

文章编号: 1004-0609(2005)10-1520-06

轰击能量对离子束辅助磁控溅射沉积 Cr-N 薄膜 断裂韧性的影响^①

田林海^{1, 2}, 宗瑞磊¹, 朱晓东¹, 唐 宾², 何家文¹

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;

2. 太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

摘 要: 应用低能离子束辅助磁控溅射技术(IBAMS)沉积 Cr-N 薄膜, 用场发射扫描电镜(FESEM)、原子力显微镜(AFM)和 X 射线衍射表征薄膜的组织结构, 讨论了轰击能量对 Cr-N 薄膜组织、晶粒度以及硬度和断裂韧性的影响。结果表明: 随离子束辅助轰击能量的升高, Cr-N 薄膜由粗大的柱状晶变为细小的晶粒, 当轰击能量达到 1 200 V 时, 薄膜呈现等轴晶结构, 薄膜致密度增加。FESEM 得到的表面颗粒尺寸和 AFM 得到的粗糙度随轰击能量升高呈现相同的变化趋势, 这些表面大颗粒是由许多小的亚晶块聚集而成。进一步用 X 射线衍射谱形分析表明: 随轰击能量从 0 V 升高到 800 V 时, 亚晶块的尺寸逐渐减小; 到 800 V 时, 晶块尺寸约为 9 nm, 但当能量升到 1 200 V 时, 晶块尺寸反而增大, 这是由离子束辅助轰击导致的两种不同机制而引起的, 一种是离子轰击导致的喷丸碎化作用, 而另一种为热效应引起的晶粒长大; 当轰击能量从 0 V 增加 800 V 时, 薄膜的硬度和断裂韧性都显著提高, 与晶粒度的减小有关; 而到 1 200 V 时, 晶粒度较未辅助略大, 但却具有很高的硬度以及较高的断裂韧性, 说明硬度和断裂韧性的提高还与离子束轰击导致薄膜的致密化增加有关。

关键词: 离子轰击; 晶粒度; 硬度; 断裂韧性

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

Effect of ion bombardment on fracture toughness of Cr-N coatings deposited by ion beam assisted magnetron sputtering

TIAN Lin-hai^{1, 2}, ZONG Rui-lei¹, ZHU Xiao-dong¹, TANG Bin², HE Jia-wen¹

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behaviour of Materials,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Research Institute of Surface Engineering,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Cr-N films were deposited by low energy ion assisted magnetron sputtering (IBAMS). The microstructure was characterized by FESEM, AFM and XRD analysis. The effects of ion bombardment energy on microstructure, grain size, hardness and fracture toughness of Cr-N films were studied. The results show that, with the increase of ion energy, the Cr-N film changes from large columnar structure to fine dense grains. When the assisted ion energy reaches 1 200 V, the structure changes to equiaxial and the film density increases. The aggregation observed by FESEM and roughness by AFM change with the bombarding ion energy increasing in similar trend. However, the aggregate particles compose of many small subgrains, which are analyzed by X-ray diffractometry. The subgrain size decreases when the bombarding ion energy increases from 0 to 800 V and reaches about 9 nm at 800 V. However, it increases again at 1 200 V. The results suggest that two different mechanisms take place during ion bombardment. One is peening effect which results in grain refining and the other is thermal effect leading to grain

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371060)

收稿日期: 2005-03-28; 修订日期: 2005-06-20

作者简介: 田林海(1969-), 男, 博士研究生

通讯作者: 朱晓东, 副教授; 电话: 029-82668696; E-mail: xdzhz@mail.xjtu.edu.cn

growth. Both the hardness and fracture toughness increase with the energy increasing from 0 to 800 V, which could relate to the decrease of grain size. The grain size at energy of 1 200 V closes to that of 0 V, but the hardness and fracture toughness is higher than that of 0 V. It suggests that the improvement of hardness and fracture toughness relates to the densification of the film deposited by ion bombardment.

