

沉积温度对纳米 ZrN 涂层结构及性能的影响

黄若轩¹, 祁正兵², 孙 鹏², 朱芳萍², 王周成^{2*}

(1. 厦门大学材料学院, 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用磁控溅射方法通过改变沉积温度(T_s)制备一系列纳米 ZrN 涂层. 采用 X 射线衍射、扫描电镜及 CSM 纳米力学综合测试系统表征了纳米 ZrN 涂层的物相结构、截面形貌及综合力学性能, 系统研究了沉积温度对纳米 ZrN 涂层结构及性能的影响. 实验结果表明: 随着沉积温度的增加, 涂层择优取向由(111)变为(200), 而在 600 °C 时结晶度很低; 涂层择优取向的变化是由涂层沉积过程中原子迁移能力和不同取向表面能的差异所决定的. 纳米 ZrN 涂层在 $T_s = 450$ °C 及以下温度区间为柱状结构, 并随沉积温度增加柱状晶逐渐变宽, 在 $T_s = 600$ °C 时, 由于生长方式的改变使涂层变为非柱状等轴结构. 纳米 ZrN 涂层的硬度在 $T_s = 450$ °C 及以下温度区间没有明显变化, 但在 $T_s = 600$ °C 时, 由于涂层结晶度以及位错密度降低导致涂层硬度下降. 随沉积温度的增加, 涂层与基体间结合力先减小后增大. 纳米 ZrN 涂层的磨损率由硬度和膜基结合力共同作用决定.

关键词: ZrN; 涂层; 取向性; 力学性能

中图分类号: TG 174.444

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2010)05-0654-05

硬质涂层可以提高材料表面的力学性能及物理化学稳定性. 过去几十年的相关研究中, 金属氮化物被证明是比较成功的硬质涂层材料^[1]. 其中 TiN 及其系列涂层是第一代硬质涂层的代表, 其相关研究和应用也是最多、最成熟的. 而近年来, ZrN 系列涂层受到越来越多的关注. 相对于 TiN 涂层, ZrN 涂层具有更好的力学性能、热稳定性、化学稳定性及抗氧化性能^[2-4]. 此外, 由于 ZrN 涂层金黄的色泽及良好的耐腐蚀性, 使其在装饰和防护领域得到应用. 尽管如此, ZrN 涂层在不同领域仍然具有很高的开发潜力, 因此制备高性能的 ZrN 涂层已经成为当前研究的热点.

Kim 等研究发现, 沉积温度是影响涂层结构、形貌以及性能的重要因素^[5,6]. 因此, 为了得到性能优异的 ZrN 涂层, 研究沉积温度对 ZrN 涂层的影响是十分必要的. 而以往的文献中, 该方面针对性的研究较少, 对沉积温度影响 ZrN 涂层的结构及性能的机理缺乏系统、深入的认识. 本文运用磁控溅射方法通过改变沉积温度制备一系列纳米 ZrN 涂层, 运用先进的表征手段研究了沉积温度变化对纳米 ZrN 涂层的物相结构、择优取向、截面形貌以及综合力学性能的影响.

1 实验部分

1.1 纳米 ZrN 涂层制备

采用反应直流磁控溅射技术制备纳米 ZrN 涂层. 选择 WC-Co 硬质合金和硅片为基体材料, 沉积前将硬质合金基体进行机械抛光, 再先后经去离子水、丙酮、无水乙醇超声清洗各 5 min, 烘干后进行沉积. 具体制备参数如下: 溅射室本底真空度为 8×10^{-4} Pa, 加热至 300 °C, 采用霍尔离子源清洗基体 10 min. 溅射时 Ar 和 N₂ 总通气量控制在 60 mL/min, 溅射时间为 90 min. 工作压强和氮气流量分别固定在 0.5 Pa 和 20% (体积分数). 沉积温度 T_s 作为溅射过程的变量, 分别在 $T_s = 50, 150, 300, 450$ 和 600 °C 条件下制备一系列 ZrN 涂层.

