

# 纳米 $\text{CrN}_x$ 涂层相组成、结构及力学性能研究

李玉阁, 陈昌隆, 刘伟阳, 雷明凯

(大连理工大学 材料科学与工程学院 表面工程实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 采用高功率调制脉冲磁控溅射 (modulated pulsed power magnetron sputtering, MPPMS) 和脉冲直流磁控溅射 (pulsed direct current magnetron sputtering, PDCMS) 复合沉积  $\text{CrN}_x$  涂层, 通过调节氮气流量比及溅射功率, 研究了氮气/氩气流量比、PDCMS 溅射功率及 MPPMS 溅射功率等工艺参数对  $\text{CrN}_x$  涂层成分、相组成、微结构和力学性能的影响。通过电子探针 (EPMA)、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、纳米压痕仪及维氏硬度计等, 分别对  $\text{CrN}_x$  涂层的成分、相组成、微结构、形貌、硬度及断裂韧性等进行表征。结果表明, 当 PDCMS 溅射功率从 700 W 增加到 1000 W, MPPMS 峰值功率增加 43.5%, 涂层中 Cr 含量(原子分数)由 61.0% 增加到 65.4%, N 含量由 39.0% 减少到 34.6%, 而  $\text{CrN}_x$  涂层主要由  $\text{Cr}_2\text{N}$  相组成。随着溅射功率的增大,  $\text{CrN}_x$  涂层硬度变化不大, 均在 20 GPa 左右, 而涂层的致密性和断裂韧性均得到明显提升。流量比由 15% 增加至 50%, MPPMS 的峰值电流和峰值功率均先减小后增大, 涂层的物相逐渐由  $\text{Cr}_2\text{N}$  向  $\text{CrN}$  转变。当氮气流量比为 35% 时,  $\text{CrN}_x$  涂层由  $\text{Cr}_2\text{N}$  和  $\text{CrN}$  两相组成, 受两相结构的影响,  $\text{CrN}_x$  涂层的硬度值、残余压应力值和断裂韧性值均达到最大值, 分别为 20.1 GPa、-901.8 MPa 和 6.5  $\text{MPa m}^{1/2}$ 。电子温度应为  $\text{CrN}_x$  涂层相结构变化的主要驱动力, 致密性和两相结构是影响  $\text{CrN}_x$  涂层断裂韧性的主要原因。

**关键词:** 高功率调制脉冲磁控溅射; 双靶共溅射沉积;  $\text{CrN}_x$  涂层; 两相结构; 断裂韧性

**中图分类号:** TG174.444

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)03-0989-10

$\text{CrN}$  涂层是一种重要的过渡金属氮化物涂层, 具有良好的硬度、耐磨性和耐腐蚀性, 被广泛应用于核电、冶金铸造、航空航天等诸多领域<sup>[1-3]</sup>, 但  $\text{CrN}$  作为一种传统的硬质涂层常常因其韧性较低而使其应用受限。Greczynski 等<sup>[4]</sup>采用高功率脉冲磁控溅射技术沉积了一系列具有不同相组成的  $\text{CrN}$  涂层, 发现当涂层仅含有少量 N 元素时形成的  $\text{Cr-Cr}_2\text{N}$  两相复合涂层, 不仅具有 26.3 GPa 的高硬度, 同时断裂韧性较 Cr 和  $\text{CrN}$  均有显著提高。两相纳米复合涂层是提高涂层断裂韧性的一种重要方式, 而传统纳米复合涂层的增韧方式可因异质界面结构产生电子 Friedel 谐振而降低涂层断裂韧性。近期研究发现, 同质异构涂层不仅可以避免因异质界面导致涂层断裂韧性降低的问题<sup>[5]</sup>, 还可以在不损失涂层硬度的情况下提高其断裂韧性<sup>[6-8]</sup>。

$\text{CrN}$  涂层主要呈现立方  $\text{CrN}$  和六方  $\text{Cr}_2\text{N}$  2 种稳定的晶体结构, 通过工艺控制可以制备微结构调制的同质异构两相复合涂层。Kong 等<sup>[9]</sup>采用中频磁控溅射系统研究了氮气/氩气流量比对  $\text{CrN}_x$  涂层性能的影响。当涂层形成由  $\text{Cr}_2\text{N}$  和  $\text{CrN}$  两相组成的复合结构时,

涂层结构致密, 且有效截断了贯穿柱状晶生长, 提高了涂层抗磨损性能。Rebholz 等<sup>[10]</sup>采用直流磁控溅射系统沉积  $\text{CrN}_x$  涂层, 发现当形成  $\text{Cr}_2\text{N-CrN}$  双相结构时, 涂层断裂韧性较高, 且形成的两相结构可有效抑制裂纹的产生和扩展。He 等<sup>[11]</sup>研究了偏压和氮气流量对制备  $\text{CrN}$  性能的影响, 发现偏压调节的离子轰击也是影响  $\text{CrN}$  涂层微结构和力学性能的重要因素。进一步地, Xie 等<sup>[12]</sup>通过控制偏压研究了离子轰击导致基体电流变化对沉积  $\text{CrN}_x$  相组成的影响。当 N 含量较低时, 高基体电流有利于促进  $\text{Cr}_2\text{N}$  形成且可显著提高涂层的致密性。Haye 等<sup>[13]</sup>采用双极脉冲磁控溅射沉积  $\text{CrN}$  涂层, 发现脉冲占空比和频率也是控制  $\text{Cr/N}$  成分比和相组成的重要手段, 高脉冲频率促进  $\text{Cr}_2\text{N}$  相形成, 而提高占空比也会显著降低涂层中的 N 含量。因此, 在制备具有双相  $\text{CrN}_x$  涂层过程中, 通过改变氮气流量比、溅射粒子能量和密度等参数可调节  $\text{CrN}_x$  涂层的成分和相结构组成等。

高功率调制脉冲磁控溅射 (modulated pulsed power magnetron sputtering, MPPMS) 是一种改进的

收稿日期: 2022-03-27

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2018YFA0704603); 国家自然科学基金(51601029, U21B2078); 中央高校基本科研业务费专项资金(DUT19JC52)

作者简介: 李玉阁, 男, 1983 年生, 博士, 副教授, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84706190, E-mail: ygli@dlut.edu.cn

高功率脉冲磁控溅射 (high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 技术, 具有等离子体高度离化的特点, 同时 MPPMS 的波形和幅度可以由微脉冲占空比进行分段式控制和调节, 能更灵活地对涂层的结构和性能进行调控<sup>[14]</sup>。Lin 等<sup>[15-16]</sup>对比研究了 MPPMS 和脉冲直流磁控溅射 (pulsed direct current magnetron sputtering, PDCMS) 沉积 CrN 涂层的力学性能, 采用 MPPMS 沉积的 CrN 涂层晶粒尺寸比 DC 沉积的 CrN 涂层小一半以上, 且结构更加致密, 力学性能更优异。但与 HiPIMS 类似, MPPMS 沉积速率较之常规磁控溅射也较低<sup>[17]</sup>。因此, 为了保证较高的等离子体密度和沉积速率, 本研究采用 MPPMS 和 PDCMS 双靶共溅射沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层, 研究了氮气流量比、PDCMS 溅射功率、MPPMS 微脉冲占空比等工艺参数变化对 CrN<sub>x</sub> 涂层成分和相结构影响, 分析 CrN<sub>x</sub> 涂层成分、微结构与韧性等力学性能的关联规律。

