

射频功率对氧化铬薄膜的力学性能和耐磨损性能的影响

Effects of Radio Frequency Power on Mechanical Properties
and Wear Resistance of Chromium
Oxide Thin Films

罗 飞, 庞晓露, 高克玮, 杨会生, 王燕斌

(北京科技大学 材料物理与化学系, 北京 100083)

LUO Fei, PANG Xiao-lu, GAO Ke-wei, YANG Hui-sheng, WANG Yan-bin

(Department of Materials Physics and Chemistry,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 利用射频反应磁控溅射法在 45 钢基体上制备了氧化铬薄膜。采用 XRD 测试了薄膜的晶体结构, 用 Tribo-Indenter 纳米力学测试系统得到了薄膜的硬度及微观形貌, 在 UMT 显微力学测试仪上测试了薄膜的耐磨损性能, 在此基础上讨论了铬靶溅射功率对薄膜的力学性能和耐磨损性能的影响。结果表明: 在射频功率较低的情况下薄膜为 Cr_2O_3 结构。随着射频功率的提高, 薄膜表面的大颗粒物质增多, 硬度下降。射频功率增大时, 磨损体积增加, 薄膜的耐磨损性能下降。

关键词: 磁控溅射; 氧化铬薄膜; 耐磨损性能

中图分类号: O 484 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)01-0025-04

Abstract: Chromium oxide thin films were deposited on 45 steel substrate by reactive magnetron sputtering. The microstructure was characterized by X-ray diffractometer. The Tribo-Indenter(Hysitron) test system was used to investigate the surface morphology and hardness of the thin films. Wear resistance of the films was measured on the UMT micromechanics test system. The effect of radio frequency(RF) power on the mechanical properties and wear resistance was studied. The result showed that films were composed of Cr_2O_3 in low RF power. Big particles on the surface and wear volume increased and the hardness decreased with the increase of RF power, the wear resistance of the chromium oxide thin films decreased.

Key words: magnetron sputtering; chromium oxide thin film; wear resistance

Cr_2O_3 是近年来迅速发展并广泛应用的薄膜材料之一。它的硬度高, 摩擦系数低, 抗磨蚀能力高, 并具有与基体结合力强, 脆性低, 内应力较小, 可沉积较厚的镀层等优点, 因此被用于数字磁记录读写头保护层, 以及用于气体轴承^[1,2] 等等。此外, 由于氧化铬薄膜还具有高的抗氧化性能, 耐腐蚀性能及一些特有的光学性能, 所以广泛应用于耐火材料和光学材料^[3,4]。以前对于 Cr_2O_3 薄膜的硬度和结构进行了很多研究, 如 Phones 等^[1] 利用溅射法制备出 2 μm 左右厚的 Cr_2O_3 薄膜, 其硬度达到约 32GPa。文献[5] 中报道用电弧离子镀技术制备的氧化铬薄膜硬度高达 36GPa。所得薄膜除了具有晶化的 Cr_2O_3 结构外, 大都含有非晶结构。

现行制备氧化铬薄膜的方法主要有溅射法、CVD

法、等离子喷涂法以及电子离子镀膜法。射频反应磁控溅射法是物理气相沉积中的一种, 因其沉积薄膜表面平整致密, 沉积温度低, 产品不易变形等优点而被用于要求精度高的薄膜制备, 本工作利用非平衡磁控溅射法在 45 钢基体上沉积 Cr_2O_3 薄膜, 着重研究了射频功率对薄膜的组织结构、硬度和耐磨性能的影响。

1 实验方法

选用 45 钢基体, 表面进行抛光处理, 表面粗糙度为 $R_a=5\text{nm}$ 。实验采用非平衡低温磁控溅射设备, 高纯度铬靶(99.95%, 质量分数, 直径 50.5mm) 放置于基片的正下方。工作气体为氩气, 反应气体为氧气。通过调整铬靶的射频功率来控制薄膜的成分。其工艺

条件如下: 本底真空为 4.0×10^{-3} Pa; 靶面到试样间的距离为 60mm, 工作气压为 1.4×10^{-1} Pa, 氧气分压为 7.5%, 铬靶选择了 250, 300, 350, 400W 四种不同的功率。基片先经过等离子体清洗, 然后溅射 15min 纯金属铬作为过渡层, 再通入氧气进行反应溅射, 溅射时间为 1h。

