

射频辅助磁控溅射制备梯度 Cr/CrC 膜的性能

黄珂, 刘文军, 谭科, 罗书径

(湖南省产品质量监督检验研究院, 长沙 410083)

摘要: **目的** 改善 CrC 薄膜的制备工艺, 提高薄膜的结合强度。**方法** 采用射频偏压辅助磁控溅射技术, 以 Cr 和石墨为靶材, C_2H_2 为反应气体, 在 M42 高速钢表面制备梯度 Cr/CrC 膜。利用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、Raman 光谱仪分析薄膜的微观形貌、成分组成、键结构, 用纳米压痕仪、洛氏硬度计对薄膜的结合性能进行评价。**结果** 成功制备了表面致密均匀的梯度 Cr/CrC 薄膜, 薄膜中 sp^3 键含量随石墨靶射频功率的增加而呈现先增大后减小的趋势。薄膜的结合强度随射频功率的增大而先增大后减小, 射频功率为 250 W 时, 薄膜中含有最多的 sp^3 键, 并且有最高的硬度, 硬度值为 21 GPa。**结论** 纯 Cr 过渡层能有效吸收薄膜中的内应力, 改善膜/基结合性能, 对 Cr/CrC 薄膜结合强度有明显增强作用。石墨靶的射频功率大小对梯度 Cr/CrC 膜的结构和结合强度有显著影响, 射频功率为 250 W 时, 制备出的薄膜具有最高的硬度和结合强度。

关键词: 射频辅助磁控溅射; 梯度薄膜; 射频功率; 结合性能; 过渡层

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)09-0287-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.034

Performance of Gradient Cr-DLC Film Prepared by RF Enhanced Magnetron Sputtering

HUANG Ke, LIU Wen-jun, TAN Ke, LUO Shu-jing

(Hunan Testing Institute of Product and Commodity Quality Supervision, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: The work aims to increase the bonding strength of the CrC thin films by improving the preparation process of the films. Gradient Cr/CrC films were deposited on M42 high-speed steel by RF enhanced magnetron sputtering with Cr and graphite as targets and C_2H_2 as reaction gas. Microstructure, composition and bond structure of thin film were analyzed by SEM, EDS and Raman spectroscopy. Adhesion strength was evaluated by nano-indenter and Rockwell-C hardness tester. A dense and uniform gradient Cr/CrC film was deposited through the experiment. The bonding strength and the sp^3 content in the films increased first, and then decreased with the increase of RF power of graphite target. When the RF power was 250 W, the film had the highest sp^3 content and the maximum hardness of 21 GPa. The pure Cr transition layer can effectively absorb the internal stress in the film, improve the film/substrate bonding performance, and significantly enhance the bonding strength of the Cr/CrC film. The RF power of graphite target has a significant effect on the structure and bonding strength of gradient Cr/CrC film. The film has the highest hardness and bonding strength when the RF power is 250 W.

KEY WORDS: RF enhanced magnetron sputtering; gradient film; RF power; adhesion property; interlayer

收稿日期: 2019-03-23; 修订日期: 2019-06-23

Received: 2019-03-23; Revised: 2019-06-23

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目 (2016QK059)

Fund: Supported by General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2016QK059)

作者简介: 黄珂 (1989—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为表面改性。

Biography: HUANG Ke (1989—), Male, Master, Engineer, Research focus: surface modification.

通讯作者: 刘文军 (1980—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为铝合金。邮箱: 30496304@qq.com

Corresponding author: LIU Wen-jun (1980—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: aluminum alloy. E-mail: 30496304@qq.com

类金刚石膜 (DLC) 因具有硬度高、耐腐蚀性能好、摩擦系数低、耐磨性高及生物相容性优异等特点,在机械加工、航空航天、生物医学等领域的应用受到了极大关注^[1-3]。在薄膜体系中,膜层具有足够的结合强度是其可实际应用的前提,但是 DLC 膜在制备过程中产生的内应力以及膜基之间的化学性质、物理性质不一致,会影响薄膜与基体的结合强度,降低薄膜的使用性能和寿命。为了改善 DLC 涂层的使用性能,缓解膜/基匹配性差的问题,人们通过在 DLC 膜中引入梯度过渡层的方式降低薄膜的内应力,提高膜/基结合强度,改善薄膜性能。如通过 Ti、Cr、Si、TiC、SiC 梯度层和过渡层等,可以提高 DLC 膜与基体的结合强度,降低 DLC 膜的内应力,增强 DLC 膜的耐高温性能等,有效地改善了 DLC 膜的使用性能^[4-5]。

