

文章编号: 1004-4353(2020)02-0122-07

金属 Y 掺杂 Mo-N 薄膜的机械性能和摩擦学性质研究

栾书多, 张佳鑫, 顾广瑞*

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 利用射频磁控和直流磁控共溅射的方法制备了金属 Y 掺杂的 Mo-N 薄膜. 对制备的薄膜样品进行元素组成、微观结构、表面形貌、摩擦学性质分析显示: 薄膜的择优取向由未掺杂时的 γ -Mo₂N(111) 改变为 Y 掺杂后的 γ -Mo₂N(200). 与未掺杂的 Mo-N 薄膜相比较, 所制备的 MoYN 薄膜的硬度明显降低, 但耐磨性和平均摩擦系数均有所改善. 其中 Y 掺杂含量为 9.44at% 时, 薄膜的耐磨性为最佳, 平均摩擦系数为最小(0.283), 硬度为 (24.13 ± 3.15) GPa.

关键词: 磁控共溅射; Mo-N 薄膜; 摩擦学性能

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

Mechanical and tribological properties of Y-doped Mo-N films

LUAN Shuduo, ZHANG Jiaxin, GU Guangrui*

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

Abstract: A series of Y-doped Mo-N films were prepared by RF magnetron and DC magnetron co-sputtering. The element composition, microstructure, surface morphology, tribological properties of the film samples show that the preferred orientation of Mo-N film without doping is γ -Mo₂N(111) and the preferred orientation of MoYN film after doping is changed to γ -Mo₂N(200). Compared with the undoped Mo-N films, the hardness of the prepared MoYN films is decreased, while the wear resistance and average friction coefficient are increased. When the Y doping content is 9.44at%, the wear resistance is the best, the average friction coefficient is 0.283, and the hardness is (24.13 ± 3.15) GPa.

Keywords: magnetron co-sputtering; Mo-N thin films; tribological properties

0 引言

Mo-N 薄膜是一类典型的过渡金属氮化物, 因其硬度较高, 化学性质稳定, 且耐腐蚀和耐磨损, 因此被广泛应用于硬质涂层的制备^[1]. 但在一些特殊的实际应用中, 如干式加工以及难加工材料等, Mo-N 薄膜涂层仍难以满足需要. 张国光等^[2]的研究表明, 在 Mo-N 薄膜的制备过程中掺杂 C、Si、Al、W 等元素可以改变其性质. Abele

等^[3]的研究表明, 在金属氮化物中掺杂适量的 Y 元素能够优化硬质涂层的摩擦学性能和改善干式加工特性. Xu 等^[4]采用反应磁控溅射法制备了 Al 掺杂的 MoAlN 薄膜, 发现掺杂 Al 不仅可以优化 Mo-N 薄膜的硬度和弹性模量, 而且还能改善薄膜的摩擦系数和磨损率. Xu 等^[5]通过直流磁控技术在 304 不锈钢衬底上制备了 MoN-Cu 薄膜, 发现掺杂 Cu 元素能够细化晶粒和优化薄膜摩擦学性能. 基于上述研究, 本文制备掺杂 Y 元

收稿日期: 2019-12-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51272224)

* 通信作者: 顾广瑞(1970—), 男, 博士, 教授, 研究方向为功能材料物理.

素的 MoYN 薄膜,并讨论 MoYN 薄膜的硬度及其摩擦磨损性能.

1 实验

目前,用于制备 Mo-N 薄膜的沉积方式主要包括离子束溅射法、化学气相沉积法、程序升温法、溶胶-凝胶法和磁控溅射法.在这些方法中,磁控溅射方法具有成本低、操作方便、沉积速率大以及制备的薄膜表面光滑、均匀等优点,因此本文实验采用射频磁控和直流磁控共溅射的方法制备掺杂 Y 元素的 Mo-N 薄膜.