采用 Tribol-Indentor (Hysitron) 纳米力学测试系统测试了薄膜的硬度, 并且用其探针成像系统观察薄膜的微区形貌。

采用 DMAX-RB12 KW 旋转阳极 X 射线衍射仪分析薄膜的晶体结构。利用 UMT 显微力学测试仪(具有摩擦磨损实验台)进行薄膜的磨损实验, 根据划痕的宽度计算磨损体积。实验条件: 室温, 相对湿度 30% ~ 50%。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射物相分析结果

从不同射频功率下氧化铬薄膜的 X 射线衍射谱(图 1)可以看出, 射频功率对薄膜的结构影响很大。在功率较低的 250W 时, 薄膜中出现了 Cr_2O_3 结构的 (202) 和 (300) 晶向的择优取向。各衍射峰宽度较小, 并且衍射强度较大, 说明薄膜晶化程度较好。同时薄膜中还有金属铬的衍射峰, 金属铬峰出现的原因是薄膜中含有未反应的铬或者是过渡层中引入的金属铬。当射频功率增大到 300W 时, Cr_2O_3 各衍射峰的衍射强度明显降低。随着射频功率的进一步增大, Cr_2O_3

结构的 (300) 峰和金属 Cr 的衍射峰消失, 并且 Cr_2O_3 (202) 和基体的一个较强峰重合成一个较宽的衍射峰, 此时晶体特征已不明显, 有非晶倾向, 不能根据 XRD 结果对薄膜的结构作出判断。

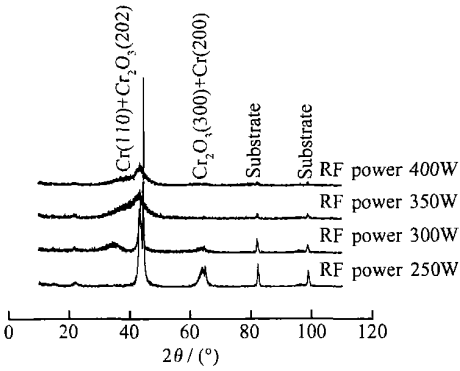


图 1 45 钢基体不同射频功率下氧化铬薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of chromium oxide films deposited with different RF power

2.2 表面形貌

利用纳米力学测试系统中的探针成像系统可以得到薄膜的微区形貌, 如图 2 所示。扫描区域为 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 。当射频功率较低时, 铬离子可以和氧离子充分反应, 并且沿 (202) 方向出现择优生长, 此时薄膜表面为细小且明显的晶粒, 见图 2a。随着射频功率的增大, 铬离子的数量增多, 能量增大, 和氧离子反应已不完全, 沉积到基体表面后不能充分地进行扩散, 薄膜表面较平, 但是射频功率越大, 溅射出的大颗粒沉积到薄膜表面越多, 如图 2d 所示。

