

文章编号: 1004-4353(2019)01-0022-05

金属 Y 和 Cr 共掺杂 W_2N 薄膜的力学及摩擦学性能研究

苏航, 顾广瑞*

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 采用磁控溅射法,通过改变氩氮比率,在 Si(100)衬底上成功制备了 W_2N 薄膜,当氩氮比率为 20 : 6 时薄膜的结晶性最好. 为了改善 W_2N 薄膜的力学和摩擦学性能,采用射频和直流磁控共溅射方法分别在 Si(100)和 A304 不锈钢衬底上制备了软质金属 Y 和硬质金属 Cr 共掺杂的 W_2N (Y-Cr: W_2N) 薄膜. 在掺杂功率 20~50 W 范围内,当掺杂功率为 30 W 时,薄膜具有最大硬度,为 23.71 GPa,此时样品的弹性模量为 256.34 GPa;当掺杂功率为 20 W 时,薄膜的平均摩擦系数最小,为 0.37. 这表明,金属 Y 和 Cr 的掺入使 W_2N 薄膜的力学和摩擦学性能有了很大的改善.

关键词: W_2N 薄膜; 磁控溅射; 掺杂; 力学性能; 摩擦学性能

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

Study of mechanical and tribological properties of Y and Cr co-doped tungsten nitride films

SU Hang, GU Guangrui*

(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: In this paper, well-crystallized W_2N films were successfully prepared by magnetron sputtering at Si(100) by changing the argon-nitrogen ratio, and the film with optimal crystallinity was obtained at the argon-nitrogen ratio of 20 : 6. In order to improve the mechanical and tribological properties of the W_2N film, soft metal Y and hard metal Cr co-doped W_2N (Y-Cr: W_2N) films were prepared by RF and DC magnetron co-sputtering. In the range of doping power 20 to 50 W, at the doping power of 30 W, the maximum hardness of 23.71 GPa and the maximum elastic modulus of 256.34 GPa are obtained. The film has the minimum average tribological coefficient of 0.37 at the doping power of 20 W. With the incorporation of metal Y-Cr, the mechanical and tribological properties of the W_2N film have been greatly improved.

Keywords: W_2N films; magnetron sputtering; doping; mechanical properties; tribological properties

随着社会的发展,人们对硬质材料的要求越来越高,因此研制出一种在极端环境下依然具有良好性能的硬质涂层具有重要意义. 过渡金属氮化物因具有良好的化学稳定性,以及硬度高、耐腐蚀等优点,受到学者们的关注^[1]. 近年来,对过渡金属氮化物的研究大多只停留在 TiN、CrN、ZrN 等物质上^[2-5],但因这些物质的磨损率较高,都难

以作为优良的涂层来使用. 研究^[6-7]显示, W_2N 与其他过渡金属氮化物相比,具有更高的硬度和热稳定性,以及较低的磨损率,因此较为符合当代社会对硬质材料的要求.

为了进一步提高 W_2N 薄膜的性质,一些学者对 W_2N 薄膜进行了金属掺杂. 研究表明,当金属中掺入软相金属 Y、Au、Ag、Al 等可以有效地

改善金属薄膜的磨损率^[8-10]. 基于以上研究,本文选用金属 Y 和金属 Cr 共掺杂的 W₂N 薄膜,制备 Y-Cr:W₂N 薄膜,并研究 Y-Cr:W₂N 薄膜的力学性能和摩擦学性能.

1 实验

首先,利用射频磁控溅射法,通过改变氩氮比率,在 Si(100)衬底上制备 W₂N 薄膜. 然后,利用射频和直流磁控共溅射方法,通过改变掺杂功率,在 Si(100)和 A304 不锈钢衬底上沉积 Y 和 Cr 共掺杂的 W₂N (Y-Cr:W₂N)薄膜. 射频磁控溅射选

用金属 W 靶(直径为 50 mm,纯度为 99.99%),直流磁控溅射选用所要掺杂的 Y-Cr 合金属靶(直径为 50 mm,纯度为 99.99%). 实验前先将衬底分别在丙酮、无水乙醇、去离子水中清洗 15 min. 靶材与衬底的距离保持在 60 mm,背景真空小于 5×10^{-4} Pa. 实验开始时,在氩气中对 2 个靶材进行预溅射 15 min,目的是彻底清除靶材表面的杂质,保证实验过程不受外界条件的影响. 然后通入氮气,沉积时间为 90 min. 在沉积期间,要保证各项数据稳定,以制备出均匀的薄膜. 具体的实验参数见表 1.