在 Si(100)衬底和 A304 不锈钢衬底上分别制备 Y 掺杂的 Mo-N 薄膜(MoYN 薄膜)和未进行掺杂的 Mo-N 薄膜.制备时,使用射频磁控电源溅射 Mo 靶材(纯度为 99.9%),使用直流磁控电源溅射金属 Y 靶材(纯度为 99.9%),靶材到衬底间的距离均为 60 mm.实验时,先将实验背景真空抽至 6×10^{-4} Pa,然后将 Ar 气和 N₂ 气的混合气体(体积比为 20 : 6)通入实验腔室中(作为背景气体);将腔室中的压强调节至 0.4 Pa,温度提高至 300 ℃.在沉积薄膜之前,为了清除可能粘附在靶材表面上的杂质,先对靶材进行 15 min 的预溅射.沉积薄膜时,为使衬底表面具有良好的粘附

性,首先打开射频磁控电源(功率设置为 120 W)对 Mo 靶单独溅射 40 min,以此在衬底表面沉积 Mo-N 薄膜;然后再打开直流磁控电源,并将功率分别设置为 0、15、20、30 W 对 Y 靶进行溅射.双靶(Mo 靶和 Y 靶)共溅射的时间为 80 min.沉积过程中保持所有的实验参数稳定.实验结束后,关闭仪器静置一段时间,待温度冷却后取出样品.实验制备条件如表 1 所示.

利用能量色散 X 射线光谱仪(EDX)和 X 射线衍射仪(XRD)对在 Si(100)衬底上制备的样品的元素组成以及晶体结构进行测定;利用扫描电子显微镜(SEM)观察在 Si(100)衬底上制备的不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的表面形貌;利用纳米压痕仪测量在不锈钢衬底上制备的薄膜样品的硬度和弹性模量;利用高温摩擦磨损试验机测量在不锈钢衬底上制备的样品的摩擦系数曲线.为了更好地分析 MoYN 薄膜的摩擦磨损性能,在摩擦实验后通过三维轮廓仪(3D Profilometer)观察薄膜表面以及磨痕的二维图像.

2 结果与讨论

图 1 为在 Si(100)衬底上制备的不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的 EDX 能谱图,其中图 1(a)

表 1 Y 掺杂 Mo-N 薄膜的制备条件

沉积参数	背景真空/ Pa	Mo 靶射频 功率/W	Y 靶直流 功率/W	溅射压强/ Pa	氩气流量/ 氮气流量	沉积时间/ min	掺杂时间/ min	衬底温度/ ℃
数值	$<5\times 10^{-4}$	120	0~30	0.4	20 : 6	120	80	300

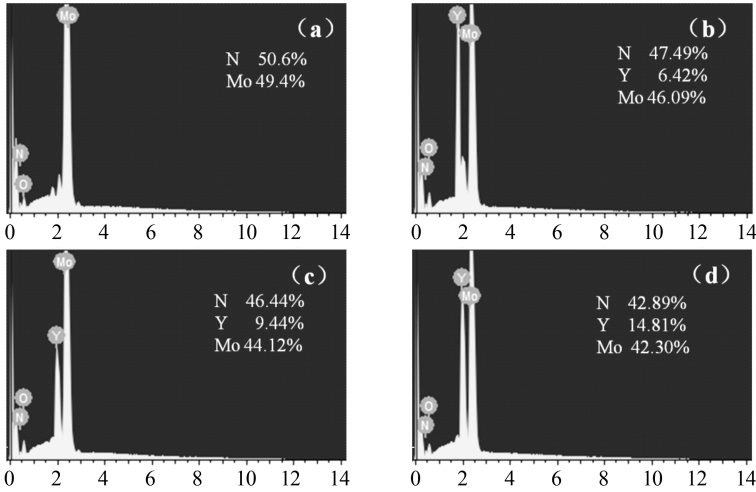


图 1 在 Si(100)衬底上制备的不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的 EDX 能谱图

