

# 深振荡磁控溅射制备柔性硬质纳米涂层的研究进展

王浩琦<sup>1,2</sup>, 周茜<sup>1</sup>, 孙丽<sup>1</sup>, 欧伊翔<sup>1,2,3</sup>, 金小越<sup>2</sup>, 张旭<sup>1</sup>, 华青松<sup>1</sup>, 庞盼<sup>2</sup>,  
罗军<sup>2</sup>, 陈琳<sup>2</sup>, 廖斌<sup>1</sup>, 欧阳晓平<sup>4</sup>, 鲍曼雨<sup>5</sup>

(1. 北京师范大学核科学与技术学院 射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875)

(2. 北京市辐射中心, 北京 100875)

(3. 长治医学院, 山西 长治 046000)

(4. 西北核物理研究所, 陕西 西安 710024)

(5. 北京金轮坤天特种机械有限公司, 北京 100083)

**摘要:** 柔性硬质纳米涂层具有高致密性、高表面完整性、高硬度、高韧性和高裂纹抵抗力特性, 是新一代高性能纳米涂层的一个重要发展方向, 但其制备难度高, 难以利用传统涂层制备技术实现。深振荡磁控溅射 (deep oscillation magnetron sputtering, DOMS) 技术是一种新型的高功率脉冲磁控溅射技术, 现已成为国际涂层研究领域的热点。DOMS 技术通过一系列调制的电压微脉冲振荡波形, 能够实现完全消除电弧放电和靶材近全离化, 获得高密度、低离子能量和高束流密度的等离子体, 能制备出具有低缺陷、高表面完整性、高致密性的高性能纳米涂层, 并且对纳米涂层的成分、结构和性能实现“剪裁化”的可控制备。本文综述了柔性硬质纳米涂层的特征以及 DOMS 制备柔性硬质纳米涂层的最新进展。

**关键词:** 深振荡磁控溅射; 高功率脉冲磁控溅射; 柔性硬质涂层; 摩擦磨损

**中图分类号:** TG174.44

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)08-2993-10

过渡金属氮化物涂层 (CrN、TiN 等) 具有优良的硬度和韧性特性, 被广泛地用作各类零部件表面的耐磨防护涂层<sup>[1-4]</sup>。零部件的服役条件处于磨损、重载等复杂苛刻工况时要求防护涂层同时具备高硬度、高韧性的特性来提升零部件的服役性能和使用寿命。一般来说, 硬质涂层很难同时实现高硬度和高韧性。要实现“硬而韧”的涂层, 需要同时考虑硬化和增韧的方法。随着多元化、纳米化、多层结构、纳米复合等新兴的涂层设计和先进的涂层制备技术的发展, 兼具高硬度和高韧性的硬质涂层成为一个重要的发展方向, 也是目前国内外涂层领域的研究热点。

制备纳米硬质涂层最常用的方法是物理气相沉积技术 (physical vapour deposition, PVD)。PVD 技术主要包括真空蒸镀、溅射镀膜、电弧等离子体镀、离子镀膜及分子束外延等。按溅射原理可分为 4 类: 阴极溅射, 反应辉光放电溅射, 磁控溅射和反应溅射<sup>[5]</sup>。与其他溅射工艺相比, 磁控溅射具有沉积速率高、沉积温度低和操作电压低的优点, 通过调节工艺参数, 能够方便改善薄膜显微结构, 获得高质量涂层, 特别

适合大规模工业化生产<sup>[6]</sup>。非平衡直流磁控溅射技术的发展解决了平衡直流磁控溅射沉积制备的涂层致密性问题, 改善了涂层质量。闭合场非平衡磁控溅射系统通过两端磁极相反的对置靶形成纵向闭合磁场提高镀膜区域磁场强度, 避免了电子流失, 增加了沉积区域的离子密度, 进而大幅度提高了沉积效率<sup>[7,8]</sup>。高功率脉冲磁控溅射技术 (high power pulsed magnetron sputtering/high power impulse magnetron sputtering, HPPMS/HiPIMS) 的出现解决了传统磁控溅射存在的靶材原子离化率和等离子体密度低的问题, 但是其沉积速率只有直流磁控溅射的 25%~35%<sup>[9]</sup>。调制脉冲磁控溅射技术 (modulated pulsed power magnetron sputtering, MPPMS) 通过微脉冲技术调控输出脉冲波形实现了电压和电流的同步, 解决了 HiPIMS 的沉积速率损失问题<sup>[10,11]</sup>。HiPIMS 和 MPPMS 的发展拓展了涂层的应用领域, 但是如何完全消除电弧放电现象、实现稳定高功率放电和高束流密度等离子体一直是 HiPIMS 和 MPPMS 反应溅射过程中一大挑战, 特别是在 TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等绝缘涂层的反应溅射沉积中。在

收稿日期: 2020-09-15

基金项目: 国家科技重大专项 (2017-VII-0012-0107); 国家自然科学基金联合基金重点项目 (U1865206); 广东省重点领域研发计划 (2019B090909002); 2020 年北科萌芽计划项目 (BGS202009); 北科院改革与发展项目 (PY2020GJ26)

作者简介: 王浩琦, 男, 1990 年生, 博士生, 北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875, E-mail: wanghaoqi@mail.bnu.edu.cn

HiPIMS 和 MPPMS 的研究中发现: 当在深振荡模式下产生一个长 MPPMS 脉冲时, MPPMS 反应溅射绝缘薄膜过程能够抑制靶面打弧现象, 消除反应溅射沉积涂层中微颗粒的形成, 获得高密度等离子体, 这种高功率脉冲模式就称为深振荡磁控溅射技术 (deep oscillation magnetron sputtering, DOMS)<sup>[12]</sup>。DOMS 技术具有高离化率、高等离子体密度和高沉积速率, 能促进纳米晶和非晶两相完全分离, 获得细小的纳米晶和致密的纳米晶/非晶强化界面, 制备的高致密厚涂层具有高硬、高韧性、高结合力、低残余应力、优异耐磨减摩复合性能, 目前已经实现了具有高硬度高韧性的 CrN/TiN 超晶格涂层<sup>[13]</sup>、硬而韧的 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米多层涂层<sup>[14]</sup>、TiSi(V)N 纳米复合涂层<sup>[15]</sup>的制备。