1.2 微观结构及力学性能表征

采用美国 VEECO 公司 Dektak3 表面轮廓仪 (Profilometer) 测试涂层厚度, 结果见表 1, 可以发现沉积温度对涂层厚度影响不大, 所以在划痕和磨损测试时不计厚度的影响. JXA-8100 电子探针显微分析 (EPMA) 用于测试涂层成分; 使用荷兰 Philips 公司 Panalytical X'pert X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 表征涂层的微观结构, 根据 Scherrer 公式, 由 (111) 衍射峰的位置及其半高宽计算晶粒大小^[7]; 使用德国 LEO 1530 场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察涂

收稿日期: 2010-03-23

基金项目: 国家科技支撑计划(2007BAE05B04)

* 通讯作者: zcwang@xmu.edu.cn

表 1 不同沉积温度下制备纳米 ZrN 系列涂层的表征结果

Tab. 1 Summary of the experimental results of ZrN nanocoatings deposited with different substrate temperature

$T_s / ^\circ\text{C}$	厚度/ μm	晶粒尺寸/ nm	氮体积分数/ $\%$	硬度/ GPa	L_c / N	磨损率/ $(10^3 \cdot \mu\text{m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$
50	1.29	19.8	49.5	21.4	53.7	2.527
150	1.23	22.7	49.9	22.0	49.7	8.650
300	1.20	29.4	49.7	22.5	45.2	39.41
450	1.26	30.2	48.3	21.1	32.1	69.29
600	1.28	19.1	45.5	16.1	53.4	6.123

层的截面形貌. 采用瑞士 CSM 公司纳米力学综合测试系统表征涂层力学性能: 应用纳米压痕仪(Nanoindentation), 按照 IOS 14577 标准测试显微硬度; Revertest 大载荷划痕测试仪用于测试涂层与基体间结合力(划针加载范围 0~100 N, 法向加载速度 200 N/min, 切向加载速度 6 mm/min, 划痕长度 3 mm), 用光学显微镜观察涂层完全剥落后载荷定义为临近载荷(L_c), 该量用于表征涂层与基体间结合力. 表 1 中硬度和结合力测试结果皆为每个试样上选取 5 个不同测试点所得结果的平均值; Tribometer 球-盘磨损试验机测试涂层摩擦学性能: 采用直径 $\Phi=6$ mm 的 Al_2O_3 球作为标准对磨材料, 试验载荷 2 N, 磨盘转速 0.05 m/s, 磨损轨迹半径 2 mm, 测试圈数 3 000, 环境湿度 55%, 常温下测试. 所得实验结果如表 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 沉积温度对纳米 ZrN 涂层微观结构的影响

图 1 是不同沉积温度制得纳米 ZrN 涂层的 X 射线衍射图. 由图中可以看出在 $T_s=50, 150$ $^\circ\text{C}$ 时, 纳米 ZrN 涂层为(111)取向择优生长; 当 $T_s=300, 450$ $^\circ\text{C}$ 时, 涂层变为(200)取向择优生长; 当沉积温度继续升高到 $T_s=600$ $^\circ\text{C}$ 时, 纳米 ZrN 涂层的(111)与(200)衍射峰强度都显著减弱, 这表明此时涂层的结晶度很低. 这是因为随着沉积温度变化, 涂层择优取向发生改变是由涂层沉积过程中原子迁移能力不同, 以及不同晶面表面能的差异造成的. 当沉积温度低时, 原子的扩散能力较低, 由于 ZrN(111)取向的扩散势垒及扩散率都较低, 所以此时成膜原子向(111)方向扩散, 涂层沿(111)面生长; 而沉积温度的增加, 使表面原子有足够的能量迁移至表面能最低的(200)晶面^[8], 所以涂层沿(200)方向生长; 在 $T_s=600$ $^\circ\text{C}$ 时, 由于沉积温度过高使溅射原子具有较高活性, 在吸附、聚积形核的过程中

也伴随着解离和脱附, 尤其是对于扩散能力较强的氮原子会以氮气的形式离开涂层, 造成氮流失, 严重影响涂层的形核与生长, 使结晶度降低. 化学成分测试可以证明上述观点. 由 EPMA 测试结果发现, 纳米 ZrN 涂层在 $T_s=300$ $^\circ\text{C}$ 及以下温度区间内基本满足化学计量比, 但是在 $T_s=450, 600$ $^\circ\text{C}$ 时, 涂层中氮含量有所下降, 尤其是在 $T_s=600$ $^\circ\text{C}$ 时, 涂层中氮含量仅为 45.5% (原子分数), 这种氮流失现象会影响涂层的结晶度, 因此沉积温度在 600 $^\circ\text{C}$ 时, 涂层结晶性很差.