为未掺杂 Y 元素的 Mo-N 薄膜. 由图 1 可以看出: 图 1(b)~(d)中均含有 N 元素、Mo 元素、Y 元素和微量的 O 元素, 说明 Y 元素已成功地掺入到 Mo-N 薄膜中. 在图 1 中能够观察到微量的 O 元素, 可能是衬底表面发生了氧化, 或者是由于薄膜表面吸附了氧气和水蒸气所致. 去除杂质氧的原子浓度, 掺杂功率从 15 W 逐步增大到 30 W 时, Y 原子的相对原子浓度从 6.42at.% 逐步增大到 14.81at.%, N 原子的相对原子浓度从未掺杂时的 50.6at.% 逐步下降至 42.9at.%, Mo 原子的相对原子浓度从未掺杂时的 49.4at.% 逐步下降至 42.3at.%. N 原子和 Mo 原子的相对原子浓度随掺杂功率增大而下降的原因是, 掺杂功率的逐步增大会导致越来越多的 Y 原子被溅射出来并参与到反应中, 进而促使其和 N 原子、Mo 原子进一步生成 MoYN 薄膜.

图 2 为在 Si(100)衬底上制备的不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的 XRD 图. 由图 2 可以看出, 未掺杂的 Mo-N 薄膜具有尖锐的 γ -Mo₂N(111)、(200)和(220)衍射峰, 且在 37.3°处有明显的 Mo₂N(111)优先取向. 衍射峰形状尖锐表明未掺杂的 Mo-N 薄膜具备良好的结晶性. 掺杂后的 MoYN 薄膜与未掺杂的薄膜样品相比, 衍射峰的数量和位置虽未出现明显变化, 但强度明显不同: 当掺杂功率为 15 W 时, Mo₂N(111)和(220)衍射峰的强度比未掺杂时明显降低, Mo₂N(200)衍射峰则明显增高; 当掺杂功率为 20 W 时, Mo₂N(111)衍射峰的强度比掺杂功率为 15 W 时明显增高, Mo₂N(200)衍射峰的强度比掺杂功率为 15 W 时明显下降, 而 Mo₂N(220)衍射峰的强度则与掺杂功率为 15 W 时基本一致; 当掺杂功率为 30 W 时, Mo₂N(111)和(220)衍射峰的强度与掺杂功率为 20 W 时相近, 而 Mo₂N(200)衍射峰的强度则比掺杂功率为 20 W 时大幅降低, 且此时

Mo₂N(200)和(220)衍射峰的强度极其微弱, 表明此时的 MoYN 薄膜并不具备良好的结晶性.

从图 2 中还可看出: 当适量的 Y 原子掺杂到 Mo-N 薄膜中后, 薄膜的优先生长取向发生了改变, 即从 γ -Mo₂N(111)方向改变为 γ -Mo₂N(200)方向, 且在掺杂功率为 15 W 时 Mo₂N(200)衍射峰的强度最高. 值得注意的是, 在图 2 中并没有观察到和 Y 元素相对应的衍射峰. 其原因可能是 Y 原子置换了 Mo-N 薄膜中的 Mo 原子, 或 Y 原子存在于 Mo-N 薄膜的晶界处, 并自发向晶界集中. 掺杂 Y 后 Mo-N 薄膜晶相发生转变的原因可能是由于掺入 Y 元素后薄膜出现了晶界偏聚现象. 当 Y 的掺杂含量增加到 14.81at.% 时, 薄膜结晶性迅速减小, 表明过多 Y 原子能够抑制薄膜的生长.

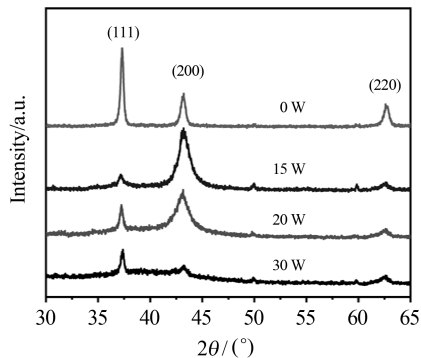


图 2 在 Si(100)衬底上制备的不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的 XRD 图

利用 Jade6.0 软件对图 2 中的 XRD 数据进行处理和分析(背景去除和光滑处理), 以此估算出 Mo-N 薄膜(200)相的晶粒尺寸、晶格常数和晶格应变等结构参数, 结果见表 2.