研究中发现,在 M42 高速钢表面制备的 DLC 薄膜结合强度较差,采用曲率半径 200 μm 的洛氏压头

进行划痕试验时,薄膜发生了严重的剥落现象(图 1)。考虑到 Cr 具有较强的抗氧化性,同时作为过渡层,与钢基体结合较好^[6],为改善 M42 高速钢表面 DLC 薄膜的结合强度,同时满足 M42 高速钢对于高温抗氧化性的需求,拟通过在 DLC 薄膜中引入纯 Cr 过渡层和 CrC 梯度层提高薄膜性能。文中设计了以 M42 钢为基体的 Cr/CrC 梯度 DLC 薄膜,研究了不同偏压与过渡层对薄膜微观结构和结合强度的影响,分析了膜/基的失效机理。此外,为解决磁控溅射过程中气体离子化率低的问题,可引入射频辅助磁控溅射技术,在靶材附近放置射频天线,在沉积过程中射频电源持续通电,使真空室内激起射频辉光放电等离子体,提高沉积效率^[7]。本文通过射频偏压辅助磁控溅射技术,成功在 M42 高速钢表面制备了梯度 Cr-DLC 膜,研究分析了不同射频功率与梯度薄膜结构和性能之间的关系。



图 1 DLC 薄膜的剥落
Fig.1 Peeling of DLC film

1 实验

1.1 实验设计与样品制备

实验采用高纯 Ar、 C_2H_2 、 N_2 , 纯度均为 99.99%。靶材为金属 Cr 靶和石墨靶。基体材料采用 M42 钢片 (12 mm×12 mm×1 mm), 并经过水磨、抛光和丙酮超声波清洗, 烘干。

沉积工艺采用纯 Cr 靶和石墨靶, 其中 Cr 靶连接直流电源, 石墨靶连接射频电源, 基体连接另一射频电源, 靶材离基体距离 60 mm, 实验本底真空为 3×10^{-3} Pa, 分别以 16 mL/min 和 4 mL/min 流速通入 Ar 和 N_2 , 基体射频功率调至 200 W, 以 Ar 离子清洗 15 min。通过调整反应气体流量和射频偏压获得梯度过渡层。首先沉积纯 Cr 层, 以 16 mL/min 流速通入 Ar, 此时腔体气压为 0.5 Pa, 将 Cr 靶直流功率调整至 150 W 并沉积 10 min。之后沉积梯度 CrC 层, 在 Ar 气体流量不变的情况下, 将 Cr 靶的功率调整至 200 W, 随反应的进行, 将石墨靶射频功率线性增加至试验设计的指定值, 通入 C_2H_2 气体并线性增加至 6 mL/min, 腔体气压由 0.5 Pa 升至 1.1 Pa, 沉积时间为 20 min。为探讨射频偏压对薄膜性能的影响, 试验中设计的三组射频功率分别为 150、250、350 W, 并分别记为样品 1、样品 2、样品 3。

1.2 测试方法

采用 TESCAN VEGA 扫描电子显微镜观察薄膜形貌, 并利用其配套的电子能谱 (EDS) 对薄膜进行成分分析。采用 RM200 型 RAMAN 光谱仪对膜层中

的 C 键结构进行分析。采用瑞士 CSM 公司的 MCT+UNHT 纳米压痕仪测量薄膜的硬度, 并进行划痕实验, 对膜层的结合强度进行评估。同时采用 TH320 全洛氏硬度计进行压痕实验, 依据 Rockwell-C 压痕边缘的裂纹扩展及膜层脱落情况对附着性能进行分级 (压力载荷为 150 kg)。