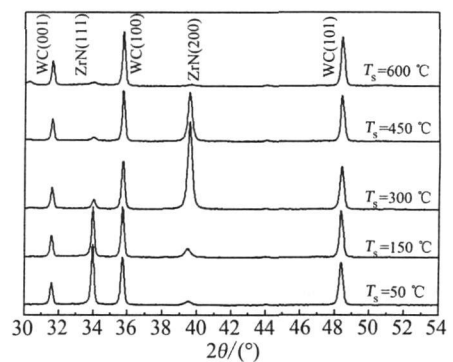


图 1 不同沉积温度制得纳米 ZrN 涂层的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ZrN nanocoatings deposited with different substrate temperature

图 2 为不同沉积温度制得纳米 ZrN 涂层的 SEM 截面形貌. 可见随着沉积温度的增加, 纳米 ZrN 涂层截面形貌发生变化. 当 $T_s=450$ $^\circ\text{C}$ 及以下温度区间内涂层呈现柱状结构, 随沉积温度的增加柱状晶的宽度增加, 与涂层晶粒尺寸具有相同的变化趋势. 这是因为当沉积温度较低时成膜原子活性受到限制, 原子扩散迁移能力差使形核、成岛都比较困难, 所以晶粒不易长大^[9], 只能沿扩散势垒较低的(111)方向扩散最后形成柱状晶^[10], 如图 2A. 随着沉积温度的增加, 成膜原子活性增加, 可以沿着平行晶界或在基体表面扩散, 使晶粒沿柱状方向生长的同时还可以横向生长, 最后形成粗大笔直贯穿的柱状结构, 这种生长方式使涂层中孔

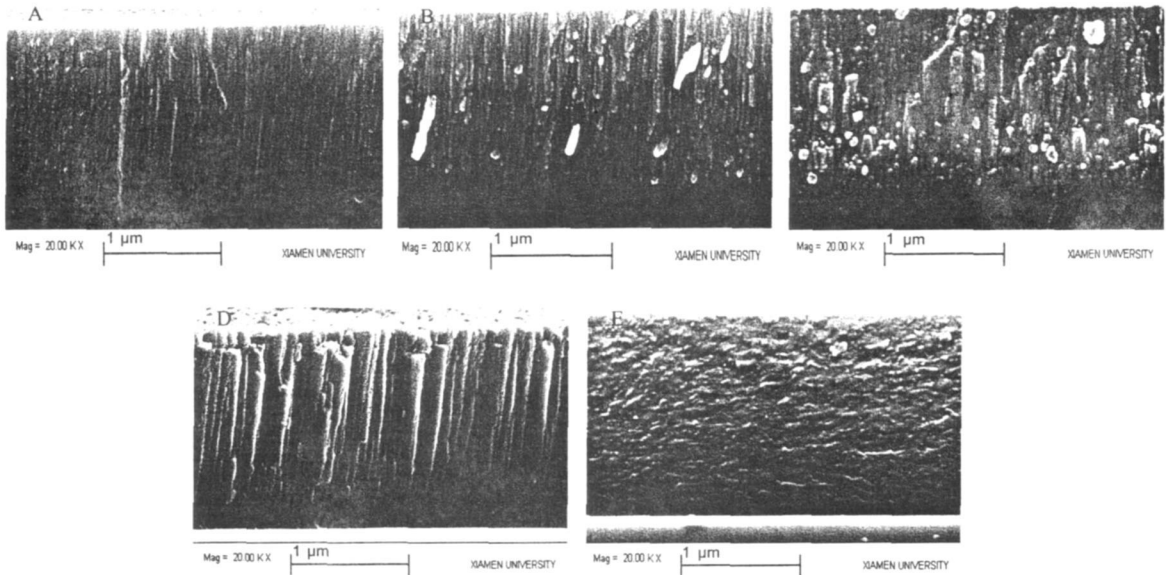


图2 不同沉积温度制得纳米 ZrN 涂层的截面 FE-SEM 照片
沉积温度: A. 50 °C; B. 150 °C; C. 300 °C; D. 450 °C; E. 600 °C