由表 2 可以看出, Mo₂N(200)相的晶粒尺寸随掺杂功率的增大而逐步减小, 其原因可能是: 一是由于 Y 掺杂量增加所致, Y 掺杂含量变化导致晶粒尺寸减小已有文献^[6]报道. 二是因为采用共溅射的方式制备 MoYN 薄膜时, 增加 Y 靶功率

表 2 不同溅射功率下 Y 掺杂 Mo-N 薄膜(200)相的结构参数

沉积功率/W	2θ/(°)	FWHM/(°)	晶粒尺寸/nm	晶格常数/nm	晶格应变
0	43.18	0.469	18.01	0.418 7	+0.595 9
15	43.06	0.767	11.01	0.419 8	+0.860 1
20	43.18	0.838	10.08	0.418 7	+0.595 9
30	43.22	0.885	9.55	0.417 8	+0.379 6

不仅会导致沉积速率上升,而且还会降低溅射粒子的成核自由能,进而导致临界成核的尺寸变小。

图3是在Si(100)衬底上制备的未掺杂Y的样品和掺杂功率为20 W的样品的表面形貌,其中图3(a)为0 W的SEM图(插图为横截面图), (b)为20 W的SEM图。由图3(a)可以看出,未掺杂的Mo-N薄膜其表面平滑,晶粒密集,且具有明显的柱状生长特点。由图3(b)可以看出,掺杂功

率为20 W的样品其表面相对平整,晶粒稀疏,且尺寸明显减小。该结果与上述由X射线衍射数据计算出的晶粒尺寸相符。

样品的硬度以及弹性模量使用纳米压痕仪测量。测量时使用CSM(连续刚度测量)模式,载荷为3 mN,且保持压痕穿透深度(D)和薄膜厚度(H)的比值小于0.1。每个待测样品选取5个点进行测试,并以平均值作为样品的硬度值。

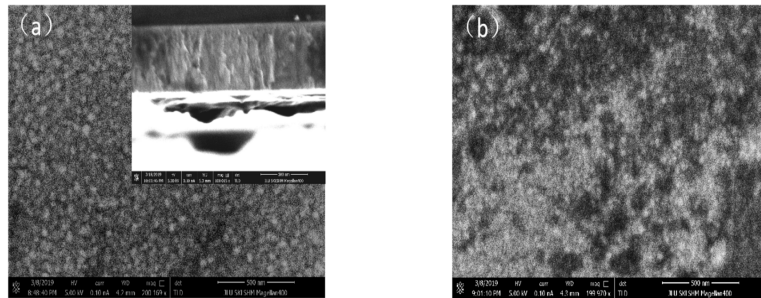


图3 在Si(100)衬底上制备的不同Y掺杂含量的MoYN薄膜的SEM图

图4为MoYN薄膜的硬度和弹性模量随Y含量变化的情况。由图4可以看出,未掺杂样品的硬度值为 (25.07 ± 3.50) GPa,该结果与文献[7-8]的结果相同。掺杂Y薄膜的硬度均低于未掺杂薄膜的硬度,其中:Y的掺杂含量为6.42at.%时,薄膜的硬度下降至 (23.204 ± 1.41) GPa;Y的掺杂含量增加到9.44at.%时,薄膜的硬度出现小幅增长,达到 (24.13 ± 3.15) GPa。结合MoYN薄膜的晶粒尺寸变化可以发现,Y含量在6.42at.%~9.44at.%范围内时,MoYN薄膜的 γ -Mo₂N(200)相的晶粒尺寸随掺杂浓度的增加而减小,这一变化符合Hall-Petch效应,即薄膜的晶粒尺寸越小薄膜的硬度越大。Y掺杂量为14.81at.%时,MoYN薄膜的硬度迅速减小,其原因可能是薄膜的结晶性下降而导致。