表 1 制备 Y-Cr:W₂N 薄膜的沉积参数

| 背景真空/ Pa | W 靶射频 功率/W | Y-Cr 靶直流 功率/W | 溅射压强/ Pa | 氩气流量/ 氮气流量 | 沉积时间/ min | 衬底温度/ ℃ |
|------------------|---------------|------------------|-------------|---------------|--------------|------------|
| 5×10^{-4} | 120 | 20~50 | 0.6 | 20:4~20:12 | 90 | 400 |

采用岛津 5000 型 X 射线衍射仪表征 W₂N 薄膜结构,以 CuK α 射线作为 X 射线源,波长 λ 为 0.154 056 nm. 采用 FEIXL-30 型扫描电子显微镜表征 W₂N 薄膜的微观形貌和元素组成. 采用 CPX-NHT2-MST 型纳米压痕仪测量 W₂N 薄膜的硬度和弹性模量. 采用 CETR 公司生产的 UMT-2 型摩擦磨损实验机表征 W₂N 薄膜的摩擦学特性.

2 结果与讨论

2.1 W₂N 薄膜的结构

图 1 为在不同氩氮比率下,采用射频磁控溅射技术在 Si(100)衬底上制备出的 W₂N 薄膜的 XRD 图. 通过与 JCPDS 卡片比较发现,不同氩氮比率下制备的 W₂N 薄膜均出现了(111)、(200)和(220)方向的衍射峰. 随着 N₂ 流量的增加,(111)衍射峰呈现先升高后降低的趋势,表明 N₂ 流量的大小对成膜质量有显著的影响. 氩氮比率为 20:6 时,衍射峰最强,即在此氩氮比率下薄膜的结晶程度最好. 随着氩氮比率的增加,薄膜的(111)和(200)衍射峰强度有所降低. 当氩氮比率为 20:12 时,薄膜的衍射峰达到最弱,表明此时薄膜几乎处于非晶状态. 导致这种现象的原因是:当氮气流量较小时,能够到达衬底表面的氮离子较少,难以形成质量较好的薄膜;而当氮气流量过

高时,Ar 离子比率相对减少,导致靶材原子的溅射率下降,使得靶材原子到达衬底时的能量降低,进而导致靶材原子的沉积速率下降,即结晶性下降^[11-12].

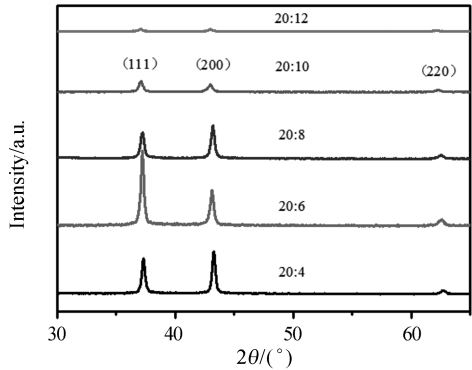


图 1 不同氩氮比率下在 Si 衬底上制备的 W₂N 薄膜的 XRD 图

根据(111)方向的衍射峰,计算 W₂N 薄膜的晶粒尺寸和晶格常数,结果如表 2 所示. 由表 2 可知,随着氮气流量的增加晶粒尺寸先增大后减小;氩氮比率为 20:6 时,衍射峰最为尖锐,半高峰宽出现最小值,为 0.353°,晶粒尺寸出现最大值,为 25.504 nm. 该结果与前文得出的结果相一致. 随着氮气流量的增加,薄膜的晶格常数随之增加. 从图 1 也可以看出,W₂N (111)衍射峰向小角度偏移. 值得注意的是,当氩氮比为 20:4 时,W₂N 薄膜的晶格常数为 0.405 64 nm,这一数值远小于其

他薄膜的晶格常数. 产生这种现象的原因是,在氮气浓度较低的情况下,Ar 离子浓度较大,轰击能力较强,薄膜内部残余压应力较大,晶格常数偏小,由此导致衍射峰向大角度偏移. 当氩氮比为

20 : 12 时,薄膜的晶格常数为 0.428 60 nm,偏移较大. 这是因为随着 Ar 离子的轰击能力下降,薄膜内部由残余压应力向残余拉应力改变,晶格膨胀使 $W_2N(111)$ 衍射峰向小角度偏移^[13].