Key words: ion bombardment; grain size; hardness; fracture toughness

磨损理论以硬度作为衡量材料抗磨能力的主要指标, 但某些陶瓷材料的抗磨能力并不高, 其原因和低脆断抗力有关, 当微突体的破坏以脆断为主时, 增加硬度未必提高其抗磨性。事实上, 大多陶瓷材料都是以增韧作为提高其可靠性和抗磨能力的关键因素^[1]。

以往对抗磨涂层的研究也着重于提高硬度, 如氮化物、碳化物等。但在应用中也发现硬度高且很脆的膜反而不如硬度低的高强韧性膜, 特别是当载荷具有冲击作用时, 韧性的提高比硬度的提高更重要。现行的薄膜技术中有很多着眼于强韧化, 如陶瓷与金属的复合膜^[2]、多层膜^[3]以及纳米结构薄膜^[4]等。

对于薄膜材料, 特别是硬质薄膜材料由于受到厚度的限制, 其断裂韧性评定不能按常规方法进行。到目前为止, 评定金属氮化物硬质薄膜断裂韧性的主要方法有 MEMS 法、弯曲法和压痕法等, MEMS 法是通过微细加工的方法将镀层本身做成一个适于断裂韧性测试的器件, 通过各种微探针或电磁力的方法使预制裂纹扩展以测量镀层的断裂韧性^[5], 但需要特定的仪器设备, 在实际应用中很难实现。弯曲法则是在预先制备裂纹的基体上沉积氮化物薄膜, 然后用三点^[6]或四点弯曲法^[7]测定薄膜的断裂韧性, 但在基体上预制裂纹较困难, 且薄膜可能沉积在裂纹上导致测量结果不准。压痕法基于 Lawn 和 Evans 等于 1980 年前后建立的压痕断裂力学理论^[8], 较多地应用于测量陶瓷脆性材料的断裂韧性^[9], Mehrotra 等^[10]将此方法用于评定硬质薄膜的断裂韧性, 测量方法简单, 但仅适用于相同工艺、基体材料及镀层厚度条件下断裂韧性 K_{IC} 的比较。除此之外, 纳米压入法也被用来测量薄膜的断裂韧性^[11], 但设备昂贵, 对环境要求严格, 实际应用困难。文胜平等研究表明, 多次冲击法得到的镀层在一定条件下的多冲抗力与薄膜韧性相关, 反映薄膜在动态载荷下的韧性与实际工况相符, 但仍处于探索阶段。本研究中薄膜断裂韧性测试采用压痕法, 对沉积在脆性基体上厚度基本相同的薄膜断裂韧性值进行相对比较。

离子束增强沉积 CrN_x 的研究^[12]表明, 低能离

子轰击的薄膜韧性较高, 本研究选择低能离子束辅助磁控溅射沉积 Cr-N 薄膜, 通过改变离子束辅助轰击能量控制薄膜的组织结构, 分析薄膜断裂韧性与组织结构的关系, 研究了离子轰击能量对薄膜断裂韧性的影响。

1 实验

实验采用离子束辅助磁控溅射 (IBAMS) 沉积^[13], 高能源和离子溅射源用于界面制备, 在溅射源沉积 Cr 的同时用高能氮离子轰击, 能量由高到低逐步过渡。然后以磁控溅射源沉积 Cr, 选择 0、400、800 和 1 200 V 不同能量的氮离子轰击合成 Cr-N 薄膜, 并研究了其结构和韧性。选择束流为 80 mA, 磁控溅射源功率密度为 1.8 W/cm², 薄膜沉积速率为 0.7~1 μm/h, 随辅助轰击能量的升高, 沉积速率逐渐降低, 实验用膜厚为 1.7~1.9 μm。

选用基体材料为 GCr15 (HRC62~63, $R_a \leq 0.1 \mu\text{m}$) 和 Si 片, Si 片主要用于 X 射线衍射结构分析、扫描电镜断口与表面形貌观测以及断裂韧性测试, 对 GCr15 基体作复合硬度测试。

用场发射扫描电镜和原子力显微镜观测断口和表面形貌。用 X 射线衍射仪进行相结构和谱形分析, Cu 靶辐射, 管压为 35 kV, 管流为 40 mA。对 CrN (200) 衍射峰进行单独扫描然后作 K_{α_1} 、 K_{α_2} 双线分离, 去除仪器引起的宽化后得到半高宽和积分宽, 用 Voigt 函数单峰分析法计算晶粒度和晶格畸变, 具体方法见文献[14]。

