

利用离子激发发光研究ZnO离子注入和退火处理的缺陷变化

罗长维 仇猛淋 王广甫 王庭顺 赵国强 华青松

Ions beam induced luminescence study of variation of defects in zinc oxide during ion implant and after annealing

Luo Chang-Wei Qiu Meng-Lin Wang Guang-Fu Wang Ting-Shun Zhao Guo-Qiang Hua Qing-Song

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 102901 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200029

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200029>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高低温条件下氟化锂材料的离子激发发光光谱分析

Ion beam induced luminescence spectra of lithium fluoride at high- and low-temperature

物理学报. 2017, 66(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.207801>

退火温度对Ta₂O₅/SiO₂多层反射膜结构和应力特性的影响

Effect of annealing temperature on structure and stress properties of Ta₂O₅/SiO₂ multilayer reflective coatings

物理学报. 2019, 68(11): 114208 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182247>

不同离子辐照氟化锂材料时原位发光光谱测量分析

In situ luminescence measurement from lithium fluoride under various ions

物理学报. 2020, 69(10): 107801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200020>

Al_{0.17}Ga_{0.83}As/GaAs(001)薄膜退火过程的热力学分析

Thermodynamic analysis of Al_{0.17}Ga_{0.83}As/GaAs (001) in annealing process

物理学报. 2018, 67(8): 080503 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172718>

改变激发环境调控Ho³⁺离子的上转换发光特性

Tuning upconversion emissions of Ho³⁺ through changing excitation conditions

物理学报. 2020, 69(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191333>

专题：载能离子束技术

编者按 载能离子束技术是一种多学科交叉的新型技术, 研究内容涉及物理、化学、材料和核科学等许多学科领域, 在机械、电子和航空航天等领域有广泛的应用前景. 载能离子束在离子能量损失过程中, 与材料发生原子尺度的一系列物理和化学相互作用, 不仅可以用来进行离子束分析和离子束加工, 还可以形成独特的亚稳态组织结构, 提高材料的表面性能. 近年来, 利用沉积粒子自身载能特性的离子束沉积技术受到人们广泛的关注, 这是因为离子束沉积不仅可以形成亚稳态结构, 还可以利用离子束与材料相互作用优化涂层材料的组织结构, 从而显著提高涂层的性能. 本刊组织的“载能离子束技术”专题, 研究内容可以大致划分为如下三个方面: (1) 采用磁过滤真空弧沉积技术制备优质耐腐蚀、耐磨损和耐高温蒸汽氧化涂层以及这些涂层材料物理性质的研究; (2) 采用高功率脉冲磁控溅射沉积技术制备优质涂层及这些优质涂层材料特殊性质的研究; (3) 离子激发发光原位分析氧化锌和氟化锂材料的离子辐照行为研究. 希望这个专题能够为国内外载能离子束技术研究领域的学术交流和开展做一些贡献, 推动载能离子束技术在更多学科和领域的推广和应用.

(客座编辑: 北京师范大学 冯世平)

利用离子激发发光研究 ZnO 离子注入和退火处理的缺陷变化*

罗长维¹⁾ 仇猛淋^{1)†} 王广甫^{1)‡} 王庭顺¹⁾ 赵国强¹⁾ 华青松¹⁾

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

2) (北京市辐射中心, 北京 100875)

(2020 年 1 月 6 日收到; 2020 年 3 月 13 日收到修改稿)

在北京师范大学 GIC4117 2×1.7 MV 串列加速器上, 利用离子激发发光 (ions beam induced luminescence, IBIL) 技术研究了 2 MeV H^+ 注入 ZnO 的缺陷变化及 473 和 800 K 退火处理对缺陷的恢复作用. 实验表明, 在 2 MeV H^+ 的辐照下, 晶体内部产生的点缺陷会快速移动、聚集成团簇, 从而抑制发光. 473 K 退火后的受辐照 ZnO 晶体内仍存在着大量的缺陷和团簇, 而这些缺陷和团簇作为非辐射中心抑制着 ZnO 晶体的发光. 800 K 的退火处理可以显著地分解辐照过程中形成的团簇, 也可以帮助点缺陷回到晶格位置, 从而减少晶体内部的不平衡缺陷, 提高晶体的结晶度, 使退火后的受辐照 ZnO 样品 IBIL 光强大幅度增强.