表 2 不同氩氮比率下在 Si 衬底上沉积的 W_2N 薄膜的参数

| 参数 | 不同氩氮比率的 W_2N 薄膜 | | | | |
|----------|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| | 20 : 4 | 20 : 6 | 20 : 8 | 20 : 10 | 20 : 12 |
| 半高峰宽/(°) | 0.363 | 0.353 | 0.384 | 0.493 | 0.527 |
| 晶格常数/nm | 0.405 64 | 0.417 86 | 0.419 58 | 0.425 69 | 0.428 60 |
| 晶粒大小/nm | 22.975 | 25.504 | 21.308 | 21.246 | 18.750 |

图 2 是氩氮比率为 20 : 6 时制备的 W_2N 薄膜的 SEM 图,其中图(a)和图(b)分别为 W_2N 薄膜的表面和横截面图. 从图 2 可以看出, W_2N 薄膜的表面平整光滑,由致密的晶粒组成,呈典型的柱状生长. 薄膜厚度为 410 nm 左右,晶粒大小为 20~30 nm 左右,该结果与 XRD 计算的结果一致.

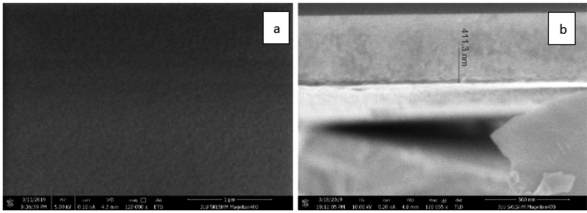


图 2 氩氮比率为 20 : 6 时制备的 W_2N 薄膜的 SEM 图

2.2 Y-Cr:W₂N 薄膜的结构

为了进一步优化 W_2N 薄膜的力学及摩擦学性能,在最佳氩氮比率 20 : 6 下制备不同掺杂功率的 Y-Cr: W_2N 薄膜. 图 3 为不同 Y-Cr 掺杂功率下,在 Si 衬底上制备的 W_2N 薄膜的 XRD 图. 从图 3 可以看出,未掺杂 Y、Cr 的 W_2N 薄膜表现出良好的结晶性,具有(111)、(200)和(220)方向的衍射峰,其中晶体的(111)衍射峰方向表现为择优取向. 当溅射功率为 20 W 时,(111)衍射峰消失,(200)衍射峰急剧增加,成为薄膜的择优生长方向. 当掺杂功率增加到 30 W 以上时,(111)和(200)衍射峰消失,表明此时薄膜处于非晶状态. 在所有的沉积薄膜中都未检测到有关 Y、Cr、CrN 的衍射峰. 其原因是:掺杂功率为 20 W 时,适量的 Y 原子和 Cr 原子取代了 W 原子的位置,形成置换固溶体,导致择优生长方向改变;当掺杂功率过高时,Y、Cr 原子的溅射率过高,可能导致 W 原

子的溅射率相对下降,使得大部分 Y、Cr 原子掺杂到薄膜的晶界处,从而导致结晶性变差或形成非晶^[14].