### 1 实 验

薄膜涂层均采用四靶闭合场高功率调制脉冲磁控溅射系统沉积, 系统配置了以 90° 均匀分布的 4 个可独立控制的非平衡磁控靶, 相邻阴极磁极相反, 形成闭合回路磁路, 可提高等离子体密度和涂层沉积速率。溅射腔室为 800 mm×800 mm 的圆形全不锈钢结构, 侧开门。试验采用平行安装的纯 Cr (纯度为 99.95%) 靶材, 尺寸为 440 mm×140 mm×8 mm, 并分别由 Zpulsor AXIS<sup>TM</sup> 高功率调制脉冲电源和 AE pinnacle plus 脉冲直流电源控制。沉积过程中, MPPMS 采用宏脉冲频率固定为 50 Hz 恒功率模式, PDCMS 采用恒定功率模式。当真空腔室本底真空优于 5.0×10<sup>-4</sup> Pa 后, 引入纯度为 99.999% 的氩气和氮气, 2 种气体的总流量为 80 mL/min, 工作气压控制在 0.3 Pa。试验中通过分别调节 MPPMS 微脉冲占空

比、PDCMS 溅射功率和氮气流量比沉积一系列 CrN<sub>x</sub> 涂层, 表 1 给出了不同条件下沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层 MPPMS 放电参数, 共分为 4 组。基片架与靶面平行, 靶基距为 100 mm, 整个溅射过程中, 基片施加 -50 V 负偏压且全程未加热。采用 AISI304 不锈钢和 Si(100) 2 种基片, 基片在放入沉积腔室前, 先使用丙酮超声清洗 2 次, 每次 20 min, 后于无水乙醇中超声清洗 20 min, 清洗完毕后 Si 片需用稀释后的 HF 稀释液(HF:水=1:10)清洗以除去 Si 片基体表面的 SiO<sub>2</sub>。在溅射沉积试验前, 使用 PDCMS 在 2.5 Pa, 100 kHz, 占空比为 10%, 350 V 下溅射刻蚀基片表面 20 min 以清洗基片表面。正式沉积涂层之前, 分别使用 MPPMS 和 PDCMS 溅射清洗靶材 2 min。

采用 LabX XRD-6000 X 射线衍射仪对不锈钢基片上沉积的 CrN<sub>x</sub> 涂层的相结构进行表征, 采用 PANalytical EMPYREAN 型 X 射线衍射仪对涂层进行小角掠入射试验, 掠射角为 1°。采用 SHIMADZU EPMA-1600 型电子探针观察分析 CrN<sub>x</sub> 涂层成分和涂层样品的截面生长形貌。CrN<sub>x</sub> 涂层的纳米硬度和模量采用 MTS Nanoindenter XP<sup>TM</sup> 纳米压痕仪测量, 并通过 Oliver-Pharr 法计算, 每个涂层的测量结果均为至少 9 个有效测量点的平均值。采用 Surfcoorder ET4000M 表面轮廓仪测量 Si 基体的曲率变化, 通过 Stoney 方程计算得到 CrN<sub>x</sub> 涂层的残余应力。CrN<sub>x</sub> 涂层的韧性采用带有金刚石压头的维氏硬度计进行表征, 载荷为 500 mN, 保压时间 15 s, 并采用 ZEISS SUPRA 55-32-76 型扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层的压痕的径向裂纹长度进行观察和测量, 依据公式(1):

$$K_{IC} = \zeta \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{C_0^{3/2}} \right) \tag{1}$$

计算得到涂层的断裂韧性, 其中 K<sub>IC</sub> 表示涂层的断裂韧性, ζ 是压头形状因子, 本试验取值 0.016, H 为涂层

表1 MPPMS沉积CrN<sub>x</sub>涂层的放电参数

Table 1 Discharge parameters of MPPMS deposited CrN<sub>x</sub> coatings

PDCMS power/W	N <sub>2</sub> /Ar flow ratio	MPPMS charging voltage/V	V <sub>p</sub> /V	I <sub>p</sub> /A	P <sub>p</sub> /kW	P <sub>a</sub> /kW	Strong ionization region, τ <sub>off</sub> /τ <sub>on</sub>	Weak ionization region, τ <sub>off</sub> /τ <sub>on</sub>	Bias voltage/V
700/1000	20/60	500	502.1/503.5	78.7/62.5	39.5/31.5	1.2/1.0	10/7	34/6	-50
	20/60	500	533.2/531.0	94.5/78.5	50.4/41.7	1.5/1.3	10/8	34/6	-50
	20/60	500	548.0/548.5	92.5/93.7	50.7/51.4	1.6/1.6	10/9	34/6	-50
	20/60	500	564.2/568.6	100.4/105.7	56.7/60.1	1.7/1.8	10/10	34/6	-50
1000	12/68 (15%)	500	500.6/527.5	88.1/98.8	44.1/52.1	1.3/1.6	10/7/10/8	34/6	-50
	20/60 (25%)	500	503.5/531.0	62.5/78.5	31.5/41.7	1.0/1.3	10/7/10/8	34/6	-50
	28/52 (35%)	500	503.8/528.6	83.8/99	42.2/52.3	1.2/1.6	10/7/10/8	34/6	-50
	40/40 (50%)	500	511.8/535.7	90.8/106.9	46.5/57.2	1.3/1.6	10/7/10/8	34/6	-50

Note: N<sub>2</sub> and Ar flow, mL/min; τ<sub>on</sub>-micropulse on time, μs; τ<sub>off</sub>-micropulse off time, μs

的硬度， $E$  为涂层的弹性模量， $P$  是设定的加载载荷， $C_0$  对应于 SEM 观测的外加载荷产生的径向裂纹长度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 功率的影响

在 PDCMS 和 MPPMS 复合沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层过程中，双 Cr 靶控制模式增加了对 CrN<sub>x</sub> 涂层相结构的控制难度，通过分别改变 PDCMS 和 MPPMS 溅射功率，研究功率对双靶复合沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层成分、相结构、微结构和韧性等力学性能的影响。

图 1 给出了 CrN<sub>x</sub> 涂层成分随 MPPMS 微脉冲开启时间的变化曲线。图 1a 中随着 MPPMS 微脉冲开启时间  $\tau_{on}$  由 7  $\mu$ s 增加至 10  $\mu$ s，微脉冲占空比由 41% 增加至 50%，靶峰值功率增加 43.5%，CrN<sub>x</sub> 涂层中 Cr 含量增加了 6.3%；图 1b 中随着 MPPMS 微脉冲开启时间  $\tau_{on}$  由 7  $\mu$ s 增加至 10  $\mu$ s，靶峰值功率增加 90.7%，而涂层中 Cr 含量仅增加了 4.0%；而图 1a 和 1b 中当 PDCMS 溅射功率增加 42.9%，CrN<sub>x</sub> 涂层中 Cr 含量增加幅度小于 3.1%。因此，功率变化对 CrN<sub>x</sub> 涂层成分影响并不明显，且在复合沉积过程中，PDCMS 功率提高，MPPMS 峰值功率随之升高，说明 PDCMS 功率也会明显影响形成的等离子体的密度。

图 2 给出了 MPPMS 微脉冲占空比沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的 XRD 图谱。发现所有沉积涂层主要呈现  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N 相，且主要呈现(11 $\bar{2}$ 1)择优取向。为进一步明确 CrN<sub>x</sub> 涂层的相结构，采用了小角掠入射 XRD 对涂层的相结构进行确认。改变功率对涂层的 CrN 相结构无明显影响，均为  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N 相，但是增加 MPPMS 和 PDCMS 溅射功率，可能会促进  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N(11 $\bar{2}$ 0)和  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N(0002)择优取向的形成。

图 3 给出了不同 MPPMS 微脉冲开启时间下沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的电阻率的变化曲线。图 3 中当 PDCMS 溅射功率固定为 1000 W 时，随着 MPPMS 微脉冲开启时间的增加，涂层电阻率从 115.4  $\mu\Omega$  cm 减小到 75.4  $\mu\Omega$  cm。