用 MH-5 型显微硬度计测定 GCr15 基体和膜基复合硬度, 由下式计算薄膜的本征硬度^[15]。

$$H_f = H_s + (H_c - H_s) / [2Ct/h - (Ct/h)^2]$$

式中 H_f 为薄膜的本征硬度; H_c 为膜基复合硬度; H_s 为基体硬度; t 为膜厚; h 为压痕深度; C 为常数 (对硬膜软基体取 $C = 0.0728$)。

用显微硬度计, 以维氏压头测定 Si 片上薄膜的断裂韧性 K_{IC} , 载荷为 3 N, 保载时间 10 s。断裂韧性值 K_{IC} 的计算式为^[10]

$$K_{IC} = 0.129(H\sqrt{a}/\Phi)(E\Phi H)^{0.4}(L/a)^{-3/2}$$

式中 H 为薄膜硬度, MPa; E 为薄膜弹性模量, GPa; a 为压痕对角线半长, μm ; Φ 为限制因子, 取值为 3; L 为压痕裂纹长, μm 。

2 结果与分析

2.1 IBAMS Cr-N 的表面与断口形貌

图 1 所示为不同能量 IBAMS 沉积 Cr-N 薄膜的场发射扫描电镜的断口形貌。从图 1 可看出, 无辅助和辅助能量为 400 V 的薄膜主要为柱状晶; 当辅助能量升高到 800 V 时, 薄膜的致密度也随之增加, 但看不出柱状晶的痕迹; 当辅助能量为 1 200 V 时, 薄膜呈现等轴晶结构。

图 2 所示为不同能量离子束辅助磁控溅射技术沉积的 Cr-N 薄膜的表面形貌场发射扫描电镜照片。从图 2 中可以看出, 无辅助轰击的 Cr-N 薄膜颗粒最小, 当轰击能量增大到 800 V 时, 表面颗粒尺寸也随之增加, 而当轰击能量达到 1 200 V 时, 表面颗粒度大小又略有降低。可以清晰地看出, 这些大颗粒中包含许多小颗粒。

图 3 所示为从 AFM 表面形貌得到的 IBAMS Cr-N 薄膜的表面粗糙度与辅助轰击能量的关系。从图 3 中可看出, 无辅助轰击时, 粗糙度最小; 随离子轰击能量的升高, 粗糙度也随之增加; 到 800 V 时, 粗糙度达到最大, 然后逐渐下降。随离子轰击能量的变化, 粗糙度变化规律与图 2 的颗粒度变化规律一致。

2.2 X 射线衍射结构与晶粒度计算

图 4 所示为 IBAMS Cr-N 薄膜 X 射线衍射谱。从图 1 中可看出, 随离子辅助轰击能量的升高, 薄膜的衍射峰强度逐渐降低, 衍射峰逐渐变宽, CrN (111) 晶面的衍射峰逐渐减弱, CrN (200) 与 CrN (111) 衍射峰的强度比逐渐增加。

应用 Voigt 函数单峰分析法计算得到 CrN (200) 晶粒度大小与微观畸变值的结果列于表 1。

从表 1 可看出, IBAMS 制备的 Cr-N 薄膜的微晶晶粒度均在纳米尺度范围内, 随离子轰击能量升高, 晶粒度先减小, 到 800 V 时晶粒度达到最小为 (8.8 nm), 然后变大, 晶格畸变量则逐渐增加。