关键词: 离子激发发光, 退火, ZnO

PACS: 29.27.-a, 61.72.J-, 61.80.Jh

DOI: 10.7498/aps.69.20200029

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11905010)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2018NTST04) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2019M650526) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 11132018326@bnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: 88088@bnu.edu.cn

1 引言

离子激发发光 (ions beam induced luminescence, IBIL) 技术作为一种离子束分析技术和离子辐射损伤的在线研究方法, 可以利用离子与固体的相互作用, 使外层电子激发跃迁, 分析退激产生的发射光谱, 实现辐照过程中对靶原子的物理、化学状态变化的在线分析^[1]. 相比于阴极发光、光致发光等分析技术, IBIL 技术不仅可实现离子辐照过程中对样品缺陷的种类、变化的原位信息的实时分析^[2], 避免样品中缺陷复原的影响, 而且有着更高的激发效率. ZnO 作为一种宽禁带半导体材料, 在常温下有着较高的激子结合能 ($E_{\text{bind}} = 60 \text{ meV}$), 目前已广泛应用于压敏电阻、发光二极管^[3]、太阳能电池^[4]等领域. 然而在 ZnO 的生长过程中不可避免的会产生一些点缺陷, 这些点缺陷将会直接或者间接影响氧化锌的结构和发光特性, 进而对器件的发光性能产生一定的影响. ZnO 晶体中存在着氧空位 (V_{O})、氧填隙 (O_i)、锌空位 (V_{Zn})、锌填隙 (Zn_i)、反位氧 (O_{Zn})、反位锌 (Zn_{O}) 这 6 种本征点缺陷^[5], 这些点缺陷的种类、浓度对其光学和电学性质有着很重要的影响^[6]. 然而这些点缺陷的形成和恢复随着离子的注入、不同温度下的退火有所不同. 虽然 ZnO 的掺杂可以有效地改善其光电性质^[7,8], 但亦不可避免的会造成晶体中缺陷的产生. 而退火处理不仅可以改善 ZnO 晶体的光学、电学性质, 且在一定程度上有助于离子注入产生的辐射损伤的恢复^[9]. 目前多数学者致力于研究退火对 ZnO 光电性质的改善, 但研究注入过程中缺陷的变化以及退火对注入产生的缺陷的恢复作用也是很有必要的. 徐自强等^[10]研究了不同的退火时间对 ZnO:Al 薄膜的发光特性的不同影响; 郭德双等^[11]分析了退火温度对原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 生长的铝掺杂 ZnO(AZO) 中的缺陷及薄膜光电性能的影响. 然而目前很少有文章研究离子注入产生的实时损伤, 以及不同温度下退火对这些辐射损伤的恢复. 虽然朱影^[12]研究了不同温度的退火对离子辐照损伤的修复作用, 也证实了在特定温度下的退火可以修复注入带来的晶格损伤, 但并没有实时监测注入过程中的晶格损伤情况. 本文利用 IBIL 分析技术, 实时检测了在 2 MeV H^+ 辐照过程中 ZnO 的缺陷的产生情况, 对辐照后样品 473 和 800 K 真空退火后其缺陷的恢复作用

进行了分析和讨论.

2 实验装置

IBIL 分析系统搭建于北京师范大学 GIC4117 $2 \times 1.7 \text{ MV}$ 串列加速器上^[13], 如图 1 所示, 在进行 IBIL 测量时, 发射出来的光子经过光纤的传输被海洋光学 QE-Pro 型光谱仪接收, 同时利用计算机上的光谱分析软件 (OceanView) 进行了光谱的采集与储存, 积分时间为 0.5 s. 由于样品的发光强度和束流大小是成正比的, 所以束流大小的变化对发光强度有着直接的影响. 为了提高实验的准确性需要对束流的波动进行监测. 由于背散射离子的产额和束流强度成正比^[14], 所以在 IBIL 靶室内搭建背散射系统以监测 IBIL 的束流波动. 另外 IBIL 靶室内样品台 (由美国 instec 公司提供) 可实现真空下 80 到 900 K 的温度变化对样品进行真空退火的处理, 且此温度变化范围可控制在 $\pm 1 \text{ K}$.

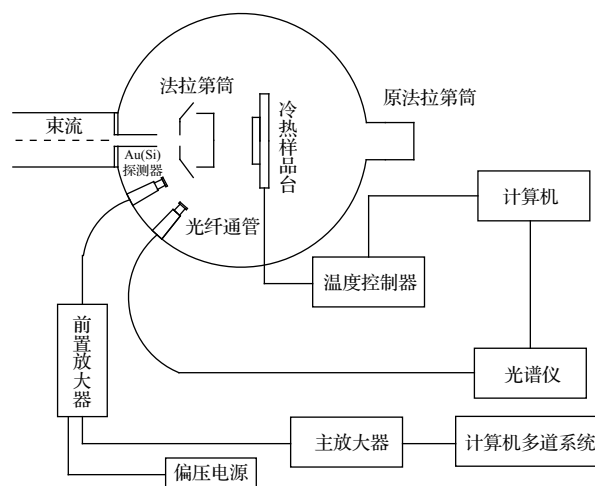


图 1 高低温 IBIL 装置简图

Fig. 1. Schematic of the IBIL experimental setup for high- and low-temperature applications.