2 结果讨论

2.1 膜层形貌与成分分析

图 2 为薄膜样品表面形貌, 可见制备的膜层都致密均匀, 表面基本无液滴颗粒、麻点、凹坑等缺陷。这是因为采用溅射镀工艺, 靶材溅射出的粒子携带很

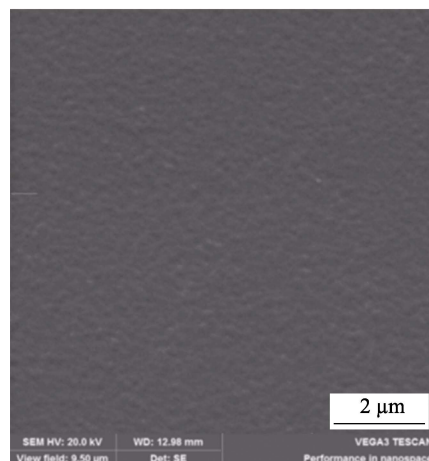


图 2 薄膜表面形貌
Fig.2 Surface morphology of films

高的能量,在腔体内高速运动,因此粒子从靶材溅射到基体的时间变短,这样既减少了粒子在飞行过程中相互碰撞聚集的可能,也减少了粒子在腔体内的冷却时间,避免了聚集的大颗粒在腔体内发生冷却凝固而在表面沉积成大液滴。另外,高能粒子在基体沉积过程中,由于碰撞而产生的撞击能,使薄膜中各元素更加紧密贴合在一起,同时部分高能粒子能穿透表层薄膜填补其中的空隙,使得薄膜的致密度提高。

图 3 为薄膜样品截面形貌,可以看到制备的薄膜截面生长良好,结构致密,界面处未出现分层、开裂及剥离等现象,厚度均匀,约为 $1.5\ \mu\text{m}$ 。另外,从膜层截面中看不到明显的晶状组织特征,这是由于制备的膜层为非晶结构。表面和截面形貌显示,实验中采用射频偏压辅助磁控溅射镀膜技术制备出了质量优异的 DLC 薄膜。

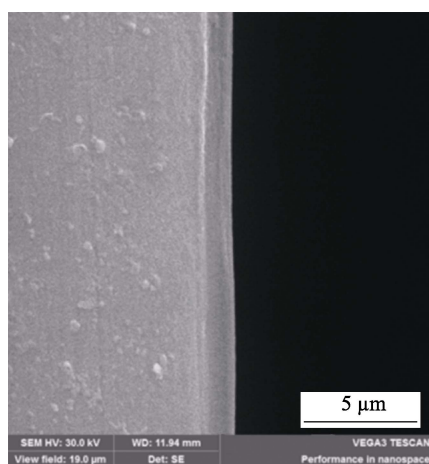


图 3 膜层截面形貌

Fig.3 Cross-section morphology of films

利用能谱仪对样品 3 薄膜截面中的 Cr、C、Fe 元素进行线扫描(图 4),可以看到,薄膜中 Cr 元素含量呈梯度分布,在膜/基界面处含量最高,随后单调下降,而 Fe 元素则在通过膜/基界面后急剧减少,C 元素含量从界面处逐渐增加。能谱仪扫描的结果表

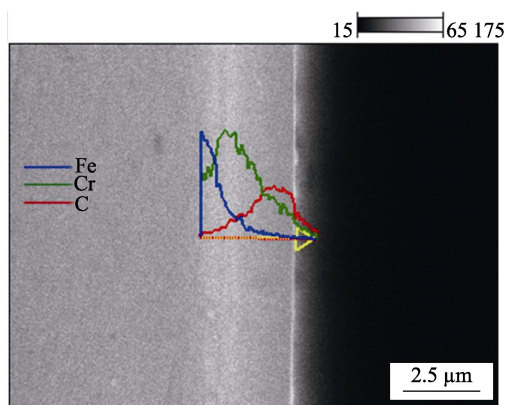


图 4 薄膜截面元素分布

Fig.4 Distribution of elements oncrosssection of film

明,试验成功制备了梯度 Cr/CrC 薄膜^[8]。另外,从能谱图中可以看到,在基体中存在相当含量的 Cr 组分,显示 Fe 和 Cr 元素有着良好的相容性,Cr 在 Fe 基体中能充分扩散,显然 Cr 在 Fe 中的扩散作用有利于提高膜/基结合强度^[9]。