## 1 柔性硬质纳米涂层

### 1.1 柔性硬质纳米涂层的特性

TiN 涂层作为第 1 代硬质涂层, 主要应用于刀具的耐磨防护涂层<sup>[1]</sup>。经典摩擦学理论认为高硬度的涂层一定具有高耐磨特性, 因此早期的硬质涂层研究都热衷于获得超高硬度, 获得了一系列超高硬度(最高接近 100 GPa)硬质纳米涂层<sup>[16-18]</sup>。然而硬质涂层属于陶瓷材料, 其硬度的增加往往伴随韧性降低, 使得超硬涂层在很小的应变  $\epsilon$  下即破裂失效<sup>[19]</sup>。柔性硬质纳米涂层兼具高硬度、高韧性和高抗裂纹性能, 与传统硬质涂层相比, 能够承受更高的应变  $\epsilon$  而不破裂失效, 代表了新一代的高性能涂层的发展方向。其柔性硬质机理可以通过 Hooke 定律解释:

$$\sigma = \epsilon E \quad (1)$$

其中  $\sigma$  为外加应力,  $\epsilon$  为应变,  $E$  为材料的杨氏模量。高韧性涂层能够通过高弹性变形和小塑性变形承受大的应变  $\epsilon$ , 承受更高的载荷, 低塑性变形提高了其裂纹萌生扩展阈值, 获得了高抗裂性能。Zhang 等<sup>[4]</sup>和 Musil<sup>[20]</sup>分别对柔性硬质涂层定性描述为“hard yet tough”和“flexible hard coating”。Ou 和 Zhang 合作, 通过涂层的硬度  $H$ 、有效杨氏模量  $E^*$ 、 $H/E^*$ 、 $H^3/E^{*2}$ 、弹性回复  $W_e$ 、断裂韧性  $K_{IC}$  定量描述了柔性硬质 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 涂层, 并且进一步研究了柔性硬质涂层的摩擦学响应与失效行为<sup>[14]</sup>。

高韧性及高抗裂性能是柔性硬质纳米涂层的典型特征。韧性描述了涂层对因应力集中导致在结构缺陷附近产生裂纹的抵抗力, 提高韧性有效地增加涂层裂纹萌生和扩展抗力<sup>[21,22]</sup>, 避免应用过程中产生碎屑、剥落或灾难性失效。图 1 为采用深振荡磁控溅射复合脉冲直流磁控溅射技术可控制备的硬而韧 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米多层涂层<sup>[14]</sup>。硬而韧 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 涂层呈

现显著的“柔性硬质”特征, 研究发现硬而韧的 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 涂层在几个微米小尺度随 Si 断裂而“柔性”变形, 并未观测到裂纹产生。同时硬而韧纳米涂层具有较高的协同变形能力, 在摩擦磨损过程中可以调控裂纹萌生和扩展。这得益于柔性硬质 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米多层涂层中的纳米晶/非晶异质结构能有效抑制裂纹扩展, 同时通过纳米晶/非晶异质界面的变形来释放界面的应力集中, 释放裂纹扩展能量<sup>[14,23]</sup>。

涂层的韧性与基体的性质密切相关, 因此采用一种能减少基体影响的测试方法尤为重要, 截至目前尚无测量薄膜断裂韧性的统一标准。一般来说薄膜材料的断裂韧性与薄膜硬度 ( $H$ )、 $H/E^*$  和  $H^3/E^{*2}$  有关联, 其中  $E^*$  为有效弹性模量,  $H/E^*$  表征薄膜的弹性应变失效抗力,  $H^3/E^{*2}$  表征薄膜的塑性变形抗力<sup>[24]</sup>。 $H^3/E^{*2}$  也被认为是表面塑性变形对接触载荷的响应, 与薄膜的硬度相关。 $H/E^*$  和  $H^3/E^{*2}$  的增加, 可以有效提高薄膜的断裂韧性和摩擦学性能<sup>[25]</sup>。此外, 还通过表面压痕引入断裂韧性  $K_{IC}$  和弹性回复  $W_e$ , 完善了目前对柔性硬质涂层的定量评价<sup>[26]</sup>,  $K_{IC}$  是材料在不断裂的情况下承受的临界应力强度:

$$K_{IC} = \delta \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (2)$$

其中,  $H$  和  $E$  是涂层的硬度和弹性模量,  $c$  是压痕径向裂纹的长度,  $P$  是压头载荷,  $\delta$  是经验常数, 取决于压头的几何形状。低有效杨氏模量  $E^*$ , 高  $H/E^*$  的涂层具有优异的抗塑性变形能力, 能够将施加在涂层表面的载荷分散到临近区域, 从而提高涂层的抗裂性。图 2 为 DOMS 制备的典型柔性硬质 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 涂层表征结果<sup>[14]</sup>。其中图 2a, 2b, 2c 分别为不同 Si 含量

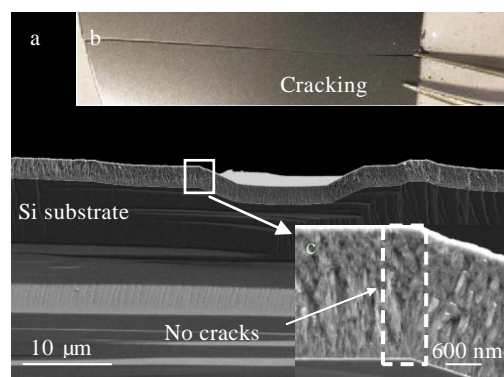


图 1 柔性硬质 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米多层涂层的协同变形能力  
Fig.1 Cooperative deformation of hard yet tough CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer coatings: (a) FESEM image of hard yet tough coatings, (b) pre-cracking sample, and (c) severe deformation zone<sup>[14]</sup>

CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 涂层的  $H$ 、 $E$ 、 $H/E^*$ 、 $H^3/E^{*2}$ 、 $K_{IC}$  和  $W_e$  的变化趋势,图 2d~2g 为涂层的表面、截面形貌,图 2h~2l 为涂层的压痕表面形貌。对比图 2h~2l 可知, Si 含量为 9at%~13at% 的 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 涂层在压载下没有出现裂纹的萌生和扩展,表现出高韧性,同时  $H/E^*$ 、 $H^3/E^{*2}$ 、 $K_{IC}$  和  $W_e$  均很高,这说明这些参数在定量评价材料韧性方面具有明确的参考意义。对比图 2d~2g 发现,高韧性的 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 涂层呈现致密的非晶,短柱状晶结构,这与载荷作用下,微裂纹沿柱状晶晶界的萌生与扩展有关<sup>[27]</sup>,宁波材料所 Wang 在 V-Al-C-N 纳米复合涂层体系中也获得了类似结果<sup>[28]</sup>。

硬质涂层的摩擦学响应通常较为复杂,摩擦学行为的控制因素也随之复杂多变。涂层和基体的性质及其之间的匹配关系导致涂层磨损机制接触行为的差异,进而影响涂层的摩擦学行为<sup>[24]</sup>。柔性硬质纳米涂层显著提升了基体/涂层体系的协同变形能力<sup>[29]</sup>。低载荷作用下,柔性硬质纳米涂层能够实现伴随基体的一体化协同弹