3 实验结果与讨论

本实验使用的样品为 MTI 合肥公司提供的大小为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.45 \text{ mm}$ 的双面抛光 ZnO 单晶, 晶向为 (001). 实验过程中使用的是束流大小为 15 nA, 束斑大小为 1 mm, 能量为 2 MeV 的质子束. 首先对样品进行常温下的辐照, 测量其 IBIL 光谱, 然后选取两片在相同条件下辐照过的样品进行真空下的退火处理, 温度分别为 473 和 800 K, 时间为 3 h; 之后在常温下测量其

IBIL 光谱, 分析辐照和退火对缺陷的影响. 为了使结果更有说服力, 本实验对 473 K 真空退火 3 h 后的样品进行辐照, 然后在 800 K 的真空下进行二次退火处理 3 h, 再测其 IBIL 光谱.

图 2 所示是常温下 ZnO 的 IBIL 光谱随注量的演变. 与光致发光^[15]类似, ZnO 的 IBIL 光谱显示出两个发光带, 分别是较宽的可见发光带和较窄的 UV 发射带. ZnO 的可见发光带又可称为深能级发射 (deep band emission, DBE), 主要受晶体内部的缺陷杂质的影响^[5]; ZnO 的 UV 发射也可叫做近带边发射 (near band emission, NBE), 其发射和激子的复合有关, 一般来说晶体内的缺陷越少, 其 NBE 峰就越强, 对应的 ZnO 晶体也就越完美^[16]. 通常来说, ZnO 晶体的 DBE 会对其 NBE 有影响, 两个发射带在一定程度上有着竞争关系, 所以在光致发光中通常能见到较强的 NBE 峰和较弱的 DBE 峰^[17]. 然而, 由于 IBIL 光谱反映的是在离子辐照过程中的 ZnO 的原位信息, 其内部会产生大量的缺陷, 所以在 IBIL 中的 NBE 相对较弱, 和缺陷相关的 DBE 较强. 随着离子的注入, ZnO 的 IBIL 光谱呈单一下降的趋势, 这很可能是由于在辐照过程中产生了大量的点缺陷, 而这些点缺陷逐渐聚集成一个大的缺陷复合体, 并作为一个非辐射发光中心抑制发光造成的^[18]. 除此之外, 注入的 H^+ 也可能和 ZnO 中的 O 的自由基形成 O-H, 又或者和锌空位形成 $V_{Zn}-H$. 这些都可能会抑制 ZnO 的发光^[19].

ZnO 晶体在经过退火处理后, 其内部原子的扩散系数将提高^[20], 晶体内部应力减小, 结晶度提

高. 这是由于退火时给原子内部的能量使得一些填隙减少, 错位移动到原晶格位置. 对于内部有大量团簇的被辐照的晶体, 退火处理还可以有效地分解团簇, 减少一些非平衡缺陷, 从而提高晶体的结晶度^[11]. 图 3 和图 4 分别是辐照后的样品在 473 和 800 K 退火后的 IBIL 光谱. IBIL 光谱中的 DBE 和晶体内部的缺陷浓度密切相关. 由图 3 和图 4 可以明显地看出, 473 K 退火后的样品的 DBE 很弱, 而 800 K 退火后的样品的 DBE 峰显著地增强. ZnO 晶体受到质子辐照时, 晶体内部产生大量缺陷, 这些缺陷快速移动、聚集, 形成团簇. 而将这些被辐照的样品进行退火处理后, 有一部分聚合的团簇会分解, 有些点缺陷可能会回到晶格位置. 退火对晶体结构的恢复有着较大的帮助, 但从实验中可以发现, 退火温度的高低对这些缺陷的影响有着较大的差别.

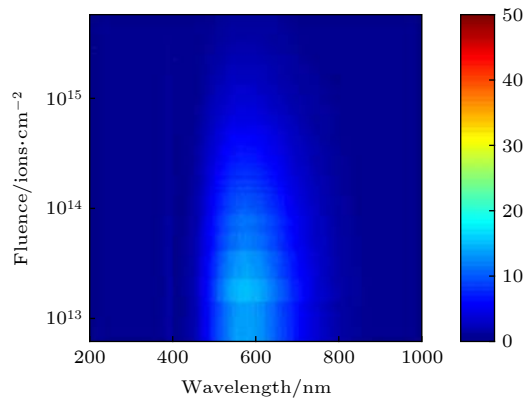


图 3 辐照后的样品在 473 K 退火后的 IBIL 光谱

Fig. 3. The Normalized IBIL of the sample with irradiation by 2 MeV H^+ and annealing at 473 K.