Greczynski 等<sup>[4]</sup>研究发现六方 Cr<sub>2</sub>N 涂层的电阻率在 210~1800  $\mu\Omega$ ·cm 之间，而 CrN 的电阻率约为 2700  $\mu\Omega$ ·cm，因此通过 CrN<sub>x</sub> 涂层电阻率测试可以反映出涂层的相组成并对涂层的相组成进行识别。涂层电阻率结果表明，随着 MPPMS 峰值功率的增加电阻率降低，故提高 MPPMS 峰值功率可能会促进 Cr<sub>2</sub>N 的形成，但涂层的致密性和晶粒尺寸变化也是影响涂层电阻率变化的重要因素<sup>[18]</sup>。

图 4 给出了不同 MPPMS 微脉冲占空比沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的截面形貌。增加 MPPMS 微脉冲开启时间所制备的 CrN<sub>x</sub> 涂层结构更加致密，这可能是由于随着 MPPMS 微脉冲占空比增加，峰值电流和峰值功率均

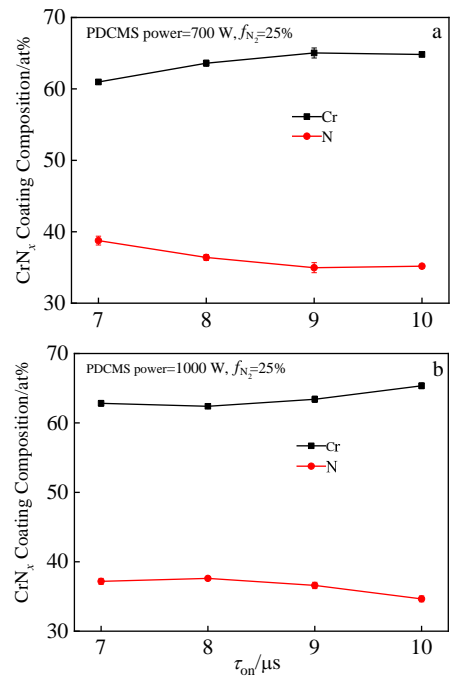


图 1 不同 PDCMS 溅射功率下 CrN<sub>x</sub> 涂层成分随 MPPMS 微脉冲开启时间的变化曲线

Fig.1 Variations of CrN<sub>x</sub> coatings composition with MPPMS micropulse on time under PDCMS powers of 700 W (a) and 1000 W (b)

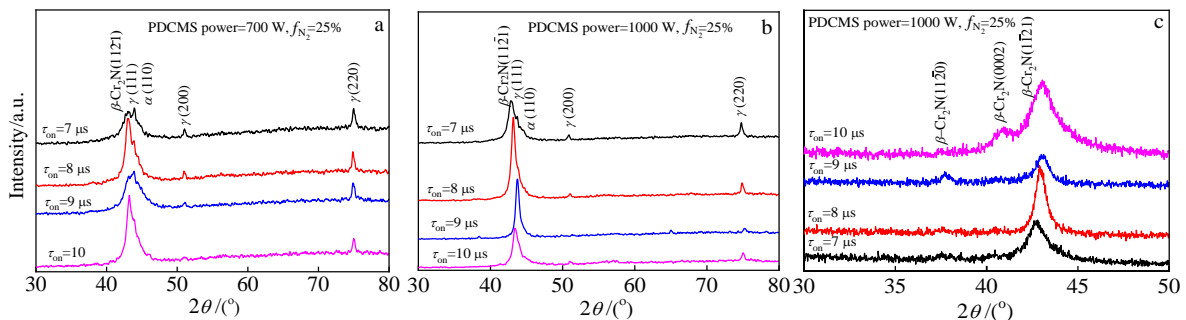


图 2 不同 MPPMS 微脉冲开启时间下沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of CrN<sub>x</sub> coatings deposited with different micropulse on time of MPPMS under PDCMS power of 700 W (a) and 1000 W (b); grazing incidence XRD pattern under PDCMS power of 1000 W (c)

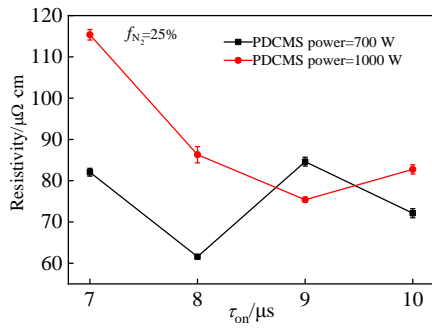


图 3 MPPMS 不同微脉冲开启时间下沉积  $\text{CrN}_x$  涂层的电阻率

Fig.3 Resistivity of  $\text{CrN}_x$  coatings deposited with different micropulse on time of MPPMS

增加, 受到峰值功率和峰值电流的影响涂层的致密性增加。同时对比 PDCMS 溅射功率分别为 700 和 1000 W 条件下沉积的  $\text{CrN}_x$  涂层的截面形貌发现, 随着 PDCMS 溅射功率的增加,  $\text{CrN}_x$  涂层的晶粒尺寸也减小, 涂层致密性提高。

图 5 给出了不同 MPPMS 微脉冲开启时间沉积  $\text{CrN}_x$  涂层的硬度和模量变化曲线。图 5a 中随着 MPPMS 微脉冲开启时间  $\tau_{\text{on}}$  由  $7 \mu\text{s}$  增加至  $9 \mu\text{s}$ , 涂层的硬度值从  $19.0 \text{ GPa}$  增加到  $20.7 \text{ GPa}$ , 而当 MPPMS 微脉冲开启时间  $\tau_{\text{on}}$  由  $9 \mu\text{s}$  增加至  $10 \mu\text{s}$ , 涂层的硬度值从  $20.7 \text{ GPa}$  减小到  $19.7 \text{ GPa}$ 。图 5b 中随着 MPPMS 微脉冲开启