性变形,避免了膜-基体界面上的应力集中导致的膜-基分层。柔性硬质纳米涂层的高韧性能够抑制摩擦过程中涂层表面裂纹的萌生和扩展,避免涂层在应力作用下断裂和开裂,抑制磨损表面硬质相颗粒脱落,降低磨粒磨损,提高涂层摩擦寿命。同时摩擦接触界面的化学反应产物能起到润滑的作用,降低涂层的摩擦磨损。Wang 等人制备的 V-Al-C-N 体系涂层具有高达 0.11 的  $H/E^*$  以及 69% 的  $W_e$ , 小于  $1.5 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{N m}$  的超低磨损率,其柔性硬质特性源于非晶-纳米晶复合结构,超低磨损率源于纳米复合组织以及富 sp<sup>2</sup> 非晶碳的协同润滑作用在摩擦阶段形成 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相<sup>[28]</sup>。即柔性硬质纳米涂层硬度、韧性和结合力的提升促进了涂层和基体变形的协调一致性,改善摩擦学性能<sup>[21,29]</sup>。

### 1.2 柔性硬质纳米涂层的强韧化机制

柔性硬质纳米涂层的强韧化机制主要有应力增韧、韧性相增韧、相变增韧和结构增韧等。一般而言涂层中裂纹的萌生与发展与外加拉伸应力有关,应力

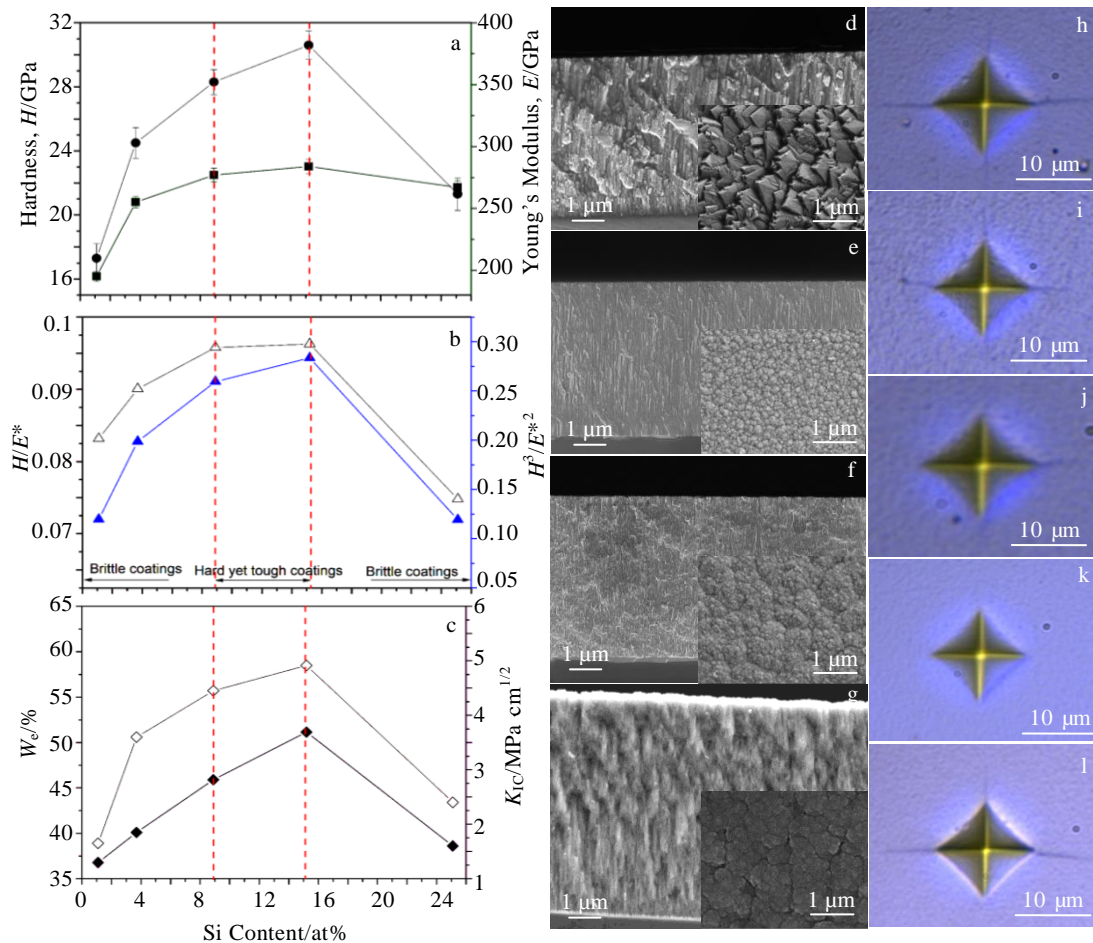


图 2 柔性硬质 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米多层涂层的表征方法

Fig.2 Characterization of hard yet tough CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer coatings: (a) hardness  $H$  and Young's modulus  $E$ , (b)  $H/E^*$  and  $H^3/E^{*2}$ , and (c)  $K_{IC}$  and  $W_e$ ; (d~g) microstructure; (h~l) Vickers indentations<sup>[14]</sup>

增韧机制通过在涂层中引入压应力,提高涂层可承受加拉应力阈值,从而提高涂层韧性<sup>[30]</sup>。尽管一定程度的残余压应力可以增加韧性,过高的残余应力会导致涂层的分层以及膜-基分离,这表明提高结合力是柔性硬质纳米涂层制备过程中的一个重要目标;韧性相增强机制通过在硬质涂层中掺入高抗拉强度,高弹性模量的第二相,如条状 SiC,束状碳纳米管(CNTs)等提高涂层的韧性。裂纹在含有高弹性韧性相的涂层中传播时,其尖端处的韧性相通过塑性变形或弹性应变降低了裂纹尖端应力场的集中程度,导致裂纹钝化。此外韧性相的塑性变形或松弛产生了桥接作用,阻碍了裂纹的进一步拓展;相变增韧机制通过外力作用下涂层或涂层中的某一相的相变转化释放应力场,同时吸收断裂能量,抑制裂纹的萌生与发展。部分相变还会导致体积变化,如亚稳态的四方 t-ZrO<sub>2</sub> 在应力作用下转化为单斜相 m-ZrO<sub>2</sub> 的过程中伴随 4% 的体积增大,导致晶格错配,阻碍了位错运动提高了韧性<sup>[31]</sup>;结构增韧包括成分或结构梯度增韧<sup>[32]</sup>、多层结构增韧<sup>[14,33-36]</sup>、纳米晶结构增韧<sup>[22,26,28,30,37-41]</sup>等。如通过在涂层中引入纳米晶结构,获得高密度不规则晶界群。外加应力引发的微裂纹传播受高密度不规则晶界界面阻碍,在晶界处发散导致能量耗散,微裂纹被限制在微区内,从而提高了涂层韧性<sup>[42]</sup>。此外涂层中的微缺陷密度、表面完整性也是影响涂层韧性的重要因素,纳米晶结构的低微缺陷密度能够抑制微裂纹成核。