由图4还可以看出,随着Y掺杂含量的增加MoYN薄膜的弹性模量由 (265.67 ± 17.39) GPa逐步降低到 (199.55 ± 14.37) GPa,这是因为当掺杂的Y含量不断增大时,会有更多的Y原子进入到Mo-N薄膜的晶界处,进而导致MoYN薄膜的原子间距增大,弹性模量减小。

图5是使用纳米压痕仪检测不同Y掺杂含量薄膜样品所获得的载荷-位移曲线,其中Y的

掺杂含量分别为:(a)0at.%,(b)6.42at.%,(c)9.44at.%,(d)14.81at.%。

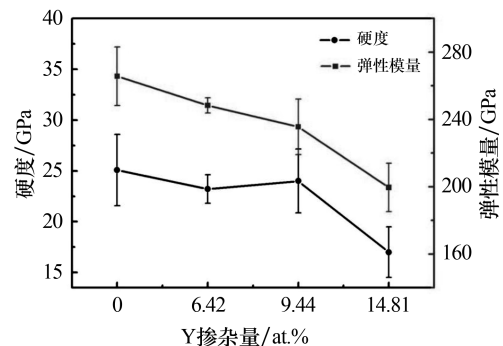


图4 MoYN薄膜的硬度和弹性模量随Y掺杂含量的变化关系

根据图5中的数据,利用下列公式即可求出样品的弹性恢复率(R):

$$R = \left(\frac{H_{\max} - H_r}{H_{\max}} \right) \times 100\%.$$

其中: H_r 是残留压痕深度,即压头在样品上留下的永久塑性变形; H_{\max} 是最大压痕深度,即最大位移值。经计算得:未掺杂Mo-N薄膜的弹性恢复率为50.9%,Y掺杂量为6.42at.%和9.44at.%的MoYN薄膜的弹性恢复率分别为60.6%和57.8%。上述结果表明,Y掺杂量为6.42at.%和9.44at.%

的 MoYN 薄膜在定性意义上具有较强的刚度. 因薄膜的弹性恢复率与硬度和弹性模量具有密切关

系, 因此上述结果也表明掺杂 Y 的 MoYN 薄膜具有更好的机械性能.