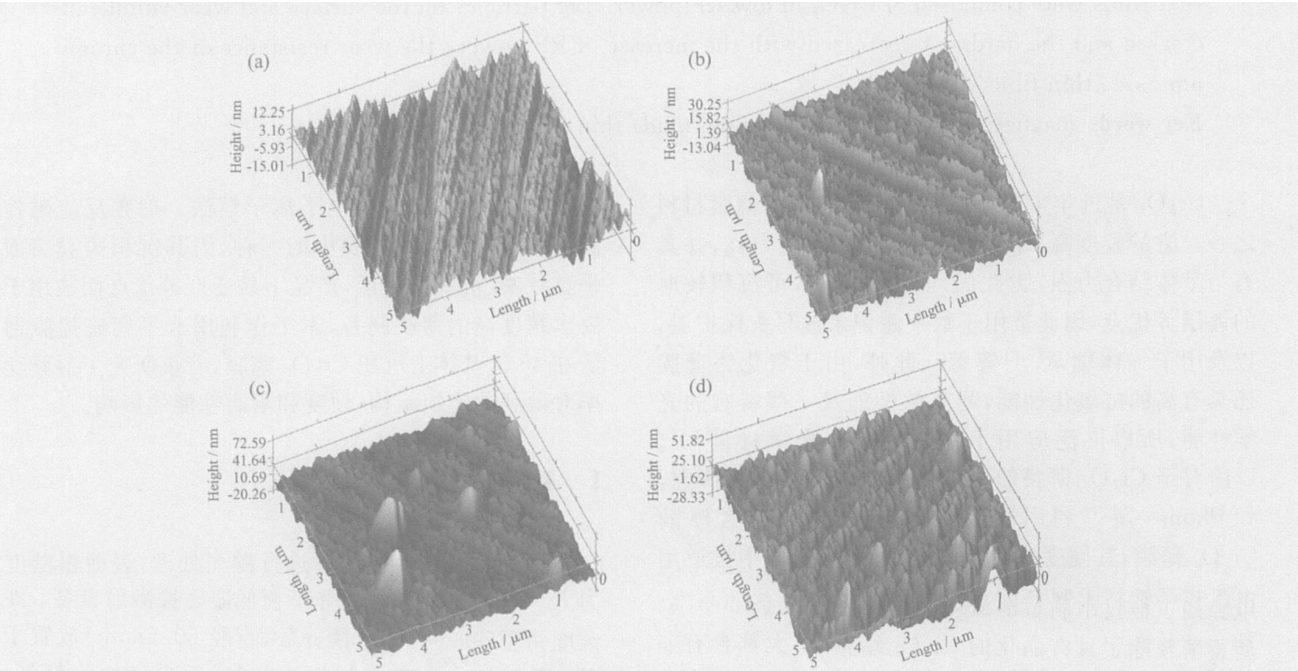


图 2 不同射频功率下的氧化铬薄膜微区形貌 (a) 250W; (b) 300W; (c) 350W; (d) 400W

Fig. 2 Surface morphology of chromium oxide films deposited with different RF power (a) 250W; (b) 300W; (c) 350W; (d) 400W

2.3 硬度

利用 Tribol-Indenter 纳米力学测试系统测量了薄膜硬度,在不同溅射功率下硬度的变化趋势如图 3 所示。随着溅射功率的升高,薄膜的硬度值明显下降,到 350W 时降至 11.7GPa 后基本保持不变。文献[6] 认为氧化铬薄膜的硬度主要是由薄膜中 Cr_2O_3 的相对含量决定的, Cr_2O_3 含量大时,薄膜的硬度较高。本实验中,当氧气分压恒定时,射频功率增大,铬靶的溅射产额加大,溅射出的铬原子和铬离子数量增多,和氧气分子发生反应的几率减小,这样沉积到基片上的 Cr_2O_3 相对含量减少,薄膜的硬度降低。

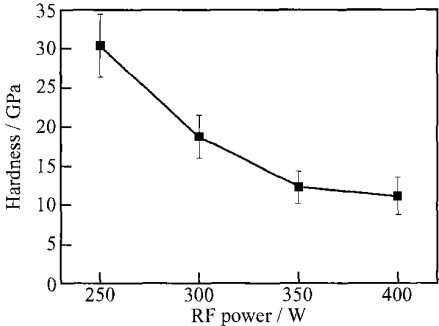


图 3 不同射频功率下氧化铬薄膜的硬度
Fig. 3 Hardness of chromium oxide films deposited with different RF power

2.4 磨损实验结果

在 UMT 显微力学测试系统上进行了氧化铬薄膜的球盘磨损实验,然后根据磨痕的宽度计算出磨损体积。摩擦副为 $\phi 5\text{mm}$ 的 Si_3N_4 陶瓷球,无润滑,圆周转动,转动半径 1.5mm,转动速度 5mm/s,载荷 5N。磨损体积计算公式为^[7]:

$$V = 2\pi R \left[r^2 \sin^{-1} \left(\frac{w}{2r} \right) - \frac{w}{4} (4r^2 - w^2)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1)$$

式中: V 为磨损体积; R 为转动半径; r 为陶瓷球半径; w 为磨损宽度。

球盘磨损实验的磨损方式为磨粒磨损,从图 4 可以看出随着射频功率的增大,划痕的宽度不断加大。图 4a 中只是沿划痕中心部位由于压应力产生塑性变形,当射频功率进一步增大,在图 4b, c 中,划痕宽度变宽,但塑性变形并没有充满整个划痕。在图 4c 中划痕边缘出现了微崩现象。当射频功率加大到 400W 时,塑性变形区明显增大,并在划痕中心位置出现了轻微的剥落现象。计算出的磨损体积与射频功率关系曲线见图 5。