硬质纳米涂层结构从柱状晶向细小纳米晶转化的过程会导致涂层的硬度和韧性上升。目前已有多个纳米晶复合体系 V-C<sup>[37]</sup>, Cr-Si-N<sup>[14]</sup>, Cr-Al-N<sup>[42]</sup>, Zr-Al-O<sup>[30]</sup>, V-Al-C-N<sup>[28]</sup>, Ti-Si-Al-N<sup>[22,28,41]</sup>, Ti-Si-C-N<sup>[42-44]</sup> 报告了柔性硬质特征。采用不同峰值功率利用 MPPMS 制备了柔性硬质 TiAlSiN 纳米复合涂层,发现随着涂层结构由柱状结构向非晶-纳米晶复合结构转化涂层韧性明显提升<sup>[25]</sup>。CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 体系也报道了类似现象<sup>[14]</sup>。对于非晶-纳米晶复合涂层,非晶包覆纳米晶相的数量、分布是影响  $H$ ,  $E^*$ ,  $W_c$  和  $H/E^*$  比值的关键参数<sup>[30]</sup>。Xin Jiang 等人发现可以通过控制涂层压应力以及涂层纳米晶-非晶微结构中纳米晶密度来提高涂层韧性,该结构通过高密度晶界限制初始裂纹尺寸和控制微裂纹的传播以提高韧性<sup>[37]</sup>,但是多弧离子镀无法避免靶材微液滴沉积在涂层表面的宏观颗粒所导致的大量缺陷,阻碍了涂层韧性的进一步提升。

## 2 深振荡磁控溅射工艺

### 2.1 深振荡磁控溅射工艺原理及设备

在磁控溅射沉积过程中,如何获得高等离子体密

度,以及高靶材离子化率是溅射工艺的重要问题。等离子体密度随靶功率的增加而增加,但是功率密度的增加会导致靶过热并最终融化。1999 年,瑞典的 Kouznetsov 等<sup>[44]</sup>人发明了高功率脉冲磁控溅射技术(HiPIMS),实现了高峰值靶功率密度(数 kW/cm<sup>2</sup>)和高靶材离子化率(>70%),这远高于传统磁控溅射技术(如直流、脉冲直流、射频磁控溅射技术)的离子化率(<10%)和功率密度(数十 W/cm<sup>2</sup>)<sup>[45,46]</sup>。

HiPIMS 通过短时间在靶材表面施加低频低占空比的高负电压脉冲从而实现靶材离子化。其电压波形特征为脉冲初始为千伏内的高峰值电压,然后电压逐渐下降到几百伏直到脉冲终结,而电流变化滞后于电压变化,呈现逐渐递增而后迅速衰减直至脉冲终结。调制脉冲磁控溅射技术(MPPMS)通过微脉冲技术调控输出脉冲波形,实现了电压和电流的同步,在脉冲的初始阶段(数百 μs 内),通过高占空比,低电压,弱电流的形式产生弱电离放电,而后在这个基础上连接一个低占空比高功率脉冲(数百 μs~数 ms)过渡到强电离放电,实现了电压和电流的同步,克服了 HiPIMS 沉积速率损失的缺点<sup>[11]</sup>。其中弱电离放电功率密度为 0.1~1.5 kW/cm<sup>2</sup>,脉冲频率 4~400 Hz,脉冲宽度最长 3 ms。溅射过程中电弧放电现象和高功率放电的不稳定性是 HiPIMS 和 MPPMS 存在的技术难题。基于 MPPMS 和 HiPIMS 研发的新型高功率脉冲磁控溅射技术—深振荡磁控溅射技术(DOMS)在 HiPIMS 的高负电压脉冲放电的基础上,通过调控输出脉冲波形,产生由多个短而强的高脉冲电压振荡组成的负长调制电压脉冲从而完成靶材的离子化。每个长脉冲中的首个超强短脉冲启动强电离放电。在脉冲放电完全衰退前,基体电流还维持在一个高水平时,调控输出后续次强电压脉冲直至该负长调制电压脉冲结束,进而实现稳定高功率放电。短脉冲之间的间隔可以从根本上抑制电弧放电的产生。其中长调制脉冲宽度为 50~3300 μs,电压振荡频率为 5~62.5 kHz。短脉冲宽度为 5~60 μs,误差为 0.2 μs。图 3 为 HiPIMS、MPPMS 和 DOMS 的靶电压电流波形图。

DOMS 稳定的高功率放电可以通过调节脉冲宽度和长调制脉冲中电压振荡的宽度和振幅来优化<sup>[11]</sup>,与 HiPIMS 和 MPPMS 相比,DOMS 能够实现稳定的高功率放电,同时完全抑制电弧放电,易于获得高质量的薄膜,同时在绝缘薄膜的制备中更具优势<sup>[11,13]</sup>。

DOMS 技术沉积的柔性硬质 TiAlSiN 纳米复合涂层具有高表面完整性、高致密性和超细的纳米晶复合结构(图4)。与 MPPMS 和 HiPIMS 技术沉积的 TiAlSiN 纳米复合涂层相比,DOMS 技术制备的涂层具有高结合力和优异的耐磨减摩性能。