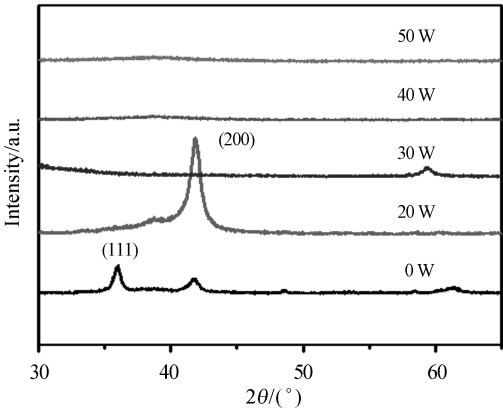


图 3 不同掺杂功率下在 Si 衬底上制备的 Y-Cr: W_2N 薄膜的 XRD 图

2.3 Y-Cr:W₂N 薄膜的组成成分

图 4 为不同掺杂功率下在 Si 衬底上制备的 Y-Cr: W_2N 薄膜的 EDX 能谱. 图 4(a)为未掺杂的 W_2N 薄膜的 EDX 能谱. 由图 4(a)可以看出,N 元素的原子百分比为 32.19 at.%,W 元素的原子百分比为 67.81 at.%,W 原子与 N 原子的比例约为 2 : 1,这表明沉积的薄膜为严格化学计量比的 W_2N 薄膜. 此结果与 XRD 得出的结果相一致. 图 4(b-d)为不同掺杂功率下的 Y-Cr: W_2N 薄膜的 EDX 能谱. 由图 4(b-d)可知,Y、Cr 原子的含量几乎呈线性增加,N 原子的含量略有增加,而 W 原子的含量由未掺杂的 69.81 at.% 逐渐减少到 36.57 at.%. 这表明 Cr 原子可能取代 W 原子与 N 原子形成了置换固溶体,但由于晶粒过于细小或处于非晶状态,因此在 XRD 中难以呈现^[15].

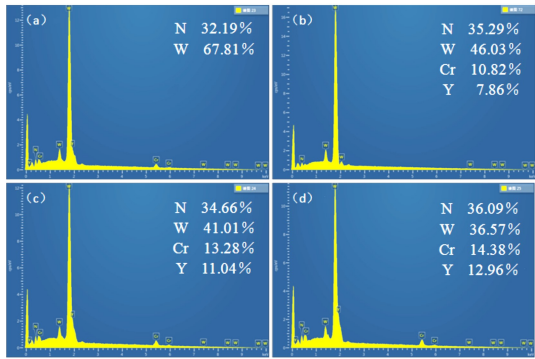


图 4 不同掺杂功率下在 Si 衬底上制备的 Y-Cr:W₂N 薄膜的 EDX 能谱(a 为 0 W、b 为 20 W、c 为 30 W、d 为 40 W)

2.4 Y-Cr:W₂N 薄膜的力学性能

图 5 为掺杂功率与样品硬度和弹性模量之间的关系. 在未掺杂金属 Y、Cr 时,样品的硬度为 21.45 GPa. 随着掺杂功率的增加,硬度值表现为先增大后减小的趋势. 当溅射功率为 20 W 和 30 W 时,薄膜的硬度分别是 22.77 Gpa 和 23.71 GPa,并且在 30 W 时薄膜的硬度值最大. 当掺杂功率为 50 W 时,薄膜的硬度下降到 18.367 GPa. 这表明,Y、Cr 元素的掺入对薄膜的硬度能够产生影响. 产生这种现象的原因是,薄膜的硬度会受到自身残余应力的影响,当薄膜存在拉伸应力时,薄膜的硬度会减小;当薄膜存在压缩应力时,薄膜的硬度会有所增加^[16]. 通过计算可知,掺杂功率为 20 W 时,薄膜的晶格应变为-0.78,表明薄膜存在压缩应力.

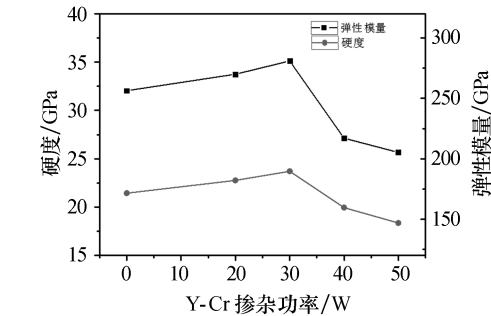


图 5 不同掺杂功率下在不锈钢衬底上沉积的 Y-Cr:W₂N 薄膜的硬度和弹性模量

文献[17]研究表明,融入固溶体中的溶质原子能够造成晶格畸变,晶格畸变可增大位错运动的阻力,使滑移难以进行,从而使合金固溶体的硬度增加. 文献[18]研究表明,适当的溶质原子浓度可提高材料的强度和硬度. 当掺杂功率为 30 W

时,大量的 Y、Cr 元素掺入到晶界当中,少部分的 Cr 原子取代 W 原子的位置,使薄膜呈现非晶状态,固溶体达到最大强化强度,因此此时硬度及弹性模量最大. 而当掺杂功率进一步增加时,大量金属 Y 的掺入使薄膜的硬度下降.