2.2 膜层 Raman 分析

不同射频功率制备的 Cr-DLC 薄膜的 Raman 光谱如图 5 所示。从 Raman 光谱可以看出,样品表现出明显的类金刚石特征。三个样品的 G 峰在 $1550\ \text{cm}^{-1}$ 附近,肩峰 D 峰则在 $1350\ \text{cm}^{-1}$ 附近,G 峰主要来自于 C 链或芳香烃环中每对 sp^2 键的纵向振动,而 D 峰主要来自于环上而非碳链上 sp^2 键的横向振动^[10]。研究表明,当 D 峰与 G 峰面积比 I_D/I_G 越小且 G 峰位置越向低波数方向移动时,薄膜中 sp^3 键含量越高,薄膜的金刚石特征越明显^[11]。通过对 Raman 光谱进行高斯拟合后算得,在 150、250、350 W 不同射频功率下制备的薄膜的 I_D/I_G 值分别为 1.06、0.93、1.72,G 峰位置分别为 1574 、 1566 、 $1578\ \text{cm}^{-1}$ 。由此可见,当石墨靶射频功率为 250 W 时,薄膜中 sp^3 键含量较高。因为当射频功率增加时,含碳离子或基团携带的能量增加,所以当粒子在薄膜表面沉积时,可以穿透表层原子进入亚表面并占据其中的间隙位置,产生内应力,使其周围密度增加,进而导致部分 sp^2 键转化为 sp^3 键,最终使 sp^3 含量增加^[12]。但是当功率继续增大并用高能粒子轰击基体时,不仅会产生冲击能,还会释放大热量,在热激活能的作用下,部分 sp^3 键转变为 sp^2 键,从而降低了 sp^3 键含量。

2.3 膜/基结合强度分析

用纳米压痕仪测量薄膜硬度,实验条件为:最大载荷 3 mN,加载速率 6 mN/min,保持时间 15 s。薄膜样品的硬度如表 1 所示,结果显示,随着石墨靶射频功率的增大,薄膜中 sp^3 键增多,硬度相应增大,这与 Raman 光谱分析结果相符。另外,为了研究 Cr 过渡层对薄膜结合强度的影响,在石墨靶射频功率为 250 W 的条件下,制备了一组无纯 Cr 层作为对比样,标记为样品 4。

薄膜的划痕实验在 MCT+UNHT 纳米压痕仪上进行,划痕实验中,压头的加载速率为 30 N/min,终止载荷为 30 N,压头在加载前采用 0.03 N 的力进行一次预扫,用于评定涂层表面粗糙度。通过实验过程中记录的声信号、摩擦力信号等判断薄膜的结合强度^[13]。试验先选用曲率半径为 $200\ \mu\text{m}$ 的洛氏压头进行,结果显示,所有薄膜均未发生失效剥落现象。为表征在划痕实验中薄膜的剥落现象,再次选用曲率半径为 $50\ \mu\text{m}$ 的洛氏压头进行试验,其结果如图 6 所示。根据实验中接收到的声信号结果,结合划痕形貌,测得样品 1—4 的结合强度分别为 2.8、16.7、3.6、3.2 N。由划痕实验结果可知,在石墨靶射频功率为 250 W 条