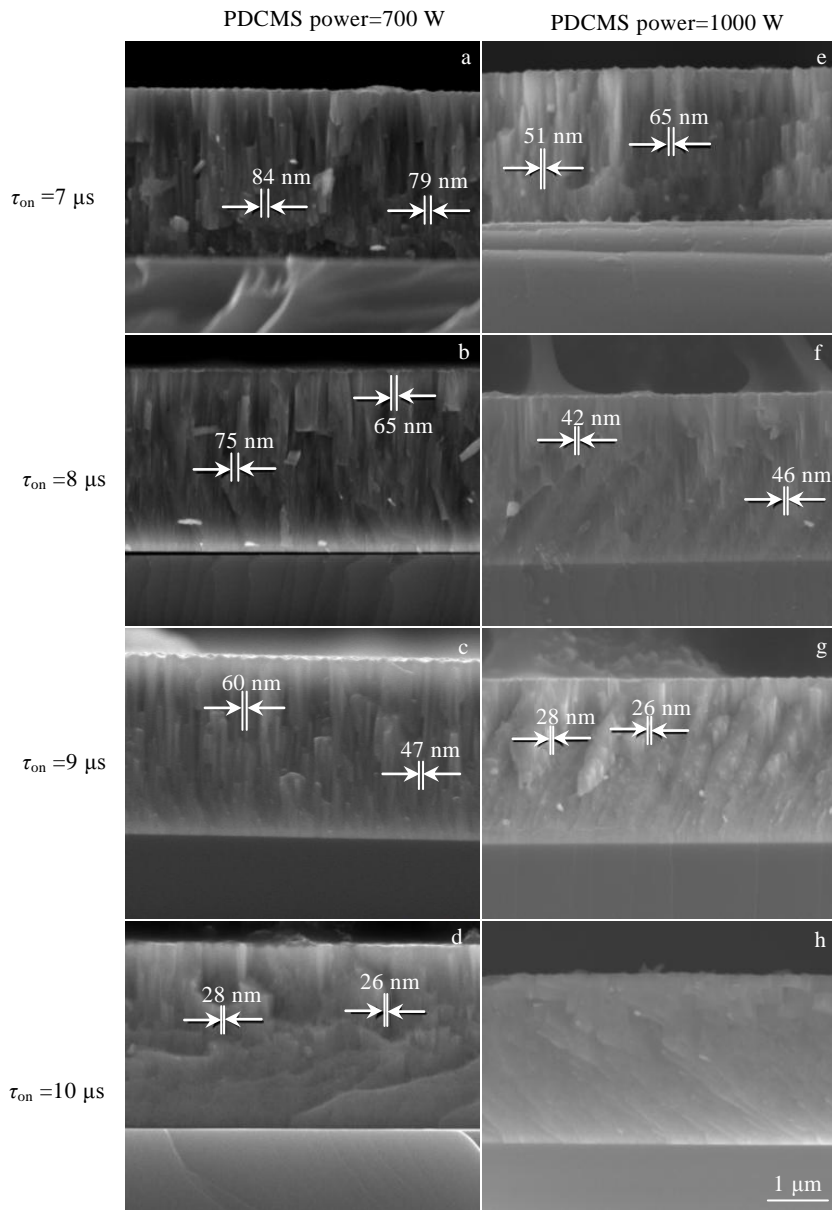


图 4 MPPMS 不同微脉冲开启时间下沉积  $\text{CrN}_x$  涂层的截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphologies of  $\text{CrN}_x$  coatings deposited with different micropulse on time of MPPMS

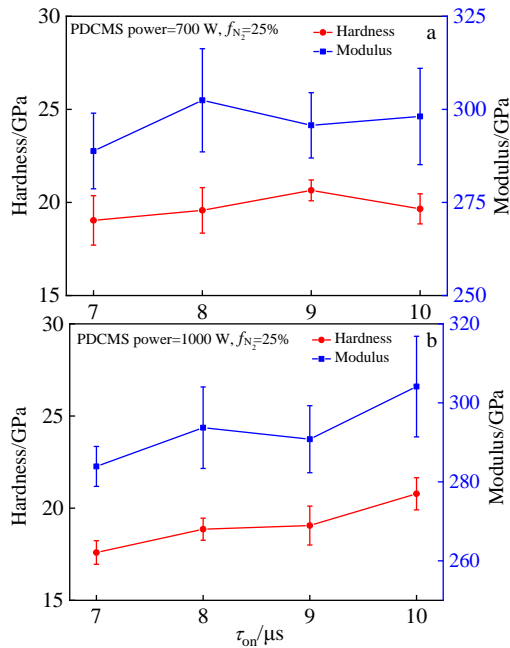


图 5 不同 PDCMS 溅射功率下 MPPMS 不同微脉冲开启时间沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的硬度和模量变化曲线

Fig.5 Hardness and modulus of CrN<sub>x</sub> coatings as a function of MPPMS micropulse on time under different PDCMS powers: (a) 700 W and (b) 1000 W

时间 τ<sub>on</sub> 由 7 μs 增加至 10 μs，涂层的硬度值从 17.6 GPa 一直增加到 20.8 GPa。因此，改变 MPPMS 峰值功率和 PDCMS 溅射功率对 CrN<sub>x</sub> 涂层的硬度影响不明显，所沉积的涂层的硬度均在 20 GPa 左右。

图 6 给出了 MPPMS 不同微脉冲开启时间沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层残余应力变化曲线。图 6 中随着 MPPMS 微脉冲开启时间 τ<sub>on</sub> 从 7 μs 增加到 10 μs，涂层的残余应力分别从 -290.8 MPa 和 172.5 MPa 逐渐变为 -1033.8 MPa 和 -702.3 MPa，残余压应力的趋势逐渐增强。而随着 PDCMS 溅射功率的增加，涂层内的残余压应力呈现出减小的趋势。物理气相沉积涂层的残余应力主要由本征应力、非本征应力和热应力组成<sup>[19]</sup>。在 CrN<sub>x</sub> 涂层沉积生长过程中温度基本不变且无相变产生，因此这里没有考虑热应力和非本征应力的影响。本征应力主要源于晶粒聚合产生的拉应力<sup>[20]</sup>、吸附原子插入到晶界<sup>[21]</sup>和粒子轰击产生的点缺陷<sup>[22]</sup>引起的压应力。随着 MPPMS 微脉冲开启时间的增加，溅射粒子的能量越高。高能粒子引起的级联碰撞导致涂层产生点缺陷，这些点缺陷会向低密度的晶界扩散<sup>[23]</sup>，而晶界致密化引起涂层的残余压应力趋势增强。随着 PDCMS 溅射功率的增大，有更多的能量较低的溅射粒子参与涂层的成膜过程，因此晶粒聚合过程加强，由此产生的残余拉应力趋势增加而压应力趋势减小。

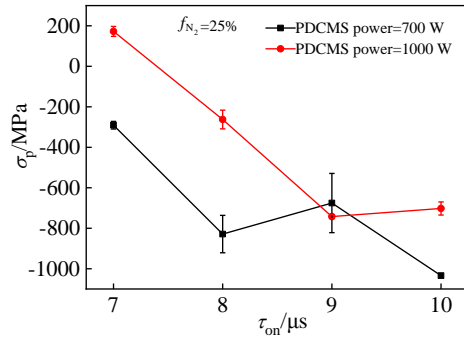


图 6 MPPMS 不同微脉冲开启时间沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的残余应力变化

Fig.6 Residual stress (σ<sub>p</sub>) of CrN<sub>x</sub> coatings deposited with different MPPMS micropulse on time

图 7 给出了不同 MPPMS 微脉冲开启时间沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的断裂韧性 K<sub>IC</sub> 变化曲线。图 7 中当压入载荷为 500 mN，随着 MPPMS 微脉冲开启时间 τ<sub>on</sub> 由 7 μs 增加至 10 μs 时，涂层的断裂韧性 K<sub>IC</sub> 分别从 0.4 和 0.2 MPa m<sup>1/2</sup> 增加至 3.0 和 13 MPa m<sup>1/2</sup>，提高近 1 个数量级。结合图 5 可知，增加 MPPMS 峰值功率和 PDCMS 溅射功率可以使 CrN<sub>x</sub> 涂层在保持硬度基本不变的情况下，大幅提高其韧性。

涂层的残余应力和致密性是影响 CrN<sub>x</sub> 涂层断裂韧性的重要因素。残余压应力可以抑制裂纹扩展，使涂层的断裂韧性提高<sup>[24]</sup>。随着 PDCMS 溅射功率的增大，涂层的断裂韧性增强，从图 7 可以看出，虽然 PDCMS 溅射功率固定为 700 W 沉积涂层的残余应力大于 PDCMS 溅射功率固定为 1000 W 沉积涂层的残余应力，但是 700 W 沉积涂层的致密性低于 1000 W 沉积涂层的致密性。涂层的致密性越高，在裂纹扩展过程中更容易使裂纹发生偏转并吸收裂纹的断裂能，从而提高涂层的断裂韧性。