Fig. 2 FE-SEM photograph of cross section morphology of ZrN nano coatings deposited with different substrate temperature

隙较少,且晶界间结合强度较高,结构致密,如图 2D。但是当 $T_s = 600\text{ °C}$ 时,柱状结构消失,表现为等轴状结构,涂层晶粒尺寸也比较小。这是因为当沉积温度过高时,吸附原子的聚积能高于表面能,因此最初溅射到基体表面的成膜原子与基体的作用强于原子间相互作用,使成膜原子难以聚积或在聚积以后又向表面扩散^[11],当这些原子充分扩散到合适的格点位置后会首先形成一个二维单层,而不是形核并使晶粒向沿垂直于基体的方向生长,之后溅射来的成膜原子在这层单层膜的基础上逐层地形成具有一定厚度的非柱状等轴结构涂层^[12],如图 2E。这种层状的涂层生长方式会抑制晶粒生长,因此在 $T_s = 600\text{ °C}$ 时,晶粒尺寸较小。

2.2 沉积温度对纳米 ZrN 涂层力学性能的影响

纳米 ZrN 涂层的力学性能与沉积温度的关系见表 1。在 $T_s = 450\text{ °C}$ 及以下温度区间,涂层硬度都在 21.1~ 22.5 GPa 的范围内,可见此时沉积温度对涂层硬度没有显著影响,微小的硬度差异是由涂层的晶粒大小、晶界相比例、热应力以及涂层致密性等的不同造成的^[13]。但是当 $T_s = 600\text{ °C}$ 时,涂层硬度明显下降至 16.1 GPa,这是在 $T_s = 600\text{ °C}$ 时发生的氮流失使涂层结晶度降低而造成的影响;此外,过高的温度使涂层在沉积过程中会受到类似于块体材料回复过程的作用,使其内部位错密度降低,不易产生位错交割,对晶粒滑移的阻碍作用减小,使涂层容易发生塑性形变,这就表

现为涂层硬度的降低。

图 3 为不同沉积温度制得纳米 ZrN 涂层的划痕测试轨迹,轨迹上明暗交界处即为临界载荷 L_c 的定位点。可见在 $T_s = 450\text{ °C}$ 及以下温度区间,膜基结合力随沉积温度的增加而减小,这是由于涂层与基体间存在着热膨胀系数的差异,在涂层冷却到室温后会在其内部产生热应力,并随着沉积温度的增加而增大。涂层内应力的增加会使涂层变脆且容易剥落。如图 3A~ D 所示,随着沉积温度的增加涂层初始剥落和完全剥落的位置都逐渐提前,且剥落的碎片也逐渐变大、增多。其中图 3D 是典型的内结合力破坏,这也证明了此时涂层中具有较大的内应力。但在 $T_s = 600\text{ °C}$ 时,膜基结合力却有明显增加。将图 3D 与 E 对比发现,虽然 $T_s = 600\text{ °C}$ 时涂层存在较大内应力,但是此时涂层却不是结合力破坏,而是塑性磨损,这是由于 $T_s = 600\text{ °C}$ 时,虽然涂层的硬度下降,但是相应的涂层韧性会有所增加,这就使涂层受到划针的应力后会发生较大的塑性形变,减小了对涂层的剪切应力,使涂层粘附在基体上反而不易剥落^[14]。另外,王力衡等指出,高的基底温度有利于薄膜和基片原子的相互扩散,形成扩散结合,增大附着力^[15]。