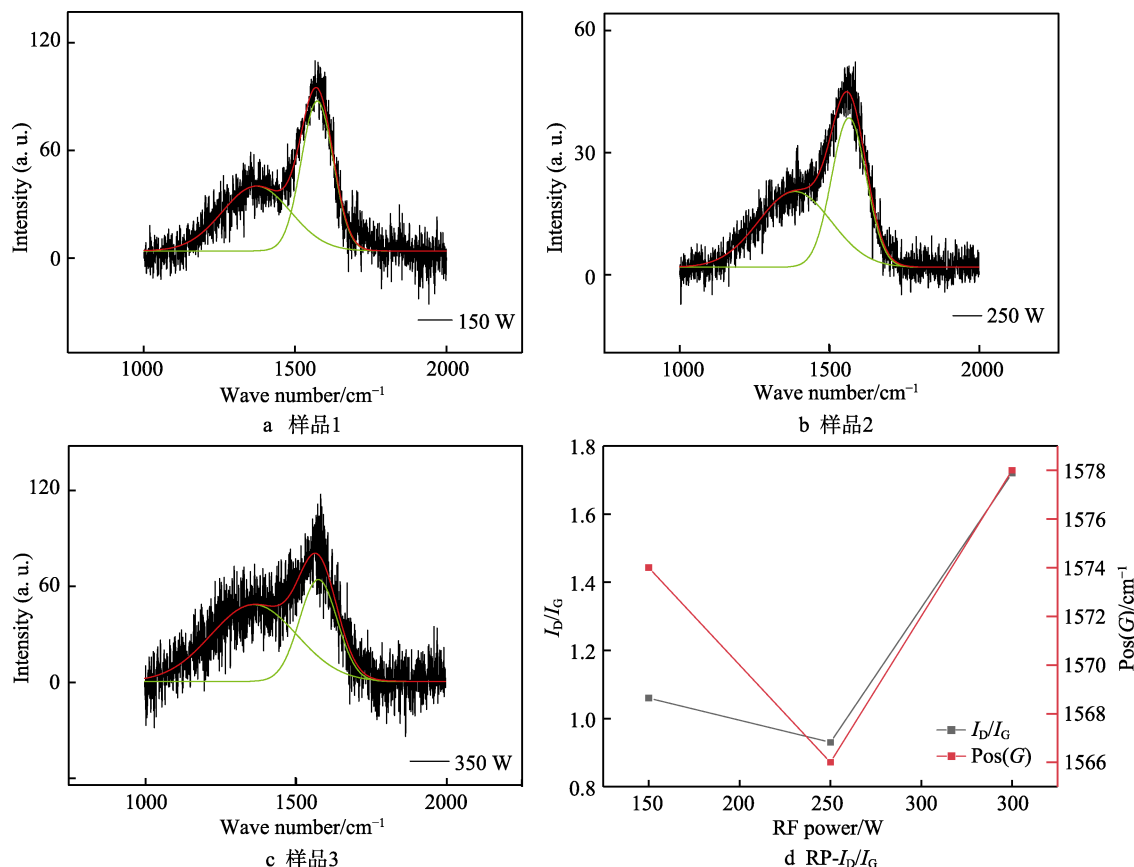


图5 薄膜的 Raman 图谱

Fig.5 Raman spectra of sample 1(a), sample 2 (b), sample 3 (c) and RP power versus I_D/I_G (d)

表 1 薄膜样品的硬度

Tab.1 Hardness of film samples

Samples	Handness/GPa
Sample 1 (150 W)	17.44
Sample 2 (250 W)	21.23
Sample 3 (350 W)	16.86

件下制备的 Cr/CrC 膜具有最好的膜/基结合强度。这是因为在较高的射频功率下,从石墨靶溅射出的 C 粒子将携带更高的能量,部分粒子穿透薄膜表面与内层原子结合成键,促进了溅射粒子在沉积过程中的扩散作用,使薄膜组织间的结合更紧密。同时,高能粒子进入薄膜内层还能有效地填补内层孔隙,减少薄膜

缺陷,提高薄膜致密度。另外,沉积中产生的碰撞能对提高薄膜质量有利。因此,适当增大射频功率可以有效地提高膜/基间的结合强度。但是,当射频功率过高时,大量的高能粒子会穿透到薄膜,甚至直达基体,并释放大量热能,粒子间相互挤压和热作用下的相变,使薄膜内应力急剧增大,降低薄膜的结合性能。

对比图 6c 和图 6d,在其他工艺条件相同的情况下,制备了 Cr 过渡层的薄膜结合强度远高于无 Cr 过渡层的薄膜,且图 6d 中可以看到,该薄膜的失效剥落区面积大,剥落现象严重。因此,薄膜中 Cr 过渡层的存在可以大幅提高 CrC 膜与基体的结合强度。由于金刚石的热膨胀系数 ($1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 远低于 M42