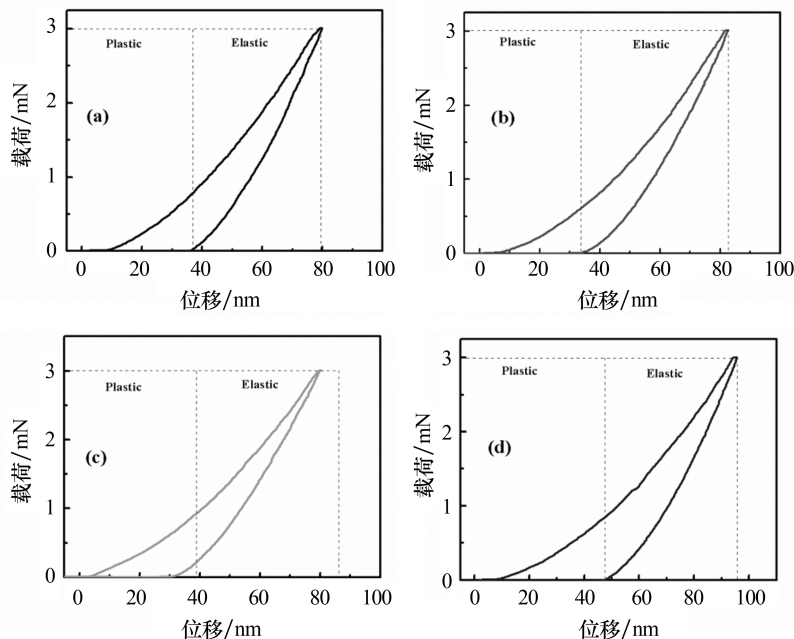


图 5 不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的载荷-位移曲线

研究显示, 硬度和弹性模量的比值 (H/E) 是描述材料抵抗弹性应变失效的关键参数^[9], H^3/E^{*2} (E^{*2} 为有效弹性模量, $E^{*2} = \frac{E}{1-\mu^2}$, μ 为泊松比) 与塑性形变的抗性以及薄膜的摩擦学性质密切相关^[10]. 为此, 绘制在不锈钢衬底上制备的不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的 H/E 值和 H^3/E^{*2} 值图, 如图 6 所示.

由图 6 可以看出, 未掺杂 Mo-N 薄膜的 H/E 值为 0.185, H^3/E^{*2} 值为 0.094 GPa. Y 掺杂 Mo-N 薄膜的 H/E 值随掺杂含量的增加出现不同的变化趋势: 当掺杂含量为 0~6.42at.% 时, H/E 值呈小幅下降趋势; 当掺杂含量为 6.42at.%~9.44at.% 时, H/E 值呈上升趋势; 当掺杂含量为 9.44at.%~14.81at.% 时, H/E 值呈现骤降趋势. 其中在 Y 掺杂含量为 9.44at.% 时 H/E 值达到最大, 为 0.210. H^3/E^{*2} 值的变化与 H/E 值的变化趋势相同, 在掺杂含量为 9.44at.% 时也达到最大值, 为 0.102 GPa.

在室温下, 对在不锈钢衬底上制备的不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜进行磨损实验. 实验荷载恒定为 3 N, 磨损时间为 15 min, 对应物为 Al_2O_3

(直径为 9 mm). 磨损过程中摩擦系数的变化情况如图 7 所示. 由图 7 可以看出, 掺杂 Y 含量为 0、6.42at.%、9.44at.% 的样品其磨损在滑动时间超过 300 s 后均达到稳定状态; 而掺杂 Y 含量为 14.81at.% 的样品其磨损在 800 s 内始终没有达到稳定状态并保持增大趋势. 掺杂 Y 含量为 14.81at.% 的样品所表现出的这一现象可能归因于其 H/E 值发生骤减.

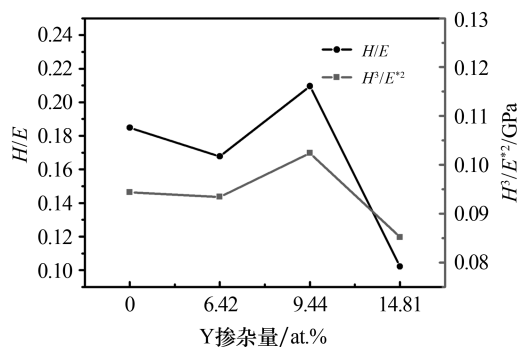


图 6 在不锈钢衬底上制备的不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的 H/E 值和 H^3/E^{*2} 值

根据图 7 绘制不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的平均摩擦系数曲线, 如图 8 所示. 由图 8 可以看出, MoYN 薄膜的平均摩擦系数均低于未掺杂

Mo-N 薄膜,其中未掺杂 Mo-N 薄膜的平均摩擦系数为 0.37,而 Y 掺杂含量分别为 6.42at.%、9.44at.%、14.81at.% 的各样品的平均摩擦系数分

别为 0.367、0.283、0.314. 上述结果表明,MoYN 薄膜在 Y 掺杂含量为 9.44at.% 时具有最好的减摩性能.