通过公式: 磨损率= 磨损体积/(载荷×磨损距离) 计算可得涂层磨损率,表征涂层摩擦学性能。纳米 ZrN 涂层的磨损率与沉积温度的关系见表 1。在 $T_s = 50\text{ °C}$ 时,涂层具有最小的磨损率,这是因为其具有较高的硬

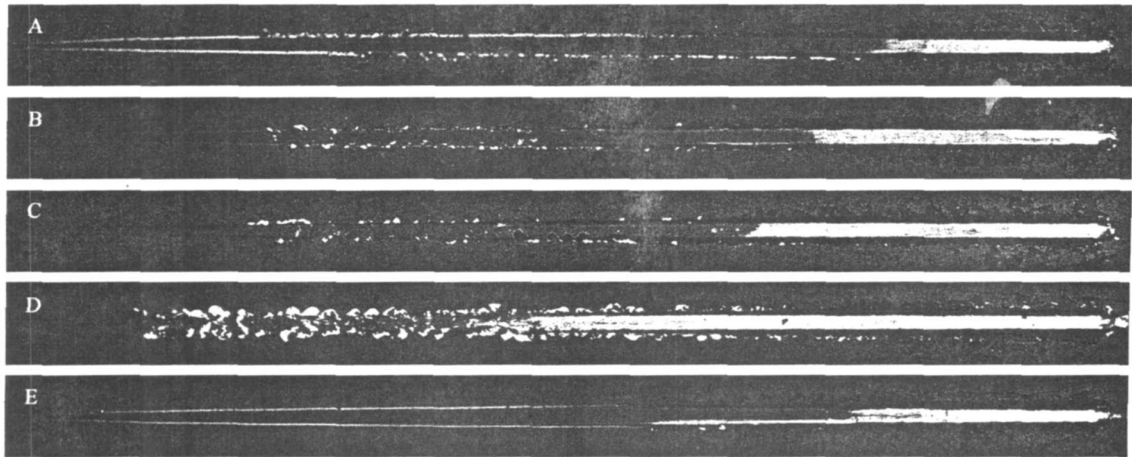


图3 不同沉积温度制得纳米 ZrN 涂层的划痕测试轨迹
沉积温度: A. 50 °C; B. 150 °C; C. 300 °C; D. 450 °C; E. 600 °C

Fig. 3 The scratching tracks of ZrN nano coatings deposited with different substrate temperature

度和较大的膜基结合力, 涂层发生塑性形变及损失都比较困难; 随着沉积温度的增加, 由于结合力的下降, 涂层容易剥落, 磨损率增加, 在 $T_s = 450$ °C 时涂层的磨损率达到最大; 在 $T_s = 600$ °C 时由于膜基结合力的增加, 使得此时的磨损率较 $T_s = 450$ °C 时下降了近一个数量级, 但是由于其硬度较低, 所以其磨损率仍高于 $T_s = 50$ °C 时制得的涂层. 综上所述, 涂层的磨损率由硬度及膜基结合力共同决定.

3 结 论

本文系统地研究了沉积温度对纳米 ZrN 涂层的物相结构、择优取向、截面形貌以及综合力学性能的影响. 研究结果表明:

1) 随着沉积温度的增加, 涂层择优取向由 (111) 变为 (200), 这是由涂层沉积过程中原子迁移能力和不同取向表面能的差异造成的. 在 600 °C 时由于氮流失使涂层结晶度降低.

2) 纳米 ZrN 涂层在 $T_s = 450$ °C 及以下温度区间为柱状结构, 并随温度增加柱状晶逐渐变宽, 在 $T_s = 600$ °C 时涂层为层状生长, 涂层截面变为非柱状的等轴结构.

3) 纳米 ZrN 涂层的硬度在 $T_s = 450$ °C 及以下温度区间没有明显变化, 但是在 $T_s = 600$ °C 时, 由于涂层结晶度以及位错密度降低导致涂层硬度下降.

4) 随沉积温度的增加, 由于内应力及破坏方式的不同使涂层与基体间结合力先减小后增大.