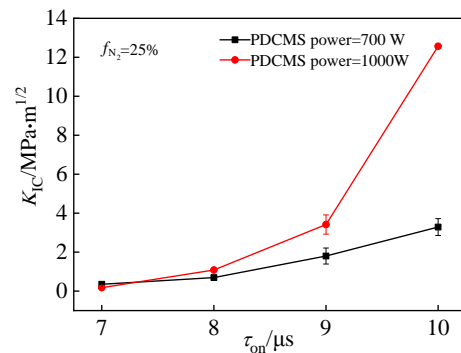


图 7 MPPMS 不同微脉冲开启时间沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的断裂韧性变化

Fig.7 Fracture toughness of CrN<sub>x</sub> coatings deposited with different MPPMS micropulse on time



2.2 流量比的影响

MPPMS 可以通过改变微脉冲占空比来改变溅射等离子体电离率,而改变氮气流量比  $f_{N_2}$  会对电子温度有影响,故进一步开展研究不同微脉冲占空比下氮气/氩气流量比对沉积  $CrN_x$  涂层成分、相结构、微结构和韧性等力学性能的影响。

图 8 给出了  $CrN_x$  涂层成分随氮气流量比变化曲线。图 8a 中当氮气流量比  $f_{N_2}$  从 15% 增加到 50%, 涂层中 Cr 含量从 76.0% 减少到 42.4%, 涂层中 N 含量从 24.0% 增加到 57.6%。图 8b 中随着氮气流量比  $f_{N_2}$  的增加, 涂层中 Cr 含量从 75.9% 减小到 42.5%, 涂层中 N 含量从 24.1% 增加到 57.5%。随着氮气流量比的增加,  $CrN_x$  涂层从亚化学计量到过化学计量。当氮气流量比增加到一定程度时, 由于靶材的“中毒”效应(靶材表面形成氮化物), 靶材表面高度离化的  $Cr^+$  和  $Cr^{2+}$  的数量减少, 氮原子会进入  $CrN$  结构的间隙, 导致形成化学计量过量的涂层<sup>[25]</sup>。

图 9 给出了不同氮气流量比沉积  $CrN_x$  涂层的 XRD 图谱。氮气流量比  $f_{N_2}$  从 15% 增加到 50%,  $CrN_x$  涂层先由六方  $\beta-Cr_2N$  转成六方  $\beta-Cr_2N$ +立方  $\alpha-CrN$  再转成立方  $\alpha-CrN$  相。图 9a 和图 9b 中当氮气流量比  $f_{N_2}=25\%$  时, 涂层主要由六方  $\beta-Cr_2N$  组成, 择优取向

为  $\beta-Cr_2N$  ( $11\bar{2}1$ ) 组成;  $f_{N_2}=35\%$  时, 涂层主要由立方  $\beta-Cr_2N$  和立方  $\alpha-CrN$  组成, 择优取向分别为  $\beta-Cr_2N(11\bar{2}1)$  和  $\alpha-CrN(200)$ ;  $f_{N_2}=50\%$  时, 涂层主要由立方  $\alpha-CrN$  相组成,  $CrN(220)$  衍射峰为最强衍射峰, 而  $CrN(200)$  衍射峰强度减弱。当氮气流量比  $f_{N_2}=15\%$  时, 真空腔室内的反应气体大部分被真空室内壁所吸附, 只有少量的 N 进入 bcc 相的 Cr 中形成  $Cr(N)$  的固溶体; 当  $f_{N_2}=25\%$  时, 真空腔室吸收反应气体已达饱和状态, 剩余少量的反应气体与溅射靶发生反应, 由于放电形成的氮离子数量有限不足以与溅射出的铬离子充分反应, 所以以  $Cr_2N$  形式存在。当  $f_{N_2}=50\%$  时, 放电形成的氮离子数量足够多可以与铬离子充分反应形成  $CrN$ 。

多晶  $CrN_x$  涂层的电学性能很大程度上取决于其化学成分。理想化学计量组成周围氮含量的微小变化会导致不同的电学性能<sup>[26-27]</sup>, 因此可以通过  $CrN_x$  涂层的电阻率变化进一步明确  $CrN_x$  涂层的相组成。图 10 给出了不同氮气流量比沉积  $CrN_x$  涂层的电阻率变化曲线。图 10 中在氮气流量比为 15% 和 25% 时, 氮气流量比对涂层的电阻率影响不大。而当氮气流量比  $f_{N_2}$  增加到 35% 和 50% 时, 随着氮气流量比的增加, 此时涂层中 CrN 的含量增加, 涂层的电阻率明显增大。依据 Greczynski 等<sup>[4]</sup>的研究, 六方  $Cr_2N$  远比 CrN 的电

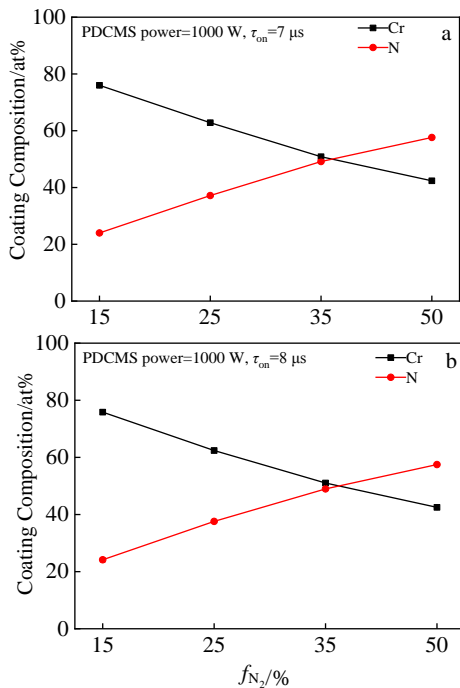


图 8 不同 MPPMS 微脉冲开启时间下  $CrN_x$  涂层成分随氮气流量比变化曲线

Fig.8 Composition of  $CrN_x$  coatings as a function of  $N_2$  flow ratio ( $f_{N_2}$ ) with different micropulse on time of MPPMS: (a)  $\tau_{on}=7 \mu s$  and (b)  $\tau_{on}=8 \mu s$

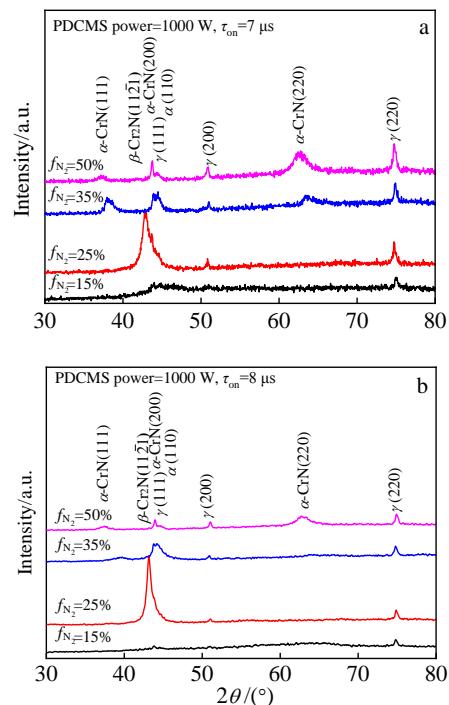


图 9 不同氮气流量比沉积  $CrN_x$  涂层的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of  $CrN_x$  coatings deposited under different  $N_2$  flow ratios: (a)  $\tau_{on}=7 \mu s$  and (b)  $\tau_{on}=8 \mu s$

阻率小。这可能是由于在低氮气流量比条件下，与 Cr 原子键合的 N 原子数量不够，多余的 Cr 原子充当供体并提供自由电子。利用这些自由电子，涂层具有高的载流子密度和较低电阻率。