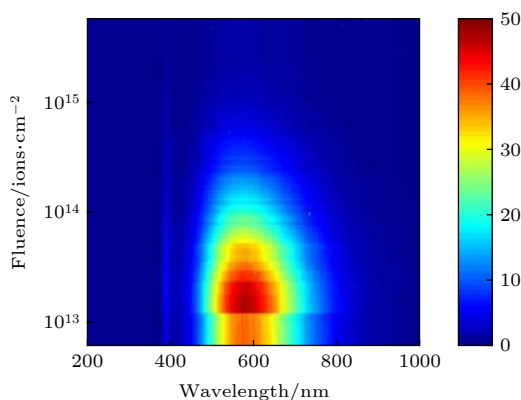


图 2 常温下 ZnO 的 IBIL 光谱随离子注量演变情况

Fig. 2. The Normalized IBIL spectra of ZnO at various fluences at room temperature.

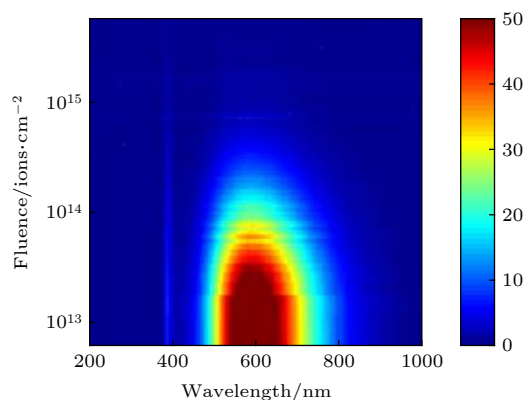


图 4 辐照后的样品在 800 K 退火后的 IBIL 光谱

Fig. 4. The Normalized IBIL of the sample with irradiation by 2 MeV H^+ and annealing at 800 K.

473 K 退火后样品的 IBIL 的 DBE 光谱的强度很低, 说明 473 K 的退火很难分解辐照后形成的团簇, 晶体内部还是存在大量的缺陷和团簇, 且内部缺陷浓度大大超过原始晶体. 所以在进行 IBIL 测量时, 注入的质子和晶体内存在的缺陷再次聚集成团簇, 从而抑制发光. 而 800 K 退火后的样品则有着完全相反的情况. 其 IBIL 光谱强度反而高于原始晶体, 这是因为辐照后的样品在经过 800 K 的退火之后, 其晶体内的团簇在获得能量后分解, 且晶体内的填隙原子和一些错位恢复, 晶体的结晶度将接近原始晶体. 但在 800 K 退火后晶体内部还存在少量的缺陷, 而这些少量的缺陷将作为发光中心促进发光, 因此 800 K 退火后晶体的 IBIL 的 DBE 光谱比原始晶体的 IBIL 的 DBE 光谱还强.

图 5 为上述两个样品 IBIL 光谱 NBE 强度随离子注量的变化情况. 由图 5 可以明显看出, 473 K 退火后样品的 NBE 峰非常弱, 再次说明其内部存在大量的团簇和缺陷, 晶体的结晶度很差. 而 800 K 退火后的晶体的 NBE 强度不仅远远超过 473 K 退火后晶体的 NBE 强度, 而且也比原始晶体的 NBE 稍强. 这是因为 800 K 退火后的晶体相比于 473 K 退火后的晶体有着更完整的晶体结构, 所以其 NBE 强度远大于 473 K 退火晶体的 NBE 强度. 800 K 退火后的晶体内部还存在少量缺陷, 且晶体结晶度稍低于原始晶体, 其 NBE 强度本应该稍低于原始晶体的 NBE 强度, 但由于 NBE 峰是激子峰和一些缺陷峰 (Zn_i 或者 V_{Zn}) 的

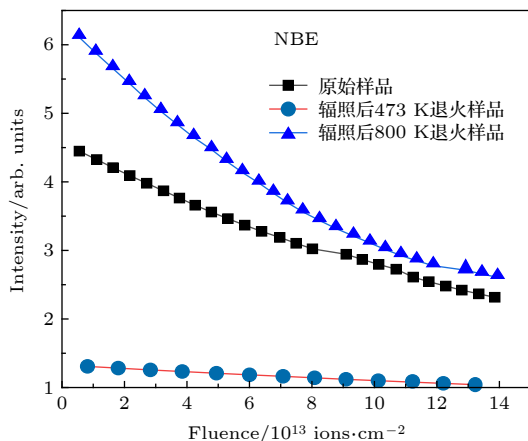


图 5 473 K 和 800 K 退火后的样品的 NBE 强度随离子注量的演变情况

Fig. 5. Evolutions of the luminescence peak intensities of NBE with the irradiation fluence at annealing temperatures of 473 K and 800 K for irradiated samples.

重叠峰^[5], 其发射强度并不完全取决于晶体结构的完整性 (由激子峰的发射强度所体现), 与近带边发光相关的缺陷的浓度也可能会对其发光产生影响, 所以 800 K 退火后的晶体的 NBE 强度比原始晶体的 NBE 强度稍强.