2.3 硬度和断裂韧性

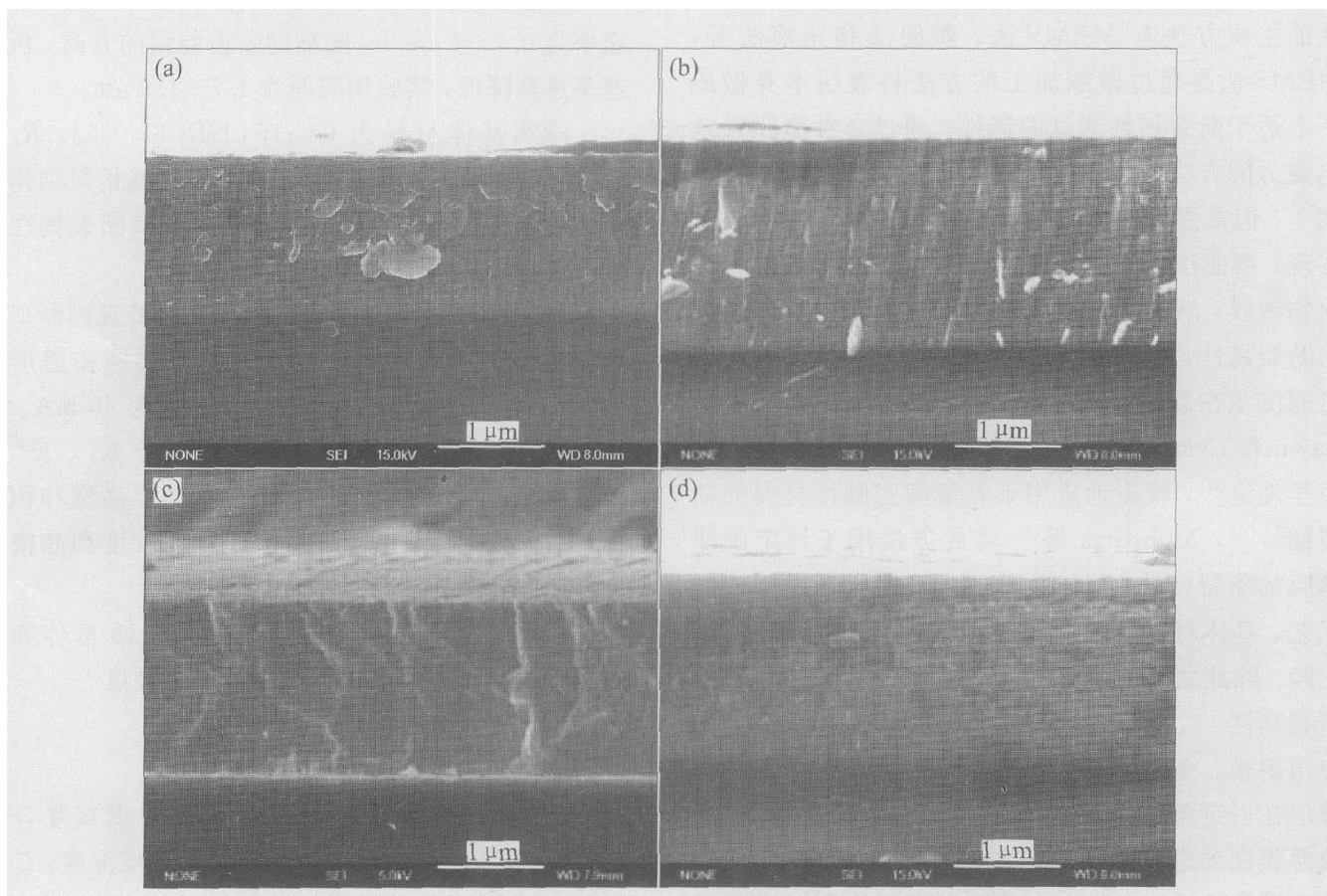


图 1 IBAMS 沉积 Cr-N 薄膜的断口形貌的 FESEM 照片

Fig. 1 FESEM images of cross-section for Cr-N films deposited by IBAMS

(a) 0 V; (b) -400 V; (c) -800 V; (d) -1 200 V

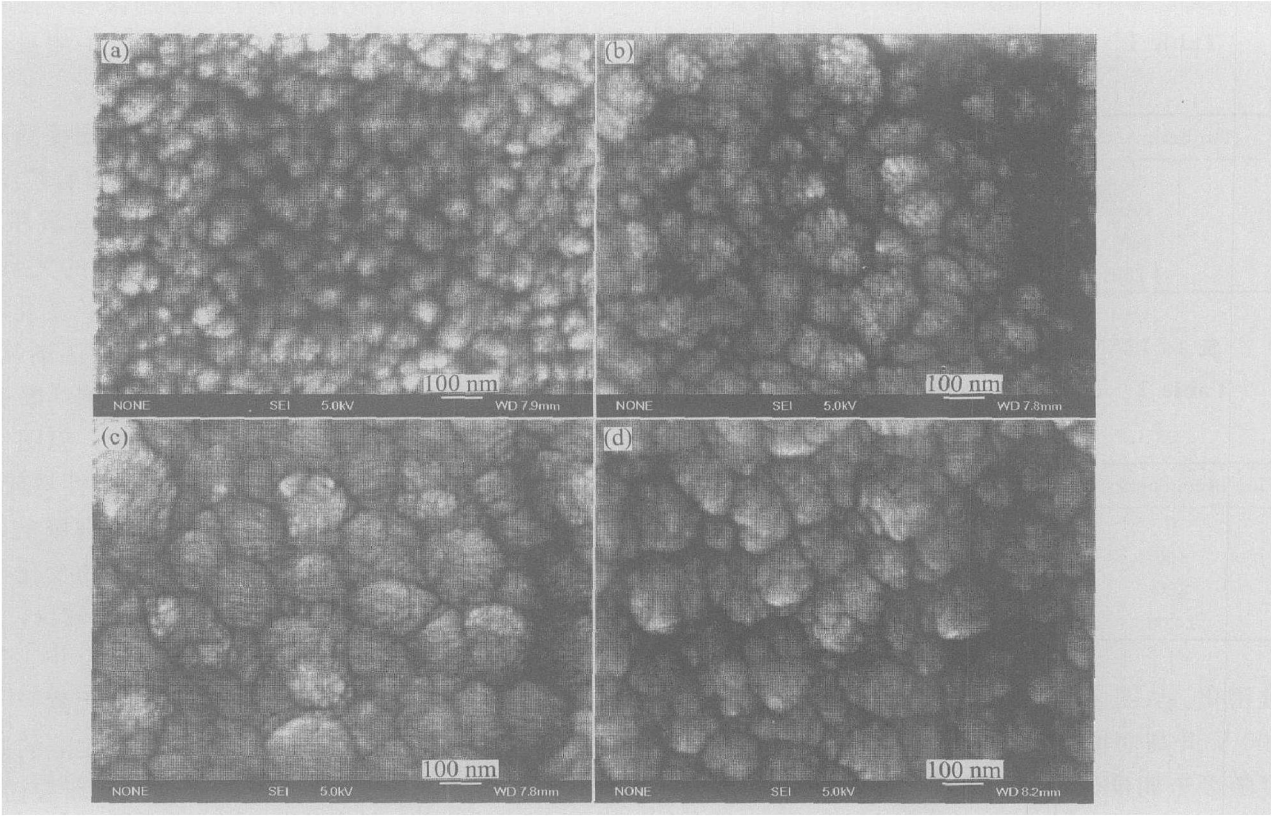


图 2 IBAMS 沉积 Cr-N 