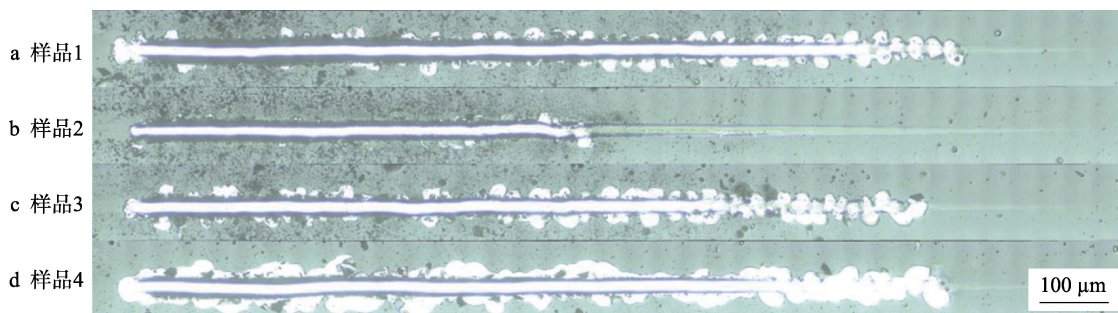


图6 薄膜划痕形貌图

Fig.6 Scratch morphologies of films

钢基体，基体在冷却过程中的收缩大于表面薄膜，导致较高的热应力产生；加之薄膜在制备过程中产生的本征应力，使得制备出的薄膜残余应力较高，严重影响了薄膜与基体的结合性能^[14]。通过在 CrC 薄膜和基体之间加入 Cr 过渡层，因 Cr 过渡层可以通过塑性变形的方式有效吸收 CrC 膜中的残余应力，改善薄膜的应力分布，所以显著提高了薄膜的结合强度。

对 250 W 射频偏压制备的 Cr/CrC 薄膜样品，用 SEM 进一步观察划痕微观形貌（图 7），以分析 DLC 薄膜失效时裂纹萌生及剥落过程。从图 7b 中可以看出，实验过程中，划痕中薄膜的断裂形式为沿薄膜厚度方向上的直接断裂，裂纹的拓展方向与划痕边界呈一定角度，裂纹形貌符合拉伸应力裂纹的特征。其产

生的原因是当薄膜具有较高的结合强度时，压头滑动时薄膜和基体不发生其他变化，压头仅对薄膜产生切向摩擦力作用，引起薄膜内部产生相应的拉应力，当拉应力超过薄膜的抗拉强度时便引起薄膜的断裂^[15]。继续增大实验载荷，膜层也未发生明显的剥落现象，仅在划痕内部存在因磨损导致的亮白基体。该薄膜和基体能良好匹配，未发生因薄膜和基体变形量不同而导致的剥落现象，具有相当优异的结合性能^[16]。

图 8 是不同负偏压下制备的薄膜样品压痕试验后的压痕形貌。压痕结果与划痕实验结果相符，即石墨靶射频功率为 250 W 时制备的薄膜具有最好的结合强度，且无纯 Cr 过渡层的薄膜样品的结合强度明显低于制备了 Cr 过渡层的样品。

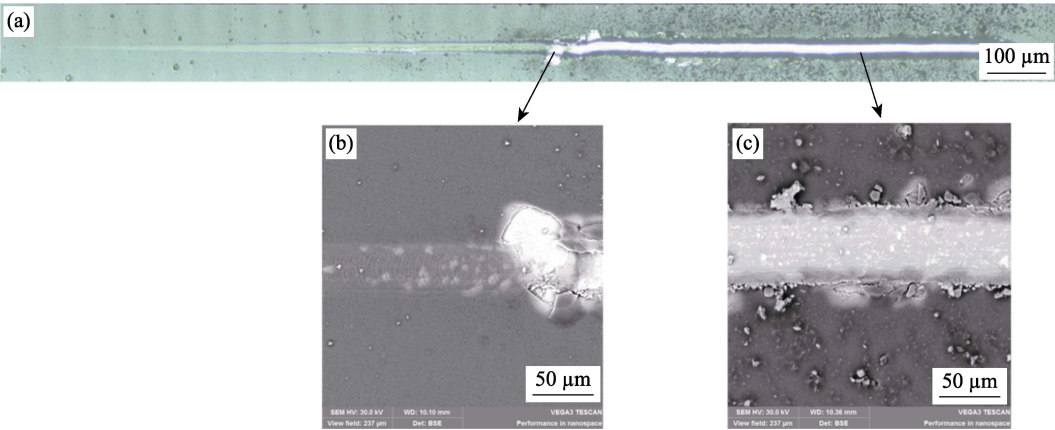


图 7 薄膜样品划痕形貌（射频功率 250 W）
Fig.7 Scratch microstructure of film (RF power of 250 W)