2.5 Y-Cr:W₂N 薄膜的摩擦学性能

图 6(a-e)为不同 Y-Cr 掺杂功率下在 A304 不锈钢衬底上制备的 Y-Cr:W₂N 薄膜的摩擦系数,图 6(f)为平均摩擦系数与 Y-Cr 掺杂功率的变化关系. 从图 6(a-e)可以看出,摩擦曲线分为“跑合”磨损阶段和“稳定”磨损阶段. Y-Cr:W₂N 薄膜的“跑合”磨损阶段所用的时间少于未掺杂的 W₂N 薄膜所用的时间,并且“稳定”摩擦阶段的曲线更加平滑,这表明 Y-Cr:W₂N 薄膜的摩擦学性能优于未掺杂的 W₂N 薄膜. 由图 6(f)可知,随着掺杂功率的增加,W₂N 薄膜的平均摩擦系数先减小后增大. 掺杂功率为 20 W 时,Y-Cr:W₂N 薄膜的平均磨擦系数最小,为 0.37. 近年来,国内外研究者常用 H^3/E^{*2} 比(E^* 是有效弹性模量, $E^* = E/(1 - \mu^2)$, μ 是泊松比)来解释塑性形变的抗性和薄膜的摩擦学性能^[19]. 当掺杂功率为 20 W 时, H^3/E^{*2} 的比值最小,这表明此时的摩擦学性能最好.

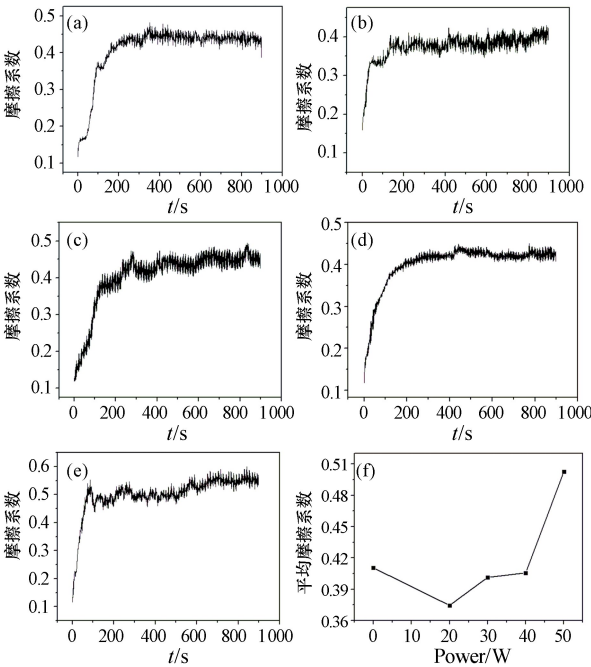


图 6 不同掺杂功率下在不锈钢衬底上制备的 Y-Cr:W₂N 薄膜的摩擦系数(a 为 0 W、b 为 20 W、c 为 30 W、d 为 40 W、e 为 50 W、f 为平均摩擦系数)

3 结论

本文采用射频磁控溅射法,通过改变氩氮比率制备了 W_2N 薄膜。研究表明,制备 W_2N 薄膜的最佳氩氮比率为 20 : 6。为了进一步改善 W_2N 薄膜的力学和摩擦学性能,采用射频和直流磁控共溅射的方法制备了金属 Y 和 Cr 共掺杂的 Y-Cr: W_2N 薄膜。由 XRD 分析表明,掺杂功率为 20 W 时,薄膜出现(200)晶向的择优取向;当溅射功率增加至 30 W 时,薄膜呈现非晶状态。由 EDX 图谱分析表明,随着溅射功率的增加,Y、Cr 原子的含量呈现线性增长,说明 Y、Cr 元素掺入到了 W_2N 薄膜中。掺杂功率为 30 W 时的 Y-Cr: W_2N 薄膜的硬度(23.71 GPa)高于未掺杂的 W_2N 薄膜的硬度(21.45 GPa),且弹性模量由 256.338 GPa 增加至 280.888 GPa。Y-Cr: W_2N 薄膜的平均摩擦系数在掺杂功率为 20 W 时最小,为 0.37。以上结果表明,Y-Cr: W_2N 薄膜的力学和摩擦学性能优于未掺杂的 W_2N 薄膜。本文在研究中,未对高温下 Y-Cr: W_2N 薄膜的稳定性进行研究,今后将对此问题进行探究。