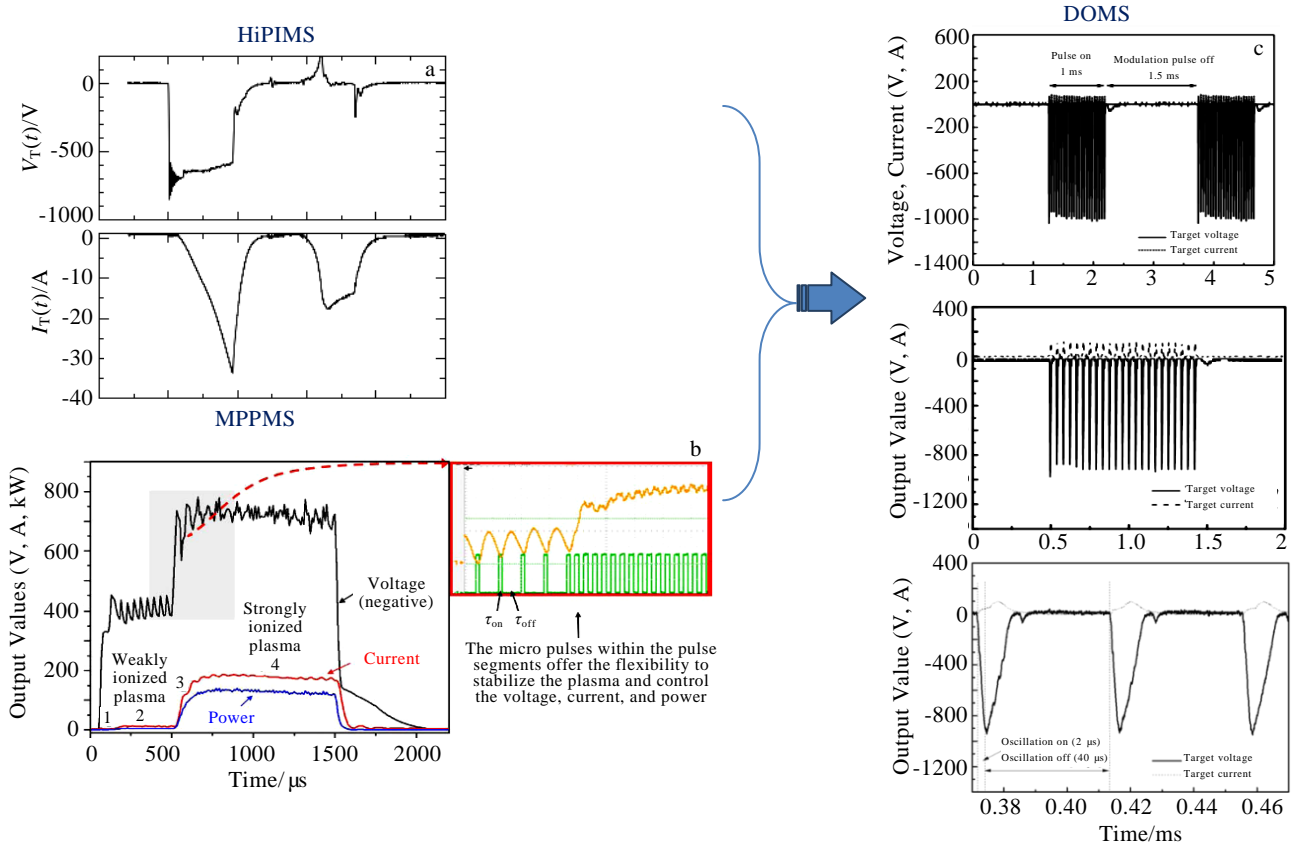


图 3 HiPIMS, MPPMS, DOMS 靶电压、电流的脉冲波形

Fig.3 Target voltage and current pulse: (a) HiPIMS, (b) MPPMS, and (c) DOMS coatings<sup>[36]</sup>

深振荡磁控溅射复合脉冲直流磁控溅射沉积 CrN/TiN 超晶格纳米涂层具有单一 B1 面心立方相的致密纳米柱状晶结构，呈显著的 (111) 择优取向，CrN 和 TiN 层间界面陡直，并且界面稳定性高。涂层具有高硬度、高韧性、高结合力以及优异的耐磨损、抗腐蚀和抗辐照性能<sup>[3,13,29,48]</sup>。

目前DOMS已经实现了高性能金属 (Cu、CuNbTi)、氧化物 (TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氮化物 (CrN、TiN、TiCN、AlN、CrN/TiN、CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiAlN、TiAlSiN、TiSiCN 等) 和碳化物 (TiC、DLC、Cr<sub>2</sub>AlC和Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) 涂层的可控制备<sup>[3,13-15,49-58]</sup>。

图 5 为深振荡磁控溅射技术设备图。深振荡磁控溅射技术由深振荡电源、偏压电源、真空控制系统、样品台控制系统、气体流量控制系统和闭合场非平衡磁控溅射系统组成。

### 2.2 深振荡磁控溅射沉积涂层的结构和性能调控

DOMS可以通过调控靶电压微脉冲宽度、平均功率、基体偏压、气体流量的耦合关系，完全消除电弧放电，有效地增加了等离子体中正离子的有效平均自由程，增加了中性分子的碰撞电离，使得沉积离子的能量不断降低，形成高离化率、低离子能量和高束流密度的

沉积离子等离子体<sup>[59]</sup>。与传统直流磁控溅射 (DCMS)、中频脉冲磁控溅射 (MFPMS) 和阴极电弧蒸发 (CAE) 相比，DOMS在具有超高离化率的同时能够完全消除电弧放电，进而从根本上解决涂层沉积过程中的大颗粒问题，减少了涂层表面和内部缺陷，提高了涂层密度，降低了涂层孔隙率，避免涂层沉积过程中的阴影效应，这在大规模工业化镀膜中至关重要<sup>[60]</sup>。DOMS制备的DLC涂层具有组织致密、sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>高、残余应力低的特点，特别适合制备厚DLC膜 (20 μm)<sup>[52-54]</sup>。

图 6 为深振荡磁控溅射制备柔性硬质纳米涂层的耦合调控关系。通过设置靶峰值功率和偏压，可以调节沉积等离子体的密度，控制涂层沉积区域入射离子通量、能量通量，进而调节入射原子衬底表面迁移率，调控等离子体与材料表面的相互作用，从而实现“定制化”调控涂层结构和性能<sup>[12,38,57,59,61-64]</sup>。通过控制DOMS峰值功率，可以影响Cr、CrN涂层结构由连续柱状晶向非连续纳米晶转变进程<sup>[57]</sup>，定向调控纳米复合膜中纳米晶相的结构和相分布<sup>[62,14]</sup>。DOMS峰值电流密度还可以控制涂层中晶体结构的择优取向，实现涂层性能的裁剪化设计制备<sup>[63]</sup>。调控衬底负偏压也能起到类似作用<sup>[56]</sup>。涂层的性能与涂层的结构成分密切