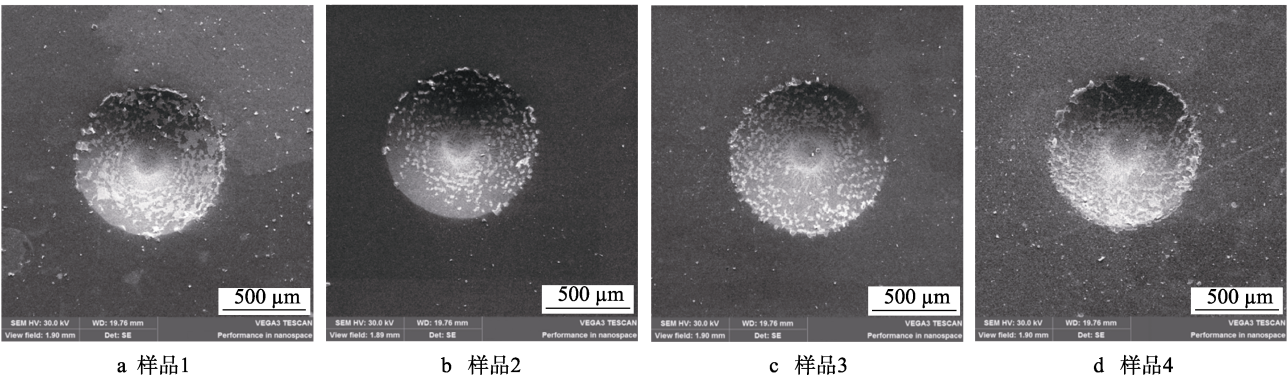


图 8 薄膜的压痕形貌图
Fig.8 Morphologies of indentation on film

3 结论

- 1) 采用射频偏压辅助磁控溅射镀，在 M42 高速钢表面成功制备了致密、均匀的 Cr/CrC 梯度薄膜。
- 2) 薄膜中 sp^3 键含量随石墨靶射频功率的升高呈现先增加后减少的趋势，当石墨靶射频功率为 250 W 时，薄膜中 sp^3 键含量最高，膜层具有最高的硬度。
- 3) 当石墨靶射频功率为 250 W 时，制备的薄膜

能与基体良好匹配，薄膜具有最好的结合性能。
4) 在薄膜与基体之间加入 Cr 过渡层能有效降低薄膜的残余应力，显著改善薄膜的结合性能。

参考文献：

[1] THORWARTH G, FALUB C V, MÜLLE U, et al. Tribological behavior of DLC-coated articulating joint implants[J].