薄膜表面形貌的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images of surface for Cr-N films deposited by IBAMS
(a) 0 V; (b) -400 V; (c) -800 V; (d) -1 200 V

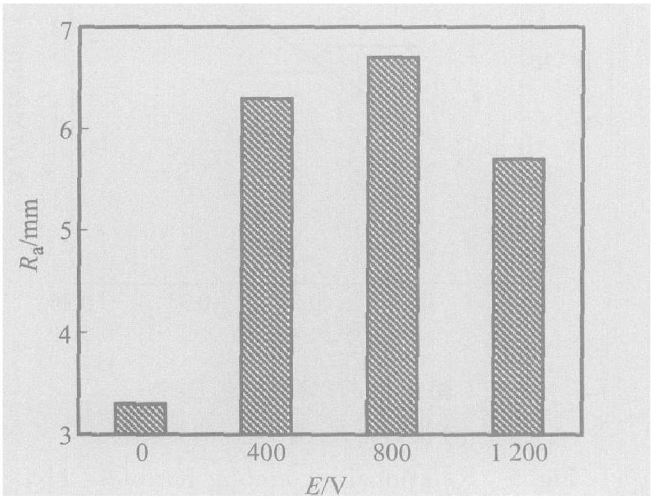


图 3 IBAMS Cr-N 膜的表面粗糙度与离子辅助轰击能量的关系

Fig. 3 Relationsip of surface roughness of Cr-N films deposited by IBAMS and ion bombardment energy