图 11 给出了不同氮气流量比沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的截面形貌。图 11 中当氮气流量比  $f_{N_2}=15\%$  时，柱状晶短小且致密；在  $f_{N_2}=25\%$  时，涂层中柱状晶与柱状晶之间的间隙增加，涂层的致密性降低；而当  $f_{N_2}=35\%$  和  $50\%$  时，涂层中柱状晶长大成为贯穿涂层的柱状晶，但涂层内柱状晶致密，涂层的致密性得到增强。涂层结构致密性的变化与涂层沉积过程中的峰值电流和峰值功率有关，随着氮气流量比的增加，峰值电流和峰值功率随氮气流量比的增加先减小后增加，并在  $f_{N_2}=25\%$  时取得最小值，此时涂层的致密性较低。

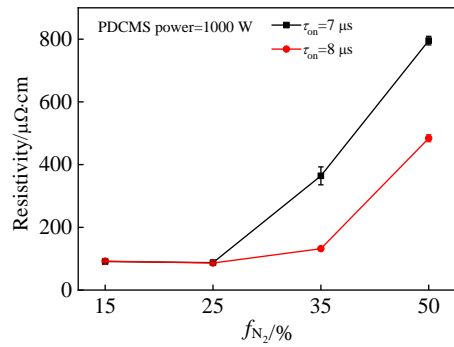


图 10 不同氮气流量比沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的电阻率变化曲线  
Fig.10 Resistivity of CrN<sub>x</sub> coatings under different N<sub>2</sub> flow ratios

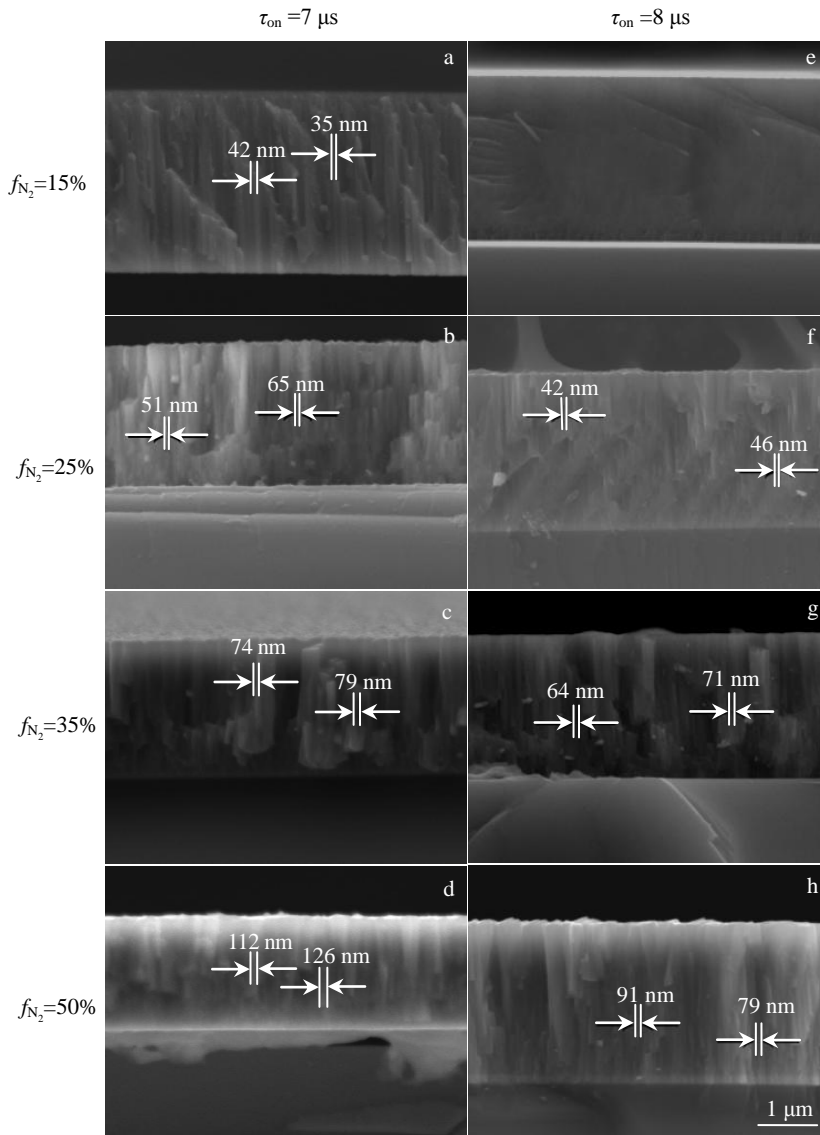


图 11 1000 W PDCMS 功率不同氮气流量比沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的截面形貌

Fig.11 Cross-sectional morphologies of CrN<sub>x</sub> coatings deposited under different N<sub>2</sub> flow ratios with PDCMS power of 1000 W

图 12 给出了不同氮气流量比沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的硬度和模量变化曲线。在图 12a 中随着氮气流量比  $f_{N_2}$  从 15% 增加到 50%，涂层的硬度值从 19.5 GPa 降低到 16.5 GPa。这主要是因为随着氮气流量比  $f_{N_2}$  增加，涂层中 Cr<sub>2</sub>N 含量逐渐降低，CrN 含量逐渐升高，而与 CrN 相比，Cr<sub>2</sub>N 的共价键结合强度更高，硬度也更大<sup>[28]</sup>。在图 12b 中随着氮气流量比  $f_{N_2}$  从 15% 增加到 50%，涂层硬度值先由 19.8 GPa 减小到 18.9 GPa，后随着氮气流量比  $f_{N_2}$  从 25% 增加到 35%，涂层硬度增加到 20.1 GPa，当氮气流量比  $f_{N_2}$  增加到 50%，涂层的硬度又减小到 14.6 GPa。当氮气流量比  $f_{N_2}$ =35% 时，涂层由于同时存在 Cr<sub>2</sub>N 和 CrN，涂层的两相结构使涂层的硬度达到最大值 20.1 GPa。

图 13 给出了不同氮气流量比沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的残余应力变化曲线。图 13 中当氮气流量比  $f_{N_2}$  从 15% 增加到 50%，涂层的残余应力分别从 69.1 MPa 和 -198.6 MPa 逐渐变为 -743.5 MPa 和 -698.6 MPa，而当 MPPMS 微脉冲开启时间  $\tau_{on}=8 \mu s$ ，氮气流量比  $f_{N_2}$ =35% 时，涂层的残余压应力取得最大值为 -901.8 MPa。随着氮气流量比的增加，涂层的残余压应力主要呈现增强趋势，因为随着氮气流量比的增加，涂层的峰值电压增强，溅射粒子的能量增强，高能粒子引起的级联碰撞导致点缺陷产生，这些点缺陷会向低密度的晶界扩散引起涂层的压应力趋势增强。

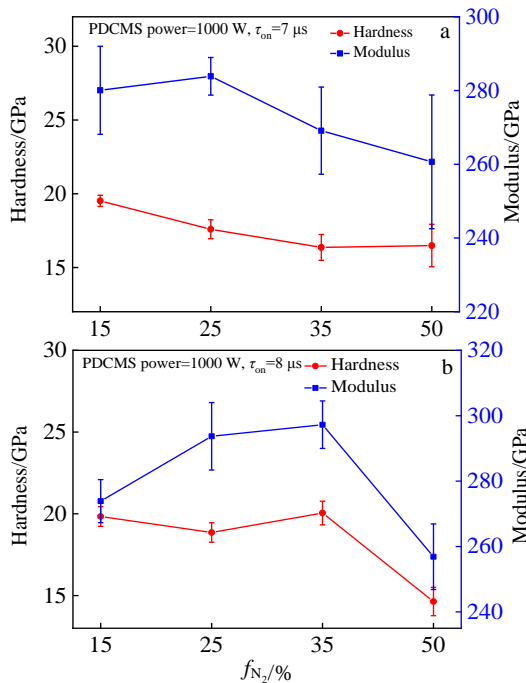


图 12 MPPMS 微脉冲开启时间下不同氮气流量比沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的硬度和模量变化曲线