从上文的介绍中可知, 473 和 800 K 对缺陷的恢复和团簇的分解效果是不同的, 800 K 退火对辐照后产生的缺陷的恢复以及团簇的分解效果都比较显著, 而 473 K 退火则无明显成效. 为了再次验证 800 K 下退火对样品的恢复能力, 取相同批次的 ZnO 在 473 K 真空退火 3 h 后, 对其进行 IBIL 分析; 之后再对辐照过的样品进行退火处理 (800 K 真空退火 3 h), 接着进行 IBIL 分析. 473 K 真空退火 3 h 后样品的 IBIL 光谱如图 6 所示, 473 K 退火后的 ZnO 受到辐照后发光非常弱, 这很大程度上是由于 473 K 退火后样品内产生了大量的点缺陷所导致的. Gruzintsev 和 Yakimov^[20] 提到, 在退火温度超过 473 K 时, 晶体内的氧原子获得能量后很容易逃离其晶格位置, 从而在原位处形成一个氧空位, 而游离的氧原子也可能在间隙处形成氧填隙, 所以 473 K 退火后晶体内部是存在大量的点缺陷的. 473 K 退火后的 ZnO 在受到质子辐照时, 晶体内部游离的氧原子会迅速和注入的质子形成 O-H, 在注入的过程中形成的缺陷也可能会和退火后产生的缺陷 (例如氧空位和氧填隙) 快速聚集成团簇, 这一系列的过程都会抑制 ZnO 发光, 所以其 473 K 退火后的 IBIL 光谱强度很弱. 让此样品再在 800 K 真空退火 3 h, 然后测其 IBIL 光谱, 如图 7 所示, 其 IBIL 光谱明显增强. 这就可以再次说明 800 K 退火对晶体内部缺陷的恢复和团簇的分解作用. 473 K 退火再受到质子辐照后, 晶体内部

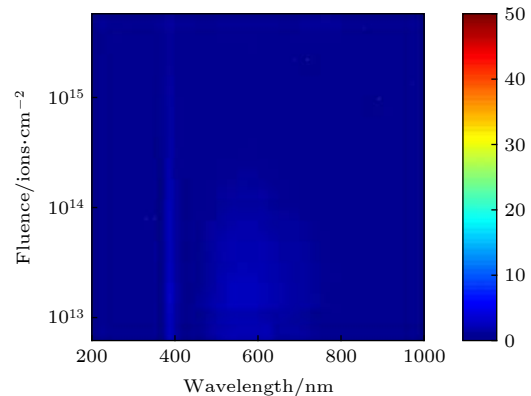


图 6 473 K 真空退火 3 h 后的样品的 IBIL 光谱

Fig. 6. The Normalized IBIL of the sample with annealing at 473 K in vacuum for 3 h.

存在大量的团簇和缺陷, 而 800 K 退火之后, 这些团簇、缺陷明显减少, 其 IBIL 的发射强度也就有了明显增强. 从图 8 显示出的两样品的 NBE 峰强度可以明显看出, 473 K 退火后的样品在离子注入, 再在 800 K 下退火后, 其 NBE 强度显著提高, 说明 800 K 退火后晶体的结构更完整, 也进一步说明 800 K 退火对晶体内缺陷的恢复、团簇的分解以及晶体结晶度的提高都是有帮助的.

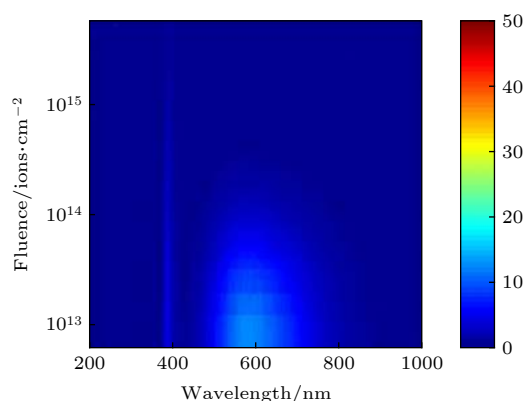


图 7 473 K 真空退火 3 h 后再辐照的样品, 在 800 K 真空退火 3 h 后的 IBIL 光谱

Fig. 7. The Normalized IBIL of the sample annealed at 473 K in vacuum for 3 h was irradiated by 2 MeV H^+ , and then was annealed at 800 K in vacuum in vacuum for 3 h.