表 2 所列为不同辅助轰击能量 IBAMS Cr-N 薄膜的硬度和断裂韧性。从表 2 中可看出, 无辅助轰击时, CrN 薄膜的硬度最低, 断裂韧性也很低; 随轰击能量升高, 硬度值逐渐增加, 但 1 200 V 硬度的增加较 800 V 的不明显。而断裂韧性 K_{IC} 随轰击能量升高到 800 V 时达到最大, 在 2.94 N 载荷

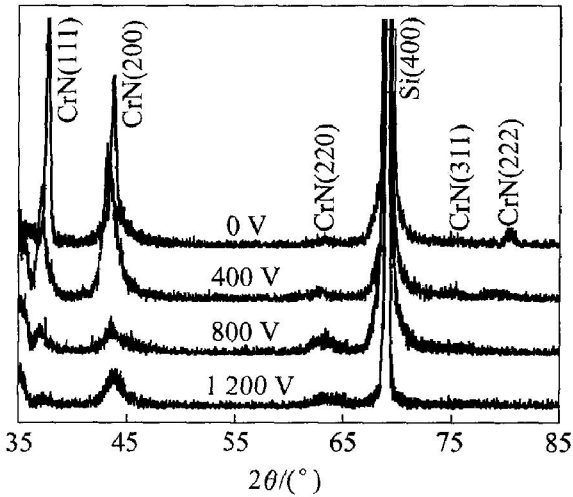


图 4 IBAMS 沉积 Cr-N 薄膜 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of Cr-N films deposited by IBAMS

下未产生裂纹, 进一步增加轰击能量到 1 200 V 时, 断裂韧性有所下降。

3 讨论

从图 1 可看出, 离子轰击抑制了柱状晶的生长, 随能量提高逐渐向等轴晶变化并使 CrN 薄膜

表 1 CrN(200) 晶块粒径(D) 与晶格畸变量(ϵ)

Table 1 Grain size and lattice distortion of CrN(200)

Ion beam energy/V	D/nm	ϵ
0	20.3	0.004
400	17.2	0.012
800	8.8	0.018
1 200	21.5	0.019

表 2 IBAMS 沉积 Cr-N 薄膜的硬度和断裂韧性

Table 2 Hardness and fracture toughness of Cr-N films deposited by IBAMS

Ion beam energy/V	Hardness/GPa	$K_{IC}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$
0	12.90	1.35
400	19.60	2.01
800	29.60	> 4.00
1 200	30.70	2.14

致密化。从图 2 中可看出, 颗粒度随轰击能量从 0~800 V 升高而增大, 到 1 200 V 略有下降, 表面粗糙度随轰击能量变化和颗粒度变化的趋势一致, 此结果与 Tay 等^[16]的结果类似, 但 X 射线衍射所得的亚晶大小与 SEM 表观结果不同。由表 1 可看出, 晶粒度随离子束辅助轰击能量的增加先减小, 到 800 V 时约为 9 nm, 然后又增大。图 2 中轰击能量为 800 V 时的表面颗粒度较大, 而应用 X 射线分析计算得到的粒径最小。这一事实也证实图 2 中表观大颗粒是由许多亚晶组成。

大多数研究者分析轰击对膜层组织结构的作用时强调离子作为颗粒进行轰击类比于喷丸^[17], 即对沉积晶粒有碎化作用。虽然离子质量和加速度均有限, 但轰击在薄膜沉积过程中进行, 提高轰击能量不仅可以有效地细化组织, 而且可以使膜层致密化。早期物理气相沉积如蒸镀时不加偏压, 沉积层的晶粒形状和大小主要由沉积温度控制, 在很大范围内出现柱状晶结构。当加偏压成为离子镀后, 柱状晶得到抑制, 膜层结构以等轴晶为主^[18]。进一步控制偏压或离子束辅助轰击能量及其它参数尚可减小等轴晶达到亚微米及纳米尺度, 这也是随技术发展膜层性能改善的一个重要方面。与喷丸不同的是离子轰击还具有显著的热效应^[19], 但是在一般离子镀时偏压引起的轰击能量较弱, 因而热效应不像碎化作用那样得到重视。高能离子注入可看成局部加热和淬火冷却, 低能离子在成膜过程中进行轰击也可以使成膜质点加热并改变其结晶形貌。