Fig.12 Hardness and modulus of CrN<sub>x</sub> coatings as a function of N<sub>2</sub> flow ratio ( $f_{N_2}$ ) with different micropulse on time of MPPMS: (a)  $\tau_{on}=7 \mu s$  and (b)  $\tau_{on}=8 \mu s$

图 14 给出了不同氮气流量比沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的断裂韧性  $K_{IC}$  变化曲线。图 14 中，当压入载荷为 500 mN，氮气流量比  $f_{N_2}$ =15% 时 CrN<sub>x</sub> 涂层并没有出现裂纹。氮气流量比  $f_{N_2}$ =25% 时，CrN<sub>x</sub> 涂层主要由六方  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N 相组成，其断裂韧性  $K_{IC}=1.1 \text{ MPa m}^{1/2}$ ；氮气流量比  $f_{N_2}$ =35% 时，CrN<sub>x</sub> 涂层主要由  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N 和  $\alpha$ -CrN 两相组成，其断裂韧性  $K_{IC}=6.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ ；氮气流量比为 50% 时，CrN<sub>x</sub> 涂层主要  $\alpha$ -CrN 相组成，其断裂韧性  $K_{IC}=4.0 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。因此，两相结构的 CrN<sub>x</sub> 涂层可以大幅提高其断裂韧性。

涂层材料的断裂韧性与薄膜硬度  $H$ 、 $H/E^*$  和  $H^3/E^{*2}$  有关， $E^*$  为有效弹性模量。其中  $H/E^*$  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，可以用来表示材料抵抗塑性变形的能力，二者均可以用来表征材料的韧性。图 15 给出了不同工艺条件下沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的  $H/E^*$  和  $H^3/E^{*2}$  变化曲线。图 15a 中随着 MPPMS 微脉冲开启时间的增加， $H/E^*$  和  $H^3/E^{*2}$  值升高，随着 PDCMS 溅射功率从 700 W 增加到 1000 W， $H/E^*$  和  $H^3/E^{*2}$  值略微降低。图 15b 中随着氮气流量比增加， $H/E^*$  和  $H^3/E^{*2}$  值减小。

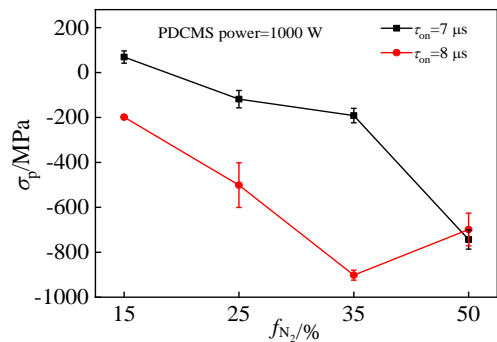


图 13 不同氮气流量比沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的残余应力变化曲线  
Fig.13 Residual stress ( $\sigma_p$ ) of CrN<sub>x</sub> coatings as a function of N<sub>2</sub> flow ratio

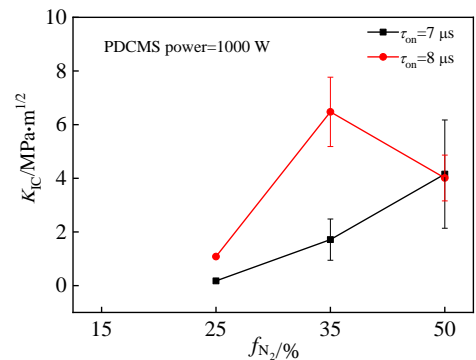


图 14 不同氮气流量比沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的断裂韧性变化曲线  
Fig.14 Fracture toughness of CrN<sub>x</sub> coatings under different N<sub>2</sub> flow ratios



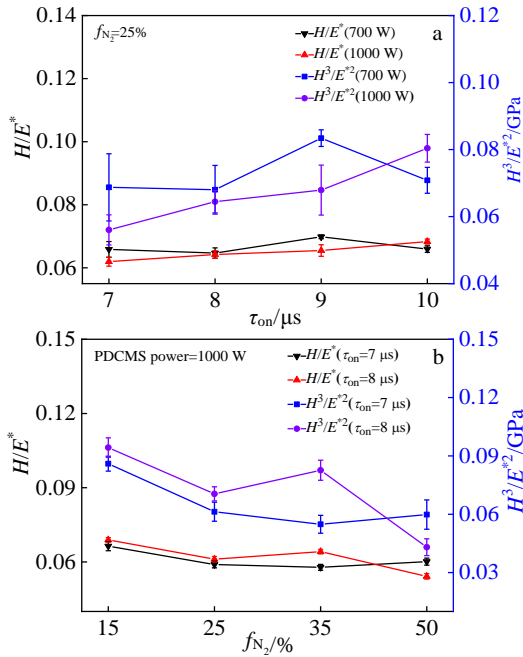


图 15 不同工艺条件下沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的 H/E\* 和 H<sup>3</sup>/E\*<sup>2</sup> 变化曲线

Fig.15 H/E\* and H<sup>3</sup>/E\*<sup>2</sup> vs τ<sub>on</sub> (a) and H/E\* and H<sup>3</sup>/E\*<sup>2</sup> vs f<sub>N<sub>2</sub></sub> (b) of CrN<sub>x</sub> coatings under different process conditions

通过改变 PDCMS 溅射功率、MPPMS 峰值功率及氮气流量比，研究了 CrN<sub>x</sub> 涂层的成分、相结构等与断裂韧性等力学性能关联规律。结果表明，增加 PDCMS 溅射功率和 MPPMS 峰值功率对涂层的相结构无明显影响，并且涂层的硬度随着溅射功率的变化无明显变化均在 20 GPa 左右。当涂层由两相组成时，CrN<sub>x</sub> 涂层断裂韧性显著提高，涂层的相结构变化是控制涂层力学性能的关键。在 CrN<sub>x</sub> 涂层沉积过程中，Cr 靶溅射功率和 N<sub>2</sub> 流量变化会明显改变等离子体状态，进而对沉积 CrN<sub>x</sub> 涂层的成分、相组成及力学性能产生影响。假设等离子体中的电子呈现麦克斯韦分布，电子从电源吸收的功率为 P<sub>abs</sub>，根据能量守恒方程，令等离子体总的吸收功率 P<sub>abs</sub> 与总的能量损失相等，可以确定出电子密度 n<sub>e</sub> 如式(2)所示：

$$n_e = \frac{P_{abs}}{eA_{eff}\mu_B(\epsilon_c + \epsilon_e + \epsilon_i)} \quad (2)$$

式中，A<sub>eff</sub> 为粒子损失的有效面积，μ<sub>B</sub> 为玻姆速度，ε<sub>c</sub> 为碰撞损失的能量，ε<sub>e</sub> 为电子自身动能，ε<sub>i</sub> 为离子自身动能。由公式可以看出，电子密度 n<sub>e</sub> 与等离子体吸收功率 P<sub>abs</sub> 成正比，因此增加 PDCMS 和 MPPMS 的功率，电子密度 n<sub>e</sub> 随之增加。虽然 MPPMS 峰值功率变化对电子温度 T<sub>e</sub> 也有一定作用，但未观察到 MPPMS 峰值功率对 CrN 相结构的显著影响。