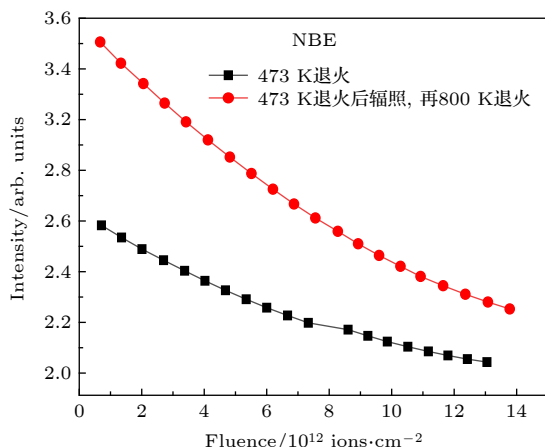


图 8 473 K 退火和 473 K 退火后辐照, 再 800 K 退火的样品的 NBE 强度随离子注量的演变情况

Fig. 8. Evolutions of the luminescence peak intensities of NBE with the irradiation fluence at annealing temperatures of 473 K for virgin samples and annealing temperature of 800 K for irradiated samples which has been annealed at 473 K.

4 结 论

本文采用 IBIL 技术, 研究了 2 MeV H^+ 注入过程中的晶体内缺陷的变化以及 473 和 800 K 退

火处理对 ZnO 的注入产生的缺陷的恢复作用. 在离子注入过程中, 产生的缺陷会迅速移动、聚集, 然后形成团簇抑制发光, 所以 IBIL 光谱强度随注量增加单调降低. 不同退火温度对离子注入缺陷及其团簇的恢复和分解效果有很大差异: 在 473 K 下退火, 很难产生有效的恢复缺陷和分解团簇的作用; 但 800 K 的退火处理作用明显, 这对减少晶体的缺陷、团簇等一些非平衡缺陷, 提高晶体的结晶度, 增加其 IBIL 发光强度都有很大帮助.

参考文献

- [1] Huddle J R, Grant P G, Ludington A R, Foster R L 2007 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **261** 475
- [2] Rodrigues J, Miranda S M C, Peres M, et al. 2013 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **306** 201
- [3] Zhang X M, Lu M Y, Zhang Y, et al. 2009 *Adv. Mater.* **21** 2767
- [4] Li L, Yang H, Zhao H, Yu J, Ma J, An L 2010 *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **98** 635
- [5] Epie E N, Chu W K 2016 *Appl. Surf. Sci.* **371** 28
- [6] Xing G J, Li Y M, Jiang W, Han B, Wang Y, Wu G M 2009 *Vacuum* **46** 41 (in Chinese) [邢光建, 李钰梅, 江伟, 韩彬, 王怡, 武光明 2009 真空 **46** 41]
- [7] Zhou Z, Kato K, Komaki T, Yoshino M, Morinaga M 2004 *Int. J. Hydrog. Energy* **29** 323
- [8] Pan F, Ding B F, Fa T, Cheng F F, Zhou S Q, Yao S D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 108501 (in Chinese) [潘峰, 丁斌峰, 法涛, 成枫峰, 周生强, 姚淑德 2011 物理学报 **60** 108501]
- [9] Li C Y, Qu C, Liu D, Ye X, Wang D, Chen Z Q 2013 *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)* **04** 96 (in Chinese) [李重阳, 邱诚, 柳丹, 叶霞, 王栋, 陈志权 2013 武汉大学学报(理学版) **04** 96]
- [10] Xu Z Q, Deng H, Xie J, Li Y, Chen H, Zu X T, Xue S W 2006 *High Power Laser Part. Beams HPLPB* **18** 169 (in Chinese) [徐自强, 邓宏, 谢娟, 李燕, 陈航, 祖小涛, 薛书文 2006 强激光与粒子束 **18** 169]
- [11] Guo D S, Chen Z N, Wang D K, Tang J L, Fang X, Fang D, Lin F Y, Wang X W, Wei Z P 2019 *Chin. J. Lasers* **46** 0403002 (in Chinese) [郭德双, 陈子男, 王登魁, 唐吉龙, 方铨, 房丹, 林逢源, 王新伟, 魏志鹏 2019 中国激光 **46** 0403002]
- [12] Zhu Y 2018 *M. S. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [朱影 2018 硕士学位论文 (杭州: 浙江大学)]
- [13] Qiu M L 2017 *Proceedings of Chinese Nuclear Society* Weihai, China, October 16–18, 2017 p6 (in Chinese) [仇猛淋 2017 中国核学会 中国威海 2017 10月16日—18日 第6页]
- [14] Qiu M L, Wang GF, Chu YJ, Zheng L, Xu M, Yin P 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 207801 (in Chinese) [仇猛淋, 王广甫, 褚莹洁, 郑力, 胥密, 殷鹏 2017 物理学报 **66** 207801]
- [15] Cui M, Zhang Z, Wang Y, Finch A, Townsend P D 2018 *Luminescence* **33** 4
- [16] Validic I, Comor M, Ahrenkiel S P, Comor M I 2015 *Metall. Mater. Trans. A* **46** 3679
- [17] Trinh T A, Hong I S, Lee H R, Cho Y S 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **267** 3535
- [18] Chen Z Q, Sekiguchi T, Yuan X L, Maekawa M, Kawasuso A 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** S293
- [19] Hu Y, Xue X, Wu Y 2014 *Radiat. Phys. Chem.* **101** 20
- [20] Gruzintsev A N, Yakimov E E 2005 *Inorg. Mater.* **41** 725