关于射频功率对薄膜磨损行为的影响,目前相关的研究有很多,提出了许多解释。在材料和环境因素相近的条件下,有人认为材料的抗磨性能主要取决于薄膜表面的硬度^[8]。硬度越高,则材料的抗剪切变形

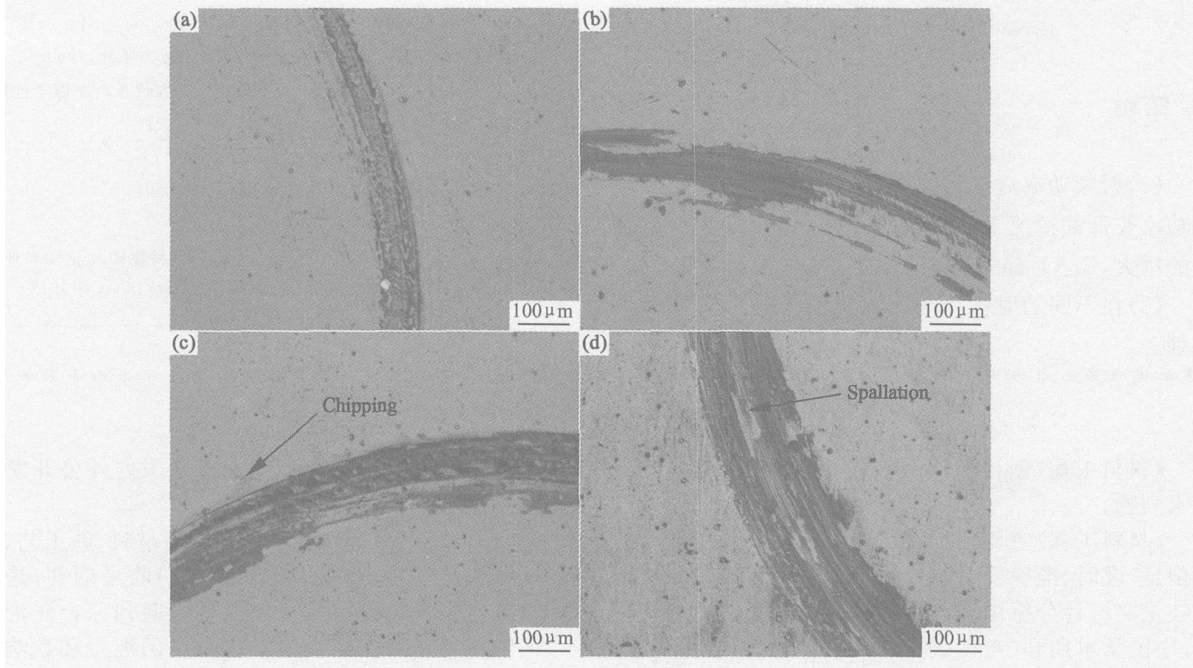


图 4 不同射频功率的氧化铬薄膜磨痕金相照片 (a) 250W; (b) 300W; (c) 350W; (d) 400W
Fig. 4 Wear trace micrographs of the chromium oxide films (a) 250W; (b) 300W; (c) 350W; (d) 400W

能力越强,在剪切应力作用下材料表面不易产生变形断裂,因而其抗磨性能越好。在本研究中,随着射频功

率的增大, Cr_2O_3 在薄膜中的相对含量逐渐降低,薄膜的硬度逐渐下降。磨损过程中,在相同外载荷下,在

250W 时划痕浅而窄,而在 400W 时划痕变得又宽又深,磨损量逐渐增加。同时薄膜表面的微结构也会影响薄膜的耐磨损性能。从 300W 开始,薄膜表面开始形成大颗粒物质,并随着射频功率的增加而增多,这必然增大了薄膜表面粗糙度。在磨损初期这些位置可能会产生应力集中从而导致微裂纹形核,并且随着微裂纹的扩展,进一步引起薄膜从基体上崩裂、剥落,如图 4c、d 所示,从而导致薄膜磨损量增大、耐磨性能下降。另外,薄膜的应力状态对其抗磨性能也有一定的影响^[9]。射频功率增大的同时,粒子轰击薄膜表面的能量增大,在薄膜内部导致较高的残余压应力。残余压应力的存在,导致了薄膜在磨损中容易被压碎、发生脆断以及剥落。