5) 硬度和膜基结合力共同作用决定了纳米 ZrN 涂层的耐磨性能.

参考文献:

- [1] MacKenzie M, Craven A J, Hatto P. Erosion and deposition during the sputter cleaning of substrates prior to the cathodic arc evaporation of transition metal nitride coatings[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 349: 176-185.
- [2] Milosev I, Strehblow H H, Navinsel B. Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: electrochemical and thermal oxidation[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 303: 246-254.
- [3] Huang Jiahong, Ho Chihsin, Yu Geping. Effect of nitrogen flow rate on the structure and mechanical properties of ZrN thin films on Si(100) and stainless steel substrates [J]. *Mater Chem Phys*, 2007, 102: 31-38.
- [4] Pilloud D, Pierson J F, Cavaleiro A, et al. Effect of germanium addition on the properties of reactively sputtered ZrN films[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 492: 180-186.
- [5] Kim D J, Yu Y M, Eom S H, et al. Effect of substrate temperature on the phase change of $Zn_{0.40}Mn_{0.60}$ Se thin films[J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 92(1): 274-277.
- [6] Huang J H, Hsu C Y, Chen S S, et al. Effect of substrate bias on the structure and properties of ion plated ZrN on Si and stainless steel substrates[J]. *Mater Chem Phys*, 2002, 77: 14-21.
- [7] 王书运. 纳米颗粒的测量与表征[J]. *微纳电子技术*, 2005, 1: 37-41.
- [8] Pelleg J, Zevin L Z, Lungo S, et al. Reactive sputter deposited TiN films on glass substrates[J]. *Thin Solid Films*, 1991, 197: 117-128.
- [9] Thornton J A. High rate thick film growth[J]. *Annu Rev Mater Sci*, 1977, 7: 239-259.
- [10] Bhushan B, Gupta B K. *Handbook of tribology: materi*

- als, coatings, and surface treatments [M]. New York: McGraw Hill Inc, 1991.
- [11] Lee D K, Lee J J, Joo J. Low temperature TiN deposition by ICP assisted chemical vapor deposition [J]. Surf Coat Technol, 2003, 174/ 175: 1234-1237.
- [12] 蔡珣, 石玉龙, 周建. 现代薄膜材料与技术 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007.
- [13] 梁爱民, 徐兆, 王立平, 等. 离子束流密度和基底温度对 TiN 纳米薄膜性能的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(4): 534-536.
- [14] Burnett P J, Rickerby D S. The scratch adhesion test: an elastic plastic indentation analysis [J]. Thin Solid Films, 1988, 157: 233-254.
- [15] 王力衡, 黄运添, 郑海涛. 薄膜技术 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1991.

Effect of Deposition Temperature on Structure and Mechanical Properties of ZrN Nano coatings

HUANG Ruoxuan¹, QI Zheng-bing², SUN Peng², ZHU Fang-ping², WANG Zhou-cheng^{2*}

(1. College of Materials, Xiamen University, 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The influence of deposition temperature on microstructure and mechanical properties of ZrN nano coatings fabricated by DC magnetron sputtering was investigated. X-ray diffraction, scanning electron microscope and CSM instruments were applied to characterize the phase structure, morphologies of cross section and mechanical properties of ZrN nano coatings. It is showed that with the increasing of the deposition temperature the preferred orientation of the coating changes from (111) to (200), and the peak intensity was too weak to detect at 600 °C for the quite low crystallinity of the coating. The preferred orientation of the coating depends on the surface adatom migration during deposition process and the difference of surface energy between different orientations. From 50 °C to 450 °C, the coatings showed columnar structure, and the columnar width rised with the temperature's increasing, while at 600 °C the columnar disappeared, presenting equiaxed structure instead. The hardness of coatings showed few significant variations under 450 °C, and at 600 °C the coating hardness dropped for the low crystallinity and the decreasing of dislocation density. The adhesion between the coating and substrate decreased with the increasing of temperature before 450 °C, then increased at 600 °C. The wear rate of ZrN nano coating depends on the interaction of hardness and adhesion of coatings.

Key words: ZrN; coating; orientation; mechanical properties