol, 1997, 97(1/3): 661–668.
- [5] PANJAN P, CVAHTE P, ČEKADA M, NAVINSEK B,

URANKAR I. PVD CrN coating for protection of extrusion dies[J]. Vacuum, 2001, 61: 241–244.

- [6] HONES P, SANJINÉS R, LÉVY F. Characterization of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard coatings[J]. Surf Coat Technol, 1997, 94/95: 398–402.
- [7] REBHOLZ C, ZIEGELE H, LEYLAND A, MATTHEWS A. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering[J]. Surf Coat Technol, 1999, 115: 222–229.
- [8] BERTRAND G, MAHDJOUB H, MEUNIER C. A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings[J]. Surf Coat Technol, 2000, 126(2/3): 199–209.
- [9] CREUS J, IDRISSI H, MAZILLE H, SANCHETTE F, JACQUOT P. Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer[J]. Surf Coat Technol, 1998, 107(2/3): 183–190.
- [10] NAVINŠEK B, PANJAN P, MILOŠEV I. Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperature[J]. Surf Coat Technol, 1997, 97(1/3): 182–191.
- [11] VANCOPPENOLLE V, JOUAN P Y, WAUTELET M, DAUCHOT J P, HECQ M. Glow discharged mass spectrometry study of the deposition of TiO₂ thin films by direct current reactive magnetron sputtering of a Ti target[J]. J Vac Sci Technol A, 1999, 17(6): 3317–3321.
- [12] SANJINÉS R, HONES P, LÉVY F. Hexagonal nitride coatings: Electron and mechanical properties of V₂N, Cr₂N and δ -MoN[J]. Thin Solid Films, 1998, 332(1/2): 225–229.
- [13] MILOŠEV I, STREHBLOW H H, NAVINŠEK B. Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation[J]. Thin Solid Films, 1997, 303(1/2): 246–254.
- [14] DJOUADI M A, NOUVEAU C, BEER P, LAMBERTIN M. Cr_xN_y hard coatings deposited with PVD method on tools for wood machining[J]. Surf Coat Technol, 2000, 133/134: 478–483.

- [15] HURKMANS T, LEWIS D B, BROOKS J S, MÜNZ W D. Chromium nitride coatings grown by unbalanced magnetron (UBM) and combined arc/unbalanced magnetron (ABSTM) deposition techniques[J]. Surf Coat Technol, 1996, 86/87: 192–199.
- [16] ZHAO Z B, REK Z U, YALISOVE S M, BILELLO J C. Nanostructured chromium nitride films with a valley of residual stress[J]. Thin Solid Films, 2005, 472(1/2): 96–104.
- [17] 曲敬信, 汪泓宏. 表面工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 364-366.
 QU Jing-xin, WANG Hong-hong. Surface engineering manual
- [18] SERIKOV V, NANBU K. Monte Carlo numerical analysis of target erosion and film growth in a three-dimensional sputtering chamber[J]. J Vac Sci Technol A, 1996, 14(6): 3108–3123.

book[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 364-366.

- [19] REBHOLZ C, ZIEGELE H, LEYLAND A, MATTHEWS A. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering[J]. Surf Coat Technol, 1999, 115(2/3): 222–229.
- [20] OECHSNER H. Process controlled micro-structural and binding properties of hard physical vapor deposition films[J]. J Vac Sci Technol A, 1998, 16(3): 1956–1962.
- [21] NAM K H, JUNG M J, HAN J G. A study on the high rate deposition of CrN_x films with controlled microstructure by magnetron sputtering[J]. Surf Coat Technol, 2000, 131(1/3): 222–227.
- [22] SUNDGREN J E. Structure and properties of TiN coatings[J]. Thin Solid Films, 1985, 128(1/2): 21–44.
- [23] PELLEG J, ZEVIN L Z, LUNGO S, CROITORU N. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates[J]. Thin Solid Films, 1991, 197(1/2): 117–128.
- [24] JOHN A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings[J]. J Vac Sci Technol A, 1974, 11(4): 666–670.

(编辑 陈爱华)