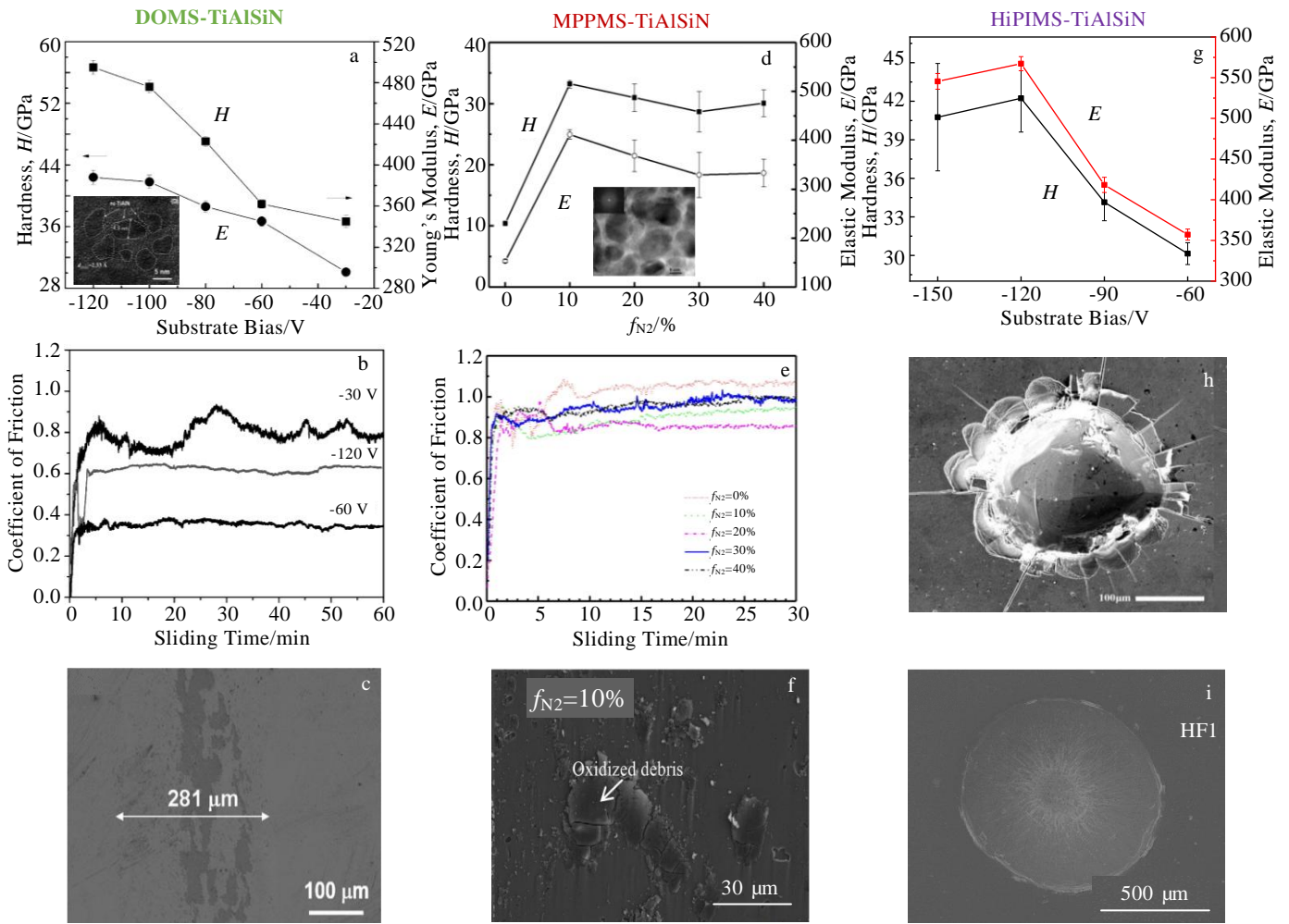


图 4 DOMS、MPPMS 和 HiPIMS 制备的 TiAlSiN 纳米复合涂层的结构和性能

Fig.4 Microstructures and properties of TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by DOMS (a~c, i) [38], MPPMS (d~f) [47], and HiPIMS (g, h) [48]

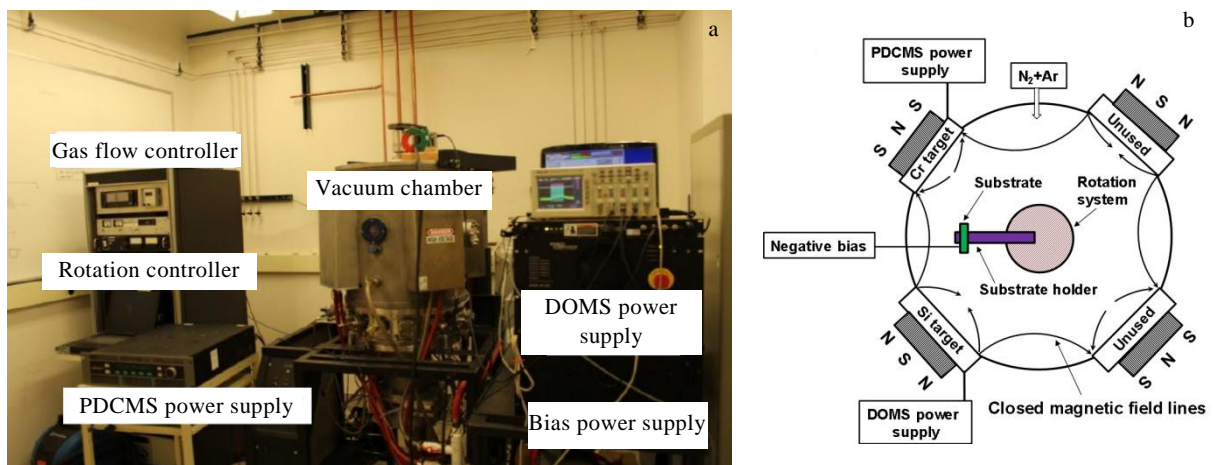


图 5 深振荡磁控溅射技术设备

Fig.5 Equipment of deep oscillation magnetron sputtering: (a) prototype and (b) schematic of chamber

相关，DOMS 可以通过调控涂层的结构和成分从而制备出高性能的涂层。Y. X. Ou 等人利用 DOMS+PDCMS 沉积的强织构 (111) 取向 CrN/TiN 超晶格复合涂层<sup>[13]</sup> 兼具高硬度和高韧性，其硬度 36 GPa,  $H/E^*$  比为 0.093,  $H^3/E^{*2}$  比为 0.313, 其制备的 CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合涂层也获得了硬且韧的性能<sup>[14]</sup>。

图 7 给出了深振荡磁控溅射技术在不同偏压下制备 CrN/TiN 超晶格涂层和 TiAlSiN 纳米复合涂层的微结构实例。由图 7a~7f 可知，适当提高基体偏压可以获得表面光滑、晶粒细化、结构致密的涂层。而较高的偏压使

得沉积离子的能量过高，导致涂层表面粗糙，缺陷增加。

### 2.3 深振荡磁控溅射的潜在应用

柔性硬质纳米涂层的制备关键在于涂层材料的成分设计、微结构的调控和制备技术的优化。深振荡磁控溅射作为一种新型 HiPIMS 技术，可以调控电压微脉冲振荡和沉积条件的耦合关系，实现对柔性硬质纳米涂层的成分、结构和性能的“剪裁化”设计。DOMS 产生的高密度，高离化率等离子体在脉冲基体负偏压作用下，具有超高的瞬时沉积速率，通过调节靶电压微脉冲宽度、平均功率、基体偏压、气体流量的耦合

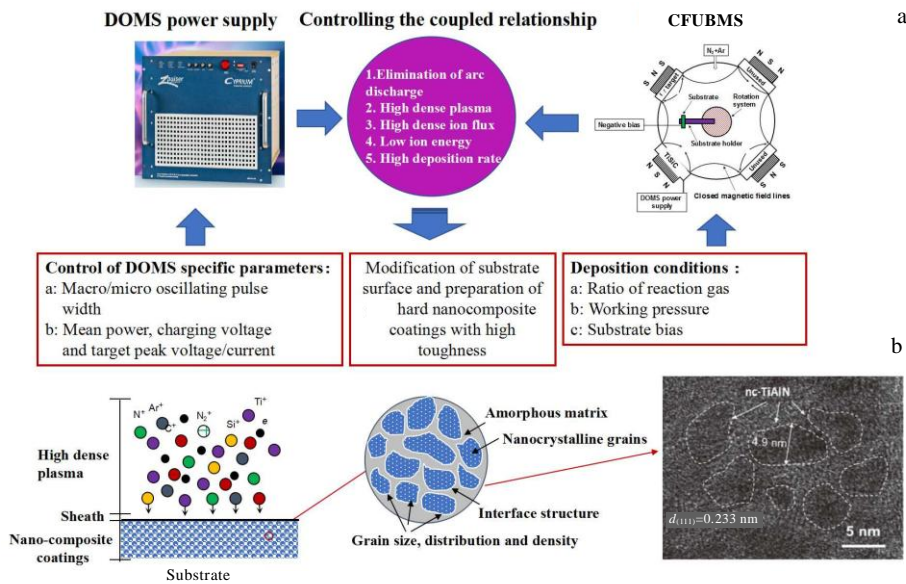


图 6 深振荡磁控溅射制备柔性硬质 TiAlSiN 涂层

Fig.6 Flexible hard TiAlSiN coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering: (a) coupled relationship; (b) schematic of deposition process