随离子轰击能量增加, 一方面喷丸作用使亚晶尺度减小, 晶格畸变增加, 表面粗糙度增加。另一

方面轰击的热效应增强了亚晶的聚合, 晶粒的长大也使表面粗糙度降低。本研究中轰击能量变化反映了上述两种作用的消长关系。

根据 Hall-Petch 关系, 材料的硬度随晶粒度的减小而提高, 材料的断裂韧性 K_{IC} 与晶粒度 D 也存在类似关系^[20]。图 5 所示为 IBAMS 沉积 Cr-N 硬度 H_f 和断裂韧性与 K_{IC} 与晶粒度 D 的关系。从图 5 中可看出, 当轰击能量从 0 到 800 V 变化时, 随晶粒度减小, 薄膜的硬度和断裂韧性逐渐增加, 800 V 时的晶粒度最小, 薄膜的硬度较高, 断裂韧性也最大, 符合经典的 Hall-Petch 关系, 但图中晶粒度较大的 1 200 V 时膜的硬度和断裂韧性均较高, 实验点与直线有较大的偏离, 说明 Cr-N 薄膜的硬度和断裂韧性随离子束辅助轰击能量增加的变化与晶粒度有关。离子辅助轰击导致薄膜内缺陷较少, 薄膜致密度增加, 是薄膜硬度提高的重要原因^[21]。气孔和材料相对密度是影响陶瓷材料的重要因素^[20], 对于硬质薄膜而言, 薄膜致密度的增加和缺陷的减少同样也有利于抑制裂纹萌生和扩展, 提高断裂韧性。

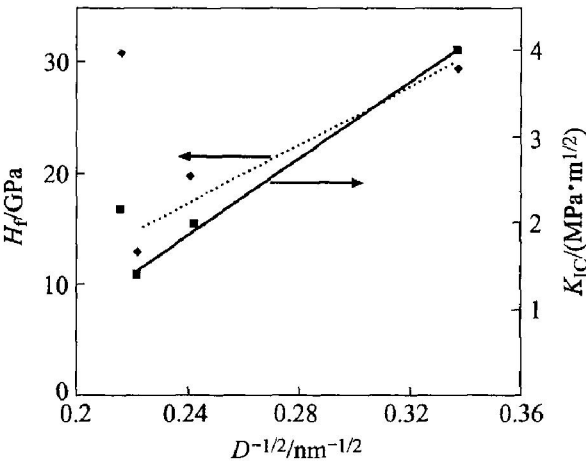


图 5 Cr-N 薄膜硬度 H_f 和断裂韧性 K_{IC} 与 $D^{-1/2}$ 的关系

Fig. 5 Relationships among hardness H_f , fracture toughness K_{IC} and $D^{-1/2}$ of Cr-N films

4 结论

- 1) IBAMS 沉积 Cr-N 膜时, 辅助轰击能量的提高促使薄膜由柱状晶结构向等轴晶转化, 且致密度也随之增加。
- 2) 当辅助轰击能量为 800 V 时, X 射线衍射单峰分析法计算所得 Cr-N 薄膜的晶粒度最小(为 8.8 nm), 而粗糙度却最大, 离子轰击导致的碎化效应使晶粒度减小, 但热效应却促使晶粒聚合, 使粗糙