- Acta biomaterialia, 2010, 6: 2335-2341.
- [2] KALIN M, VIŽINTIN J. Differences in the tribological mechanisms when using non-doped, metal doped (Ti, WC), and non-metal-doped (Si) diamond-like carbon against steel under boundary lubrication, with and without oil additives[J]. Thin solid films, 2006, 515: 2734-2747.
- [3] HAUERT R, FALUB C V, THORWARTH G, et al. Retrospective lifetime estimation of failed and explanted diamond-like carbon coated hip joint balls[J]. Acta biomaterialia, 2012, 8: 3170-3176.
- [4] WANG D Y, CHANG Y Y, CHANG C L, et al. Deposition of diamond-like carbon films containing metal elements on biomedical Ti alloys[J]. Surface & coatings technology, 2005, 200(7): 2175-2180.
- [5] LI X W, JOE M W, WANG A Y, et al. Stress reduction of diamond-like carbon by Si incorporation: A molecular dynamics study[J]. Surface and coatings technology, 2013, 228: 190-193.
- [6] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials science and engineering: R: Reports, 2002, 37: 129-281.
- [7] 刘红飞, 程晓农, 徐桂芳, 等. RF 磁控溅射制备 Al_2O_3 薄膜及其介电性能研究[J]. 材料开发与应用, 2007, 22(1): 5-8.
LIU Hong-fei, CHENG Xiao-nong, XU Gui-fang, et al. Dielectric properties of alumina films prepared by RF magnetron sputtering[J]. Development and application of materials, 2007, 22(1): 5-8.
- [8] ZHU H K, MA L, LIU N, et al. Improvement in anti-corrosion property of hydrogenated diamond-like carbon film by modifying CrC interlayer[J]. Diamond and related materials, 2017, 72: 99-107.
- [9] 于翔, 王成彪, 刘阳, 等. 中频对靶磁控溅射制备含铬类金刚石薄膜[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(2): 27-30.
YU Xiang, WANG Cheng-biao, LIU Yang, et al. Investigation on Cr-doped diamond-like carbon films prepared by mid-frequency dual magnetron sputtering[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2006, 27(2): 27-30.
- [10] FERRARI A C, KLEINSORGE B, ADAMOPOULOS G, et al. Determination of bonding in amorphous carbons by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-ray reflectivity[J]. Journal of non-crystalline solids, 2000, 266: 765-768.
- [11] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physical review B, 2000, 61: 14095.
- [12] ROSE F, WANG N, SMITH R, et al. Complete characterization by Raman spectroscopy of the structural properties of thin hydrogenated diamond-like carbon films exposed to rapid thermal annealing[J]. J appl phys, 2014, 116(12): 3516-3528.
- [13] STALLARD J, POULAT S, TEER D G. The study of the adhesion of a TiN coating on steel and titanium alloy substrates using a multi-mode scratch tester[J]. Tribology international, 2006, 39: 159-166.
- [14] 张婷, 何娟, 任瑛, 等. 类金刚石薄膜残余应力的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(1): 84-95.
ZHANG Ting, HE Juan, REN Ying, et al. Progresses and perspectives of the residual stress of diamond-like carbon thin film[J]. Materials review, 2016, 30(1): 84-95.
- [15] BULL S J. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test[J]. Tribology international, 1997, 30(7): 491-498.
- [16] KATARIA S, KUMAR N, DASH S, et al. Evolution of deformation and friction during multimode scratch test on TiN coated D9 steel[J]. Surface and coating technology, 2010(205): 922-927.

(上接第 279 页)

- [20] 陈忠. 电磁激励多弧离子镀 AlCrN 硬质膜结构和力学性能研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2014.
CHEN Zhong. Research on structure and mechanical properties of electromagnetic excitation AlCrN hard films deposited by multi-arc ion plating[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2014.
- [21] 曾琨. 电弧离子镀 TiAlN、AlTiN 和 AlTiN/TiSiN 涂层的高温摩擦磨损行为研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
ZENG Kun. High temperature tribological behavior of the TiAlN, AlTiN and AlTiN/TiSiN coating deposited by arc ion plating[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016.
- [22] 刘爱华. PVD 氮化物涂层的高温摩擦磨损特性及机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
LIU Ai-hua. Friction and wear behaviors of PVD nitride coatings at elevated temperatures[D]. Jinan: Shandong University, 2012.
- [23] 周君灵. 电弧离子镀 CrAlTiN 膜的制备与性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2008.
ZHOU Jun-ling. A study on preparation and oxidation resistance property of CrAlTiN film deposited by arc ion plating[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2008.
- [24] 王成蹊. 合金化对 TiAlN 涂层结构稳定性及性能影响的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
WANG Cheng-xi. The effect of alloying on structural stability and properties of TiAlN coatings[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [25] 金犁. 多弧离子镀制备 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜的工艺及其性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2006.
JIN Li. Study on the preparation and properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films deposited by the multi-arc techniques[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2006.
- [26] 金石, 黄晓兰, 赵迎. 多弧离子镀膜机阴极弧源的改进及其工艺的实验研究[J]. 真空, 1991(1): 9-15.
JIN Shi, HUANG Xiao-lan, ZHAO Ying. Experiment and study on the improvement of cathode arc source for multi-arc ion coater and its process[J]. Vacuum, 1991(1): 9-15.