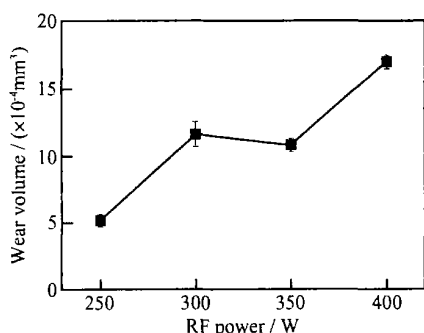


图 5 不同射频功率下氧化铬薄膜的磨损体积
Fig. 5 Wear volume of chromium oxide films deposited with different RF power

3 结论

(1) 射频功率对氧化铬薄膜的结构影响很大,在射频功率较低的情况下薄膜为 Cr_2O_3 结构;随着射频功率的增大, Cr_2O_3 结构逐渐消失,出现了非晶特征。

(2) 在不同的射频功率下薄膜的微区形貌有很大差别。

(3) 薄膜的硬度随着射频功率的增大而减小,这与薄膜中 Cr_2O_3 结构的含量有关。

(4) 在氧化铬薄膜的磨损实验中,低射频功率的薄膜表现出优异的抗磨性能,这是因为这种工艺条件下,薄膜的硬度较高,表面大颗粒较少且残余应力较小。

参考文献

- [1] HONES P, DISERENS M, LEVY F. Characterization of sputter-deposited chromium oxide thin films[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120-121: 277-283.
- [2] WANG Da-yung, LIN Jian-hong, WEI Yu-ho. Study on chromium oxide synthesized by unbalanced magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1998, 332: 295-299.
- [3] CONTOUX G, COSSET F, CELERIER A, et al. Deposition process study of chromium oxide thin films obtained by dc magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1997, 292: 75-84.
- [4] SAID AGOURAM, FRANZ BODART, GUY TERWAGNE. Characterisation of reactive unbalanced magnetron sputtered chromium oxynitride thin films with air[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180-181: 164-168.
- [5] 纪爱玲,汪伟,宋贵宏,等. 电弧离子镀氧化铬涂层的组织结构及硬度[J]. 金属学报, 2003, 39(9): 979-983.
- [6] 熊小涛,阎良臣,杨会生,等. 射频反应磁控溅射制备氧化铬薄膜技术及性能[J]. 北京科技大学学报, 2005, 27(2): 205-212.
- [7] FARHAT Z N, DING Y, NORTHWOOD D O, et al. Effect of grain size on friction and wear of nanocrystalline aluminum[J]. Material Science and Engineer, 1996, 206: 302-313.
- [8] 李建明. 磨损金属学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 55-56.
- [9] 庄大明,刘家浚,朱宝亮. TiN 薄膜的应力状态对摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 1996, 16(4): 312-321.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50471091)

收稿日期: 2006-05-08; 修订日期: 2006-11-15

作者简介: 罗飞(1978-),女,博士研究生,材料物理与化学专业,联系地址: 北京科技大学材料物理与化学系 2004 博(100083)。

欢迎订阅 2007 年度《材料工程》

《材料工程》创刊于 1956 年,由中国航空工业第一集团公司北京航空材料研究院主办,是国内外公开发行的技术刊物。

《材料工程》主要刊登有关材料科学与工程方面的学术论文,同时刊登综合性评述,报道新材料、新工艺、新产品信息,及时、准确反映国内材料领域最新成就和最新进展。《材料工程》是美国工程索引(EI)收录期刊,是中国科技论文统计分析用刊,同时入选《中文核心期刊要目总览》、中国科学引文数据库、中国学术期刊综合评价数据库、中国学术期刊(光盘版)及万方数据网和中国期刊网。在国内外材料科技期刊中具有一定的地位和影响。本刊设有“测试与表征”、“表面工程”、“工艺”、“综述”等栏目。同时欢迎国内外厂商刊登广告,价格优惠。

《材料工程》为月刊,大 16 开本,精美印刷,每期 10.00 元,全年 12 期 120 元。需订阅者可向本刊编辑部索取订单,或直接汇款至编辑部即可。

地址: 北京 81 信箱 62 分箱《材料工程》编辑部

邮编: 100095

电话: (010) 62496276