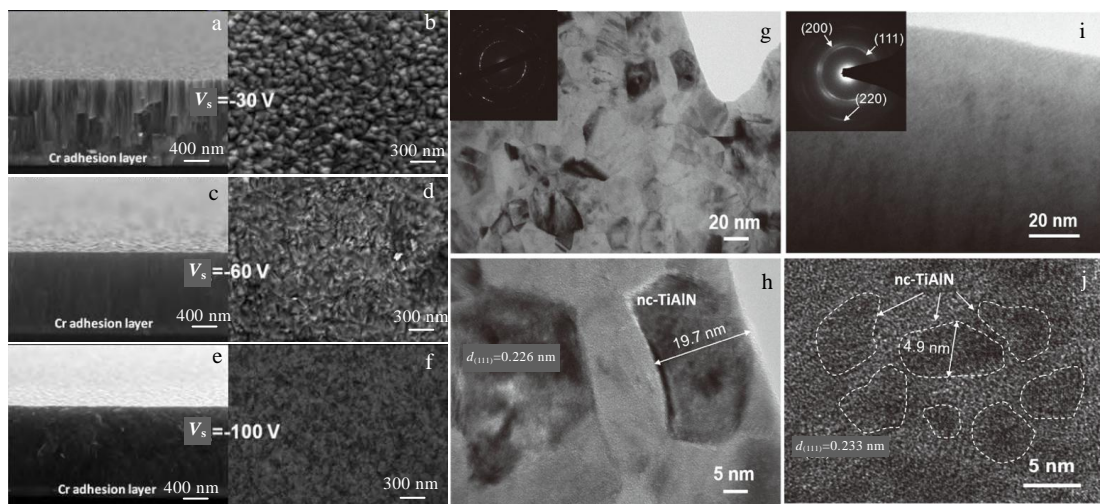


图 7 深振荡磁控溅射技术在不同偏压下制备涂层的微结构

Fig.7 Microstructures of coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering at various substrate bias: (a~f) FESEM images of CrN/TiN superlattice<sup>[3]</sup>; (g~j) TEM images of TiAlSiN nanocomposite<sup>[36]</sup>

关系, 可以实现亚稳态硬质涂层的制备, 允许涂层在外界载荷下产生调幅分解, 通过相变吸收能量, 提高材料韧性。与传统涂层制备工艺相比, DOMS 制备的膜层结构均匀, 为致密的韧性非晶包覆硬质纳米晶结构, 没有粗大的柱状晶, 抑制了涂层在载荷作用下微裂纹萌生和扩展, 提高了涂层韧性<sup>[29]</sup>。此外, DOMS 可以通过调整靶电压微脉冲宽度、平均功率、基体偏压、气体流量的耦合关系, 调控涂层残余压应力, 提高了涂层对压载的抵抗力。同时通过离子溅射, 对界面进行预处理, 使涂层结合力提高, 避免了其他制备方法制备高应力涂层导致的薄膜分层或开裂。

作为一种新型的高功率脉冲磁控溅射技术, DOMS 能够实现高性能纳米涂层的可控化、高效率和高质量的制备。“硬且韧”的柔性硬质涂层具有高表面完整性、高致密性, 可广泛用作航空、航天、海事、核能、机械、电子、光学等领域的防护和功能性涂层。由于 DOMS 的放电原理极其复杂, 目前对其等离子体放电特性、离子输运、鞘层运动、离子与材料表面相互作用的研究尚未清晰。此外, 深振荡磁控溅射离子增强沉积技术对离子源磁场、冷却系统等要求高, 尤其对靶面冷却系统要求苛刻。但是, 随着中国高端工业装备自主化的迅速发展, 将积极推动深振荡磁控溅射离子增强沉积装备的国产自主化, 实现 DOMS 在超高速率、高质量、高性能涂层的规模化工业应用。

### 3 结 语

国际前沿的深振荡磁控溅射技术(DOMS)作为新型的高功率脉冲磁控溅射技术, 在反应溅射沉积纳米结构化合物涂层过程中, 通过微脉冲特征参数和沉积条件的调控, 可以实现稳定的高功率脉冲放电, 获得近全靶材离子化率、高等离子体密度和高沉积速率, 实现对薄膜成分、结构和性能的“剪裁化”设计, 非常适合高韧性、高结合力的柔性硬质纳米涂层的制备。

目前 DOMS 技术在欧美国家还处于实验室的研究阶段, 国内罕有涉及。DOMS 的等离子体放电物理过程复杂, 且有待进一步研究。因此, 发展深振荡磁控溅射技术, 制备高性能的柔性硬质纳米涂层满足新能源电池、风能、核电、国防军工、汽车领域的迫切需求, 具有深远的意义。

#### 参考文献 References

- [1] Sproul W D. *Science*[J], 1996, 273: 889  
 [2] Ou Yixian(欧伊翔), Pan Wei(潘伟), Lei Mingkai(雷明凯). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 331  
 [3] Ou Y X, Pan W, Lei J et al. *Applied Surface Science*[J], 2015,