而随着氮气流量比从 15% 增加到 50%，反应气体中 Ar 含量降低，N<sub>2</sub> 含量增加，假设等离子体离子空间分布已知，根据粒子数平衡方程，令离子在器壁表面总的损失速率与在等离子体区中总的电离速率相等，即可确定电子温度 T<sub>e</sub>，如式(3)所示：

$$\frac{K_{iz}(T_e)}{\mu_B(T_e)} = \frac{1}{n_g d_{eff}} \quad (3)$$

式中，K<sub>iz</sub> 为电子与中性粒子碰撞产生的电离速率常数，μ<sub>B</sub> 为玻姆速度，n<sub>g</sub> 为反应气体密度，d<sub>eff</sub> 为关于粒子损失的等离子体有效尺寸。在电离速率常数 K<sub>iz</sub> 和玻姆速度 μ<sub>B</sub> 固定的情况下，电子温度 T<sub>e</sub> 与气压密切相关。因此改变氮气流量比，电子温度 T<sub>e</sub> 也随之变化。溅射功率主要影响等离子体电子密度 n<sub>e</sub>，而氮气流量比则主要影响电子温度 T<sub>e</sub>，结合本试验结果，T<sub>e</sub> 的变化应是驱动 CrN<sub>x</sub> 涂层相结构变化的主要影响因素，进而对 CrN 涂层的断裂韧性等造成影响。

### 3 结 论

1) PDCMS 功率和 MPPMS 微脉冲占空比增加，MPPMS 峰值功率均增大，同时 CrN<sub>x</sub> 涂层中 Cr 含量随之增加，但变化不大。CrN<sub>x</sub> 涂层相结构主要呈现六方 β-Cr<sub>2</sub>N(11 $\bar{2}$ 1)择优取向，高 MPPMS 峰值功率促进六方 β-Cr<sub>2</sub>N(0002)形成，且涂层的致密性增加。

2) 随着氮气流量比 f<sub>N<sub>2</sub></sub> 从 15% 增加到 50%，Cr 含量从 76.0% 减少到 42.4%，CrN<sub>x</sub> 涂层由六方 β-Cr<sub>2</sub>N 逐渐向立方 α-CrN 转变，其中六方 β-Cr<sub>2</sub>N 择优取向为 β-Cr<sub>2</sub>N(11 $\bar{2}$ 1)，立方 α-CrN 择优取向为 α-CrN(200)。而随氮气流量比的增加涂层内 α-CrN 含量不断增加，同时涂层的柱状晶逐渐变大。

3) PDCMS 和 MPPMS 功率变化主要改变电子密度，氮气流量比主要调节电子温度。所有制备 CrN<sub>x</sub> 涂层硬度均在 20 GPa 左右，且涂层断裂韧性随其致密性提高近 1 个数量级。相较于单相涂层，两相结构的 CrN<sub>x</sub> 涂层的断裂韧性更高。涂层致密性和两相结构是影响涂层断裂韧性的主要因素。

#### 参考文献 References

[1] Ren Xingrun(任兴润), Zhang Qinying(张钦英), Huang Zhu (黄柱) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(8): 2283  
 [2] Xu J H, Umehara H, Kojima I. *Applied Surface Science*[J], 2002, 201: 208  
 [3] Wei G H, Scharf T W, Zhou J N *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 146: 357  
 [4] Greczynski G, Lu Jun, Tengstrand O *et al. Scripta*

- Materialia*[J], 2016, 122: 40
- [5] Yue Y H, Gao Y F, Hu W T *et al. Nature*[J], 2020, 582: 370
- [6] Li Yuge(李玉阁), Yuan Hai(袁海), Jiang Zhitao(蒋智韬) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48: 302
- [7] Li Y G, Yuan H, Jiang Z T *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 385: 125 387
- [8] Zhitomirsky V N, Grimberg I, Rapoport L S *et al. Thin Solid Films*[J], 1998, 326(1-2): 134
- [9] Kong Q H, Ji L, Li H X *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257: 2269
- [10] Rebholz C, Ziegele H, Leyland A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 115: 222
- [11] He X M, Baker N, Kehler B A *et al. Journal of Vacuum Science and Technology A*[J], 2000, 18: 30
- [12] Xie Q, Fu Z Q, Wei X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 365: 134
- [13] Haye E, Colaux J L, Moskovkin P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 350: 84
- [14] Wu Zhili(吴志立), Li Yuge(李玉阁), Wu Bi(吴彼) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2015, 30(12): 1254
- [15] Lin J L, Moore J J, Sproul W D *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(14): 2230
- [16] Lin J L, Sproul W D, Moore J J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 206(7): 1780
- [17] Lin J L, Moore J J, Mishra B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203(24): 3676
- [18] Khojier K, Savaloni H, Zolghadr S *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23: 3444
- [19] Daniel R, Martinschitz K J, Keckes J *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(7): 2621
- [20] Hoffman R W. *Thin Solid Films*[J], 1976, 34(2): 185
- [21] Chason E, Sheldon B W, Freund L B. *Physical Review Letters* [J], 2002, 88: 156 103
- [22] Chason E, Karlson M, Colin J J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2016, 119: 145 307
- [23] Magnfält D, Abadias G, Sarakinos K. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 103: 051 910
- [24] Jirout M, Musil J. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(24): 6792
- [25] Du J J, Zhou H B, Sun C X *et al. Surface Review and Letters*[J], 2020, 27: 1 950 091
- [26] Gall D, Shin C S, Haasch R T *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2002, 91: 5882
- [27] Tsuchiya Y, Kosuge K, Ikeda Y *et al. Materials Transactions*[J], 1996, 37(2): 121
- [28] Sanjinés R, Hones P, L'èvy F A. *Thin Solid Films*[J], 1998, 332(1-2): 225

## Phase Composition of Nano-CrN<sub>x</sub> Coating and Its Effect on Mechanical Properties

Li Yuge, Chen Changlong, Liu Weiyang, Lei Mingkai

(Surface Engineering Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Modulated pulsed power magnetron sputtering (MPPMS) and pulse direct current magnetron sputtering (PDCMS) were employed to deposit CrN<sub>x</sub> coatings by controlling the nitrogen/argon flow ratio and sputtering power. The influence of nitrogen flow ratio as well as sputtering power of MPPMS and PDCMS on composition, phase, microstructure and mechanical properties of CrN<sub>x</sub> coatings were studied by EPMA, XRD, SEM, and nanoindentation device. The results show that as the PDCMS sputtering power increases from 700 W to 1000 W, the peak power of MPPMS shows an increase of 43.5%. The Cr element content in the coatings is ranging from 61.0at% to 65.4at%, while N content decreases from 39.0at% to 34.6at%. The CrN<sub>x</sub> coatings are mainly composed of Cr<sub>2</sub>N phase without obvious changes. With the increase of the sputtering power, the hardness of the CrN<sub>x</sub> coatings is about 20 GPa, while the density and fracture toughness of the coatings improve significantly. Changing the flow ratio from 15% to 50%, the peak current of MPPMS first decreases followed by an increase, and the phase structure of the coatings gradually varies from Cr<sub>2</sub>N to CrN. When the nitrogen flow ratio is about 35%, the CrN<sub>x</sub> coatings are mainly composed of Cr<sub>2</sub>N and CrN. And the hardness, residual compressive stress and fracture toughness of the CrN<sub>x</sub> coating all attain their maximum values of 20.1 GPa, -901.8 MPa and 6.5 MPa m<sup>1/2</sup>, respectively. The electron temperature should be the driving force for phase structure variation for CrN<sub>x</sub> coatings, and the density and two-phase microstructure control the toughness of CrN<sub>x</sub> coatings.

**Key words:** modulated pulsed power magnetron sputtering; dual target co-deposition; CrN<sub>x</sub> coatings; two phase microstructure; fracture toughness

Corresponding author: Lei Mingkai, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, E-mail: surfeng@dlut.edu.cn