度增加。

3) 薄膜的硬度与断裂韧性随离子轰击能量的增加而增加, 与晶粒度减小也有关, 但低能离子的轰击是导致薄膜致密度增加的重要原因。

REFERENCES

- [1] 孙 宾. 陶瓷材料的韧性及增韧性的研究[J]. 济南大学学报, 2000, 10(5): 12-14.
SUN Bin. Study on the toughening and the toughness of ceramics[J]. Journal of Jinan University, 2000, 10(5): 12-14.
- [2] Neralla S, Kumar D, Yarmolenko S, et al. Mechanical properties of nanocomposite metal-ceramic thin films[J]. Composites: Part B, 2004, 35(2): 157-162.
- [3] Berger M, Wiklund U, Eriksson M, et al. The multi-layer effect in abrasion: optimising the combination of hard and tough phases[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119: 1138-1144.
- [4] Malshe A P, Jiang W P, Dhamdhare A R. Nanostructured coatings for machining and wear-resistant applications[J]. JOM, 2002, 54(9): 28-32.
- [5] Kamiya S, Kimura H, Saka M, et al. A new method for measurement of the toughness of brittle thin films[J]. Thin Solid Films, 2001, 389(1-2): 180-186.
- [6] Emmanuelle H, André R, Michel I, et al. Mechanical properties of W and W(C) thin films: Young's modulus, fracture toughness and adhesion[J]. Thin Solid Films, 1998, 332(1-2): 195-201.
- [7] Wiklund U, Bromark M, Larsson M, et al. Cracking resistance of thin hard coatings estimated by four-point bending[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 91(1-2): 57-63.
- [8] Lawn B R, Evans A G, Marshall D B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1980, 63(9-10): 574-581.
- [9] 刘伯威, 樊 毅, 张金生, 等. MoSi₂ 复合材料断裂韧性的测量及评价[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 810-814.
LIU Bo-wei, FAN Yi, ZHANG Jin-sheng, et al. Measurement and evaluation of fracture toughness of molybdenum disilicide matrix composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 810-814.
- [10] Mehrotra P K, Quinto D T. Technique for evaluating mechanical properties of hard coatings[J]. J Vac Sci Technol, 1985, A3(6): 2401-2405.
- [11] Harding D S, Oliver W C, Pharr G M. Cracking during nanoindentation and its use in the measurement of fracture toughness[J]. Materials Research Society Symposium-Proceedings, 1995, 356: 663-668.
- [12] 唐 宾, 朱晓东, 胡奈赛, 等. 离子束增强沉积制备 CrN_x 薄膜[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 69-72.
TANG Bin, ZHU Xiao-dong, HU Nai-sai, et al. Fabrication of CrN_x films by ion beam technique[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 69-72.
- [13] 黄 鹤, 王学刚, 朱晓东, 等. 离子束辅助磁控溅射沉积 TiN 薄膜的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(3): 205-208.
HUANG He, WANG Xue-gang, ZHU Xiao-dong, et al. Ion-beam assisted magnetron sputtering deposition of titanium nitride films[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31(3): 205-208.
- [14] 范 雄. 金属 X 射线学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
FAN Xiong. Metal X-ray Diffraction[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1989.
- [15] 米彦郁, 胡奈赛, 何家文, 等. 对几种薄膜硬度测试方法的评定[J]. 中国表面工程, 2002(3): 20-23.
MI Yan-yu, HU Nai-sai, HE Jia-wen, et al. Evaluation of hardness measurement methods for thin films[J]. China Surface Engineering, 2002(3): 20-23.
- [16] Tay B K, Shi X, Yang H S, et al. The effect of deposition conditions on the properties of TiN thin films prepared by filtered cathodic vacuum-arc technique[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 111(2-3): 229-233.
- [17] Carter G. Peering in ion-assisted thin film deposition: a generalized model[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1994, 27(5): 1046-1055.
- [18] Messier R, Giri A P, Roy R A. Recised structure zone model for thin film physical structure[J]. J Vac Sci Technol, 1984, A2(2): 500-503.
- [19] Liu J C, LI J, Mayer J W. Temperature effect on ion-irradiation-induced grain growth in Cu thin films[J]. J Appl Phys, 1990, 67(5): 2354-2358.
- [20] 石德珂, 金志浩. 材料力学性能[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1998.
SHI De-ke, JIN Zhi-hao. Mechanical Behavior of Materials[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1998.
- [21] Cocall C M, Hirvonen J K. Effect of ion energy on the mechanical properties of ion beam assisted deposition (IBAD) wear resistant coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 81(1): 118-125.

(编辑 李艳红)