SPECIAL TOPIC — Carrying ion beam technology

Ions beam induced luminescence study of variation of defects in zinc oxide during ion implant and after annealing^{*}

Luo Chang-Wei¹⁾ Qiu Meng-Lin^{1)†} Wang Guang-Fu^{1)2)‡} Wang Ting-Shun¹⁾
 Zhao Guo-Qiang¹⁾ Hua Qing-Song¹⁾

1) (*Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

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

(Received 6 January 2020; revised manuscript received 13 March 2020)

Abstract

The optical and electrical properties of ZnO related on the type and the concentration of defects in ZnO crystal. Ion implantation and annealing can change the type and the concentration of defects in ZnO. To understand the variation of defects in ZnO during ion implantation and after different temperature annealing, in situ luminescence measurements of ZnO crystal samples were carried out by ion beam induced luminescence (IBIL) during ion implantation of 2 MeV H⁺ and then after annealing at 473 K and 800 K in vacuum on the GIC4117 tandem accelerator in Beijing Normal University.

IBIL spectra of ZnO show two emission peaks: UV emission, which is called near band emission (NBE), and visible emission, which is called deep band emission (DBE). The high-intensity of DBE and weak NBE of IBIL spectra of ZnO may be due to the NBE is intrinsic to ZnO samples and therefore is just visibly observed from samples that are virtually defect-free. With the ion implantation, the destruction of the crystal structure and the arising of a mass of defects, inducing the weak intensity NBE and intense DBE. In addition, the overall IBIL spectra of ZnO reveal decrease intensity with the ion fluence, which indicates that the concentration of luminescence centers decreases during ion implantation. With the H⁺ fluence, the concentration of the point defects increases. The point defects migrate and subsequently agglomerate into larger defect clusters. These defect clusters serve as traps for catching electrons and holes, which result in the quenching of luminescence centres. Annealing can help to decompose the defect clusters and repair the defects of crystal. However, amounts of defects and clusters still remain in the irradiated sample annealed at 473 K in vacuum, which acted as nonradiative center and suppress the luminescence induced weak intensity of IBIL. Annealing the sample at 800 K in vacuum may facilitate the decomposition of defect clusters during ion irradiation to point defects and the point defect return to the lattice position that can reduce the nonequilibrium defects inside the crystal and improve the crystallinity of the crystal, which increase the intensity of its IBIL.

Keywords: ions beam induced luminescence, annealing, ZnO

PACS: 29.27.-a, 61.72.J-, 61.80.Jh

DOI: 10.7498/aps.69.20200029

^{*} Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11905010), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2018NTST04), and the China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (Grant No. 2019M650526).

[†] Corresponding author. E-mail: 11132018326@bnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: 88088@bnu.edu.cn

基于磁过滤技术TiAlCN/TiAlN/TiAl复合体系腐蚀及摩擦学性能

陈淑年 廖斌 陈琳 张志强 沈永青 王浩琦 庞盼 吴先映 华青松 何光宇

Corrosion and tribological properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl composite system deposited by magnetic filter cathode vacuum arc technique

Chen Shu-Nian Liao Bin Chen Lin Zhang Zhi-Qiang Shen Yong-Qing Wang Hao-Qi Pang Pan
Wu Xian-Ying Hua Qing-Song He Guang-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 107202 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200012

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200012>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高功率脉冲磁控溅射技术制备掺氮类金刚石薄膜的磨蚀性能

Tribocorrosion performance of Nitrogen-doped diamond like carbon coating by high power impulse magnetron sputtering technique

物理学报. 2020, 69(10): 108101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200021>

界面羟基对碳纳米管摩擦行为和能量耗散的影响

Influences of hydroxyl groups on friction behavior and energy dissipation of carbon nanotube

物理学报. 2018, 67(7): 076101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180311>

速度对聚四氟乙烯摩擦系数影响的分子动力学模拟

Effect of velocity on polytetrafluoroethylene friction coefficient using molecular dynamics simulation

物理学报. 2019, 68(17): 176801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190495>

界面接枝羟基对碳纳米管运动和摩擦行为影响的分子动力学模拟

Influence of hydroxyls at interfaces on motion and friction of carbon nanotube by molecular dynamics simulation

物理学报. 2017, 66(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.046101>

纳米尺度硼烯与石墨烯的相互作用

Interaction between borophene and graphene on a nanoscale

物理学报. 2019, 68(18): 186801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190692>