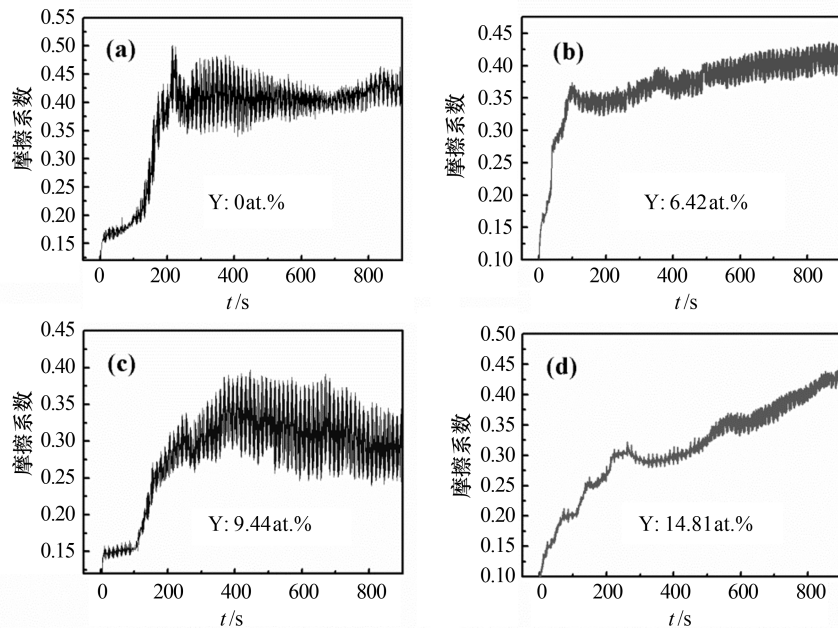


图 7 在不锈钢衬底上制备的不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的摩擦系数曲线

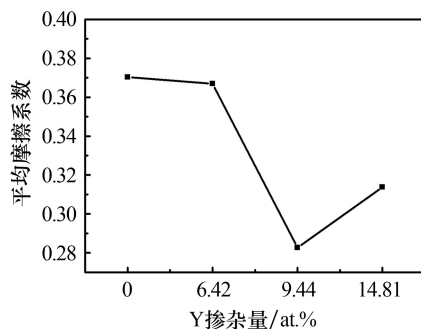


图 8 在不锈钢衬底上制备的不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的平均摩擦系数

利用三维轮廓仪对摩擦实验后的样品进行表征,结果如图 9 所示.由图 9(a)可以看出,样品表面具有较深的磨损轨迹和较大的表面粗糙度.由图 9(b)可以看出,样品表面形成的犁沟数量比图 9(a)有所减少,且其深度也低于图 9(a);图 9(b)中 b_1 处的犁沟的右侧有少量不规则物质,这可能是磨料的残留物,或是由样品表面氧化所致.由图 9(c)可以看出,样品表面的犁沟数量比图 9(a)更少,且深度更浅;沿对应物滑动方向呈现出很多细小的划痕,表明 MoYN 薄膜的磨损机制主要是磨料磨损.由图 9(d)可以看出,样品表面的犁沟数

量比图 9(c)有所增加,磨损也略高于图 9(c).由以上可知,Y 掺杂可有效提高 Mo-N 薄膜的耐磨性能.这主要是由于金属 Y 进入到 Mo-N 薄膜的晶格中后可起到阻塞晶界滑动的作用,并可以减少样品与对应物的接触应力.另外,表面粗糙度下降也可导致平均摩擦系数减小.上述制备的 MoYN 薄膜中,Y 掺杂含量为 9.44at.% 时的薄膜的耐磨性最佳,该结果与上述得到的 Y 含量为 9.44at.% 时具有最佳摩擦系数的结果相符.