参考文献:

- [1] CHOU W J, SUN C H, YU G P, et al. Optimization of the deposition process of ZrN and TiN thin films on Si(100) using design of experiment method [J]. *Mater Chem Phys*, 2003, 82(1): 228-236.
- [2] BAO M D, XU X B, ZHANG H J, et al. Tribological behavior at elevated temperature of multilayer TiCN/TiC/TiN hard coatings produced by chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(2): 833-836.
- [3] 张楠楠, 曹文慧, 林丹阳, 等. 等离子喷涂 NiCr/Cr₂C₃/Ni/C 及其复合涂层的耐磨性能[J]. *沈阳工业大学学报*, 2019, 41(1): 36-41.
- [4] MIKULA M, PLASIENKA D, DAVIDE G, et al. Toughness enhancement in highly NbN-alloyed Ti-Al-N hard coatings[J]. *Acta Mater*, 2016, 121: 59-67.
- [5] 梁俊才, 穆健刚, 张凤戈, 等. 硬质涂层用镀膜靶材的研究[J]. *粉末冶金工业*, 2014(2): 38-43.
- [6] FISCHER A C. The measurement of hardness of very hard materials[J]. *Surf Coat Technol*, 2016, 291(15): 314-317.
- [7] WANG M X, ZHANG J J, YANG J L, et al. Synthesis of nanoscale multilayered ZrN/ W_2N multilayered coatings by magnetron sputtering [J]. *Surf*

Coat Technol, 2018, 201(15): 6800-6803.

- [8] CHEN T, YU L H, JU H B, et al. Influence of Ag content on the microstructure, mechanical, and tribological properties of ZrN-Ag films[J]. *J Nano Res*, 2018, 54: 88-97.
- [9] YUAN Z G, YANG J F, WANG X P, et al. Effect of Al content on the microstructure and mechanical properties of Mo-Al-Si-N films synthesized by DC magnetron sputtering [J]. *Surf Coat Technol*, 2010, 204(21): 3371-3375.
- [10] PORNPRASERTSUK R, KOSASANG O, SOMROOP K, et al. Proton conductivity of Y-doped BaZrO₃: pellets and thin films[J]. *Solid State Sci*, 2011, 13(7): 1429-1437.
- [11] 郑雷磊. ZnO 薄膜的制备及其特性研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.
- [12] ZHU H F, SUN X, KANG L M, et al. Charge transport behaviors in epitaxial BiFeO₃, thick films sputtered with different Ar/O₂ flow ratios [J]. *Scripta Mater*, 2016, 115: 62-65.
- [13] HWANG J D, HO T H. Effects of oxygen content on the structural, optical and electrical properties of NiO films fabricated by radio-frequency magnetron sputtering [J]. *Mater Sci Semicon Proc*, 2017, 71: 396-400.
- [14] MAYRHOFFER P H, HOVSEPIAN P E, MITTERER C, et al. Calorimetric evidence for frictional self-adaptation of TiAlN/VN superlattice coatings[J]. *Surf Coat Technol*, 2004, 177: 341-347.
- [15] ZHU M F, SO F C, NICOLET M A. Amorphous Ni-N-W film as a diffusion barrier between aluminum and silicon[J]. *Thin Solid Films*, 1985, 245: 130-135.
- [16] 黄惠茹, 李晓阳, 张琳琳, 等. 淬火低碳钢硬度、残余应力和微观组织间的关系[J]. *学技术与工程*, 2017, 34: 191-196.
- [17] REITER A E, DERFLINGER V H, HANSELMANN B, et al. Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation[J]. *Surf Coat Technol*, 2005, 200(7): 2114-2122.
- [18] LI D K, CHEN J F, ZOU C W, et al. Effects of Al concentrations on the microstructure and mechanical properties of Ti-Al-N films deposited by RF-ICPIS enhanced magnetron sputtering [J]. *J Alloy Compd*, 2014, 609: 239-243.
- [19] PILLOU D, PIERSON J F, MARQUES A P, et al. Structural changes in ZrSiN films vs their silicon content[J]. *Surf Coat Technol*, 2004, 180: 352-356.