351: 332

- [4] Zhang S Y, Wang L H, Ong S E et al. *Plasma Processes and Polymers*[J], 2007(4): 219  
 [5] Vossen L J, Kern W. *Thin Films Process, 2<sup>nd</sup> Ed*[M]. New York: Academic Press, 1991: 178  
 [6] Xu Wanjin(徐万劲). *Modern Instrument*(现代仪器)[J], 2005(5): 1  
 [7] Kelly P J, Arnell R D. *Vacuum*[J], 2000, 56: 159  
 [8] Yu X, Wang C, Liu Y et al. *Plasma Science and Technology*[J], 2006, 8(3): 337  
 [9] Mattias Samuelsson, Daniel Lundin, Jens Jensen et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(2): 591  
 [10] Lin Jianliang, Moore John J, Sproul William D et al. *Thin Solid Films*[J], 2009, 518(5): 1566  
 [11] Lin J, Wang B, Sproul W D et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2013, 46: 084 008  
 [12] Oskirko V O, Zakharov A N, Pavlov A P et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 387: 125 559  
 [13] Ou Y X, Lin J, Che H L et al. *Thin Solid Films*[J], 2015, 594: 147  
 [14] Ou Y X, Ouyang X P, Liao B et al. *Applied Surface Science* [J], 2020, 502: 144 168  
 [15] Fernandes F, Oliveira J C, Cavaleiro A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 308: 256  
 [16] Niederhofer A, Nesládek P, Männling H D et al. *Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 1999, 120-121: 173  
 [17] Vepřek S, Reiprich S. *Thin Solid Films*[J], 1995, 268(1-2): 64  
 [18] Selvi Ezhil V, Grips William V K, Barshilia Harish C. *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 224: 42  
 [19] Veprek Stan, Veprek-Heijman Maritza J G. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(21): 5063  
 [20] Musil J. *RSC Advances*[J], 2015(5): 60 482  
 [21] Ou Y X, Wang H Q, Liao B et al. *Materials Research Express*[J], 2019(6): 116 452  
 [22] Blažek J, Musil J, Stupka P et al. *Applied Surface Science*[J], 2011, 258: 1762  
 [23] Barshilia H C, Deepthi B, Rajam K S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201: 9468  
 [24] Musil J, Jirout M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201: 5148  
 [25] Matthews A, Franklin S, Holmberg K. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2007, 40: 5463  
 [26] Chen H, Zheng B C, Li Y G et al. *Thin Solid Films*[J], 2019, 669: 377  
 [27] Pei Y T, Galvan D, De Hosson J Th M. *Acta Materialia*[J],



- 2005, 53: 450
- [28] Wang Zhenyu, Li Xiaowei, Wang Xin *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 304: 553
- [29] Ou Y X, Lin J, Chen H L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 293: 21
- [30] Musil J, Sklenka J, Čerstvý R *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 207: 355
- [31] Hannink R H J, Kelly P M Muddle B C. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2000, 83(3): 461
- [32] Wang Yuxi, Zhang Sam, Lee Jyh-Wei *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 231: 346
- [33] Wu Guizhi, Chen Qingchun, Lu Zhibin *et al. Results in Physics*[J], 2019, 14: 102 358
- [34] Hahn R, Bartosik M, Soler R *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 124: 67
- [35] Guo Zhenyu, Ma Dayan, Zhang Xiaomin *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 483: 432
- [36] Julian Buchinger, Nikola Koutná, Zhuo Chen *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 172: 18
- [37] Jiang Xin, Zhao Daqiang, Wang Yongxin *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(1): 1049
- [38] Ou X Y, Chen H, Li Z Y *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2018, 101: 5166
- [39] Wei R, Langa E, Rincon Ch. *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201: 4453
- [40] Xu H, Nie X, Wei R. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201: 4236
- [41] Wei R. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 203: 538
- [42] Zhou Shenghao, Kuang Tongchun, Qiu Zhaoguo *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 493: 1067
- [43] Berry B S, Pritchett W C. *Thin Solid Films*[J], 1976, 33: 19
- [44] Kouznetsov V, Macak K, Schneider J M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 122(2-3): 290
- [45] Lin J L, Sproul W D, Moore J J *et al. JOM*[J], 2011, 63(6): 48
- [46] Wu Zhili(吴志立), Zhu Xiaopeng(朱小鹏), Lei Mingkai(雷明凯). *China Surface Engineer*(中国表面工程)[J], 2012, 25(5): 16
- [47] Wu Z L, Li Y G, Wu B *et al. Thin Solid Films*[J], 2015, 597: 197
- [48] Ou Y X, Wang H Q, Liao B *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45: 24 405
- [49] Lin Jianliang, Wei Ronghua. *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 338: 84
- [50] Ferreira F, Oliveira J C, Cavaleiro A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 291: 365
- [51] Lin Jianliang, Sproul William D. *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 276: 70
- [52] Lin Jianliang, Zhang Xuhai, Lee Peter *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 315: 294
- [53] Lin Jianliang. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 357: 402
- [54] Ferreira F, Aijaz A, Kubart T *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 336: 92
- [55] Ferreira F, Serra R, Cavaleiro A *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2019, 98: 107 521
- [56] Cavaleiro D, Carvalho S, Cavaleiro A *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 478: 426
- [57] Ferreira F, Serra R, Oliveira J C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 258: 249
- [58] Cavaleiro D, Veeregowda D, Cavaleiro A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 399: 126 176
- [59] Lieberman M A, Lichtenberg A J. *2005 Principles of Plasma Discharge and Materials Processing 2<sup>nd</sup>*[M]. New York: John Wiley, 2005: 56
- [60] Ferreira F, Serra R, Cavaleiro A *et al. Thin Solid Films*[J], 2016, 619: 250
- [61] Lin J, Sproul W D, Wei R *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 285: 1212
- [62] Oliveira J C, Fernandes F, Ferreira F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 264: 140
- [63] Lin Jianliang, Chistyakov Roman. *Applied Surface Science*[J], 2017, 296: 129
- [64] Melo-Máximo L, Lin J, Murillo A E *et al. Thin Solid Films*[J], 2018, 664: 83

## Research Progress of Flexible Hard Coating Deposited by Deep Oscillating Magnetron Sputtering

Wang Haoqi<sup>1,2</sup>, Zhou Qian<sup>1</sup>, Sun Li<sup>1</sup>, Ou Yixiang<sup>1,2,3</sup>, Jin Xiaoyue<sup>2</sup>, Zhang Xu<sup>1</sup>, Hua Qingsong<sup>1</sup>, Pang Pan<sup>2</sup>, Luo Jun<sup>2</sup>, Chen Lin<sup>2</sup>, Liao Bin<sup>1</sup>, Ouyang Xiaoping<sup>4</sup>, Bao Manyu<sup>5</sup>

(1. Key Laboratory of Ray Beam Technology, Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China)

(3. Changzhi Medical College, Changzhi 046000, China)

(4. Institute of Northwest Nuclear Physics, Xi'an 710024, China)

(5. Beijing Jinlunkuntian Special Machine Co., Ltd, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Flexible hard coatings with high density, high surface integrity and smooth surface morphology exhibit simultaneously high hardness, high toughness and high crack resistance which represent a new class of high-performance coatings. However, their depositions are a hard work. Deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) is a novel high-power impulse magnetron sputtering, which has become a hotspot in tribological hard coatings around world. Using a series of modulated micro-pulse of voltage oscillation, DOMS can achieve virtually arc-free high-power discharge to generate highly ionized target species to obtain high dense plasma with low ion energy and high ion flux. These features allow preparing high-performance nanostructured coating, which can be modulated by composition, structure and properties using a series of micro-pulse under optimized deposition conditions. In this paper, we summarized characteristics of flexible hard nanostructured coatings and research progress in recent years of flexible hard nanostructured coatings deposited by DOMS technology.

**Key words:** deep oscillation magnetron sputtering; high power pulsed magnetron sputtering; flexible hard coatings; friction and wear

---

Corresponding author: Ou Yixiang, Ph. D., Associate Research Fellow, Beijing Radiation Center, Beijing 100875, P. R. China, E-mail: ouyx16@tsinghua.org.cn