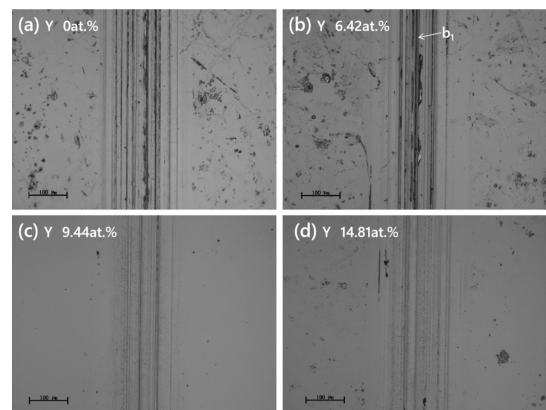


图 9 不同 Y 掺杂含量的 MoYN 薄膜的磨痕轨迹

3 结论

本文采用射频直流磁控共溅射方法制备了金属 Y 掺杂的 Mo-N 薄膜. 对所制备的样品的元素组成和晶体结构进行分析表明, Y 元素掺入 Mo-N 薄膜晶格后, 薄膜的优先生长取向由未掺杂时的 γ -Mo₂N (111) 方向改变为 Y 掺杂后的 γ -Mo₂N (200) 方向, 其中 Y 掺杂含量为 9.44at. % 的薄膜具有最强的 Mo₂N (200) 衍射峰. MoYN 薄膜的晶粒尺寸和密度均小于未掺杂 Mo-N 薄膜, 其原因是 Y 原子掺入到 Mo-N 薄膜的晶格中所致. 对所制备的样品的摩擦磨损性能进行表征及分析发现, MoYN 薄膜的硬度低于未掺杂 Mo-N 薄膜, 这是由 Hall-Petch 效应所致. MoYN 薄膜的弹性模量随 Y 掺杂含量的上升而逐渐下降, 但弹性恢复率有所改善, 这表明 MoYN 薄膜的刚度大于未掺杂 Mo-N 薄膜. MoYN 薄膜的平均摩擦系数低于未掺杂 Mo-N 薄膜, 其原因是 Y 原子掺入到 Mo-N 薄膜的晶界处后阻碍了晶界滑动. 由以上结果表明, 掺杂金属 Y 可有效改善 Mo-N 薄膜的摩擦学性质, 其中 Y 掺杂量为 9.44at. % 时 MoYN 薄膜具有最佳的机械特性和摩擦学特性.

参考文献:

- [1] 袁志刚. 氮化钼基纳米复合硬质薄膜的制备、表征及性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2011: 2-25.
- [2] 张国光, 李春, 方前锋. 氮化钼基硬质涂层研究进展[J]. 航空制造技术, 2009, 22: 83-85.

- [3] ABELE E, SCHRAMM B, BERGER C, et al. Dry machining using CrA/YN coated carbides[J]. Plasma Processes & Polymers, 2007, 4(S1): S622-S627.
- [4] XU J, JU H, YU L, et al. Microstructure, oxidation resistance, mechanical and tribological properties of Mo-Al-N films by reactive magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2014, 103: 21-27.
- [5] XU X, SU F H, LI Z J. Microstructure and tribological behaviors of MoN-Cu nanocomposite coatings sliding against Si₃N₄ ball under dry and oil-lubricated conditions [J]. Wear, 2019, 434/435: 202994.
- [6] QI Z B, ZHU F P, WU Z T, et al. Influence of yttrium addition on microstructure and mechanical properties of ZrN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 231: 102-106.
- [7] HONG S G, SHIN D W, KIM K H. Syntheses and mechanical properties of quaternary Cr-Mo-Si-N coatings by a hybrid coating system[J]. Materials Science & Engineering: A, 2008, 487 (1/2): 586-590.
- [8] YUAN Z G, YANG J F, WANG X P, et al. Characterization and properties of quaternary Mo-Si-C-N coatings synthesized by magnetron sputtering technique[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: 3307-3312.
- [9] SUN W J, KOTHARI S, SUN C C. The relationship among tensile strength, Young's modulus, and indentation hardness of pharmaceutical compacts[J]. Powder Technology, 2018, 331: 1-6.
- [10] ANIRBAN M, SHUMAN X, TOM P, et al. Role of silicon in resisting subsurface plastic deformation in tribology of aluminium-silicon alloys[J]. Tribology International, 2010, 43(1/2): 381-387.