专题：载能离子束技术

基于磁过滤技术 TiAlCN/TiAlN/TiAl
复合体系腐蚀及摩擦学性能*陈淑年¹⁾ 廖斌^{1)†} 陈琳²⁾ 张志强¹⁾ 沈永青¹⁾ 王浩琦¹⁾
庞盼²⁾ 吴先映¹⁾ 华青松¹⁾ 何光宇³⁾

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) (空军工程大学, 等离子体动力学重点实验室, 西安 710038)

(2020 年 1 月 3 日收到; 2020 年 3 月 23 日收到修改稿)

本文基于新型的磁过滤沉积技术 (FCVA) 研究了 TiAlCN/TiAlN/TiAl 多元复合涂层结构及不同 C 含量对其防腐耐磨性能的影响. 同时使用 SEM, XRD, XPS, 电化学测试和摩擦磨损设备对其宏/微观性能进行了系统表征. 实验结果表明: 随 C 含量增加, C 元素的存在形式从 TiAlCN 固溶相转化为 TiAlCN 固溶/非晶碳共存. 典型的 TiAlCN 固溶/非晶碳纳米复合结构 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层不仅具有超高硬度和高韧性, 而且涂层中均匀无特征结构的非晶碳具有优异的自润滑效果, 通过结合各层的优势, 该结构涂层在 3.5%NaCl 电化学腐蚀试验中, E_{corr} 提高了 5.6 倍, 为 0.271V, I_{corr} 降低为原来的 1/52, 为 $8.092 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; 在干摩擦实验中, 摩擦系数降低了 1/3, 为 0.43, 磨损率降低了 1/1.4, 为 $1.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

关键词: TiAlCN/TiAlN/TiAl 多元复合涂层, TiAlCN 固溶/非晶碳复合结构, 干摩擦, 腐蚀

PACS: 72.80.Tm, 81.15.Jj, 62.20.Qp, 81.65.Kn

DOI: 10.7498/aps.69.20200012

1 引言

TiN 基涂层由于优良的化学稳定性、耐磨性、高韧性和硬度等性能, 常用做表面防腐蚀耐磨涂层材料. 在 TiN 涂层中掺杂 Al 元素形成的 TiAlN 硬质涂层具有良好的抗氧化性、高硬度、低导热率和耐腐蚀等性能, 因此可以广泛应用于高速切削、高温及刀具模具等机械加工行业^[1]. 然而 Al 元素加入会导致涂层体系摩擦系数较高, 韧性较低等缺陷^[2]. 研究表明, 通过 C 元素的加入能够有效解决这一问题, 在 TiAlN 中加入 C 形成 TiAlCN 涂层, 进一步改善 TiAlN 涂层的显微硬度和摩擦学性能^[3].

此类硬质涂层在许多技术领域得到广泛应用, 如光学仪器、发动机的压气机叶片和轴承部件等^[4], 在服役过程中涂层的抗腐蚀性和耐磨性能已经成为制约其综合性能和寿命的重要因素之一. 近年来, 表面强化技术日益成熟, 研发具有良好抗腐蚀和耐磨损性能的适用涂层材料, 已成为提升关键零部件服役寿命最有效的技术突破口.

一般用于摩擦和腐蚀应用的涂层应具有优异的化学惰性、高硬度、耐磨性能和致密均匀的结构等优良性能, 但对于单层涂层同时实现这些要求是困难的, 解决这个问题的最好方法就是使用多层复合涂层^[5,6]. 研究表明, 与一些常用的二元或三元单层涂层相比, 如 TiAlN, TiCN, VCN 等, TiN/TiCN^[7],

* 国家科技重点实验室基金 (批准号: 614220207011802)、广东省重点领域研发计划 (批准号: 2019B090909002)、国家科技重大专项 (批准号: 2017-VII-0012-0107) 和国家自然科学基金联合基金重点项目 (批准号: U1865206) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liaobingz@bnu.edu.cn

Ti/TN/TiCN^[8] 和 TiAlCN/VCN^[9,10] 等多层复合涂层表现出优异的机械、腐蚀和摩擦学等性能. Yang 等^[11] 采用电弧离子镀在 GCr15 钢领表面低温沉积性能优良的 TiAl/TiAlN/TiAlCN 涂层, 钢领寿命可延长 1—3 倍; AL-Bukhaiti 等^[12] 使用磁控溅射沉积厚度约为 2.8 μm 的 TiAlCN/TiAlN/Ti 多层涂层, 硬度可达到 17—20 GPa, 摩擦系数为 0.3; Kawata 等^[13] 使用直流磁控溅射技术制备厚度约为 1.6 μm , 硬度达到 15 GPa 的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层研究其摩擦性能, 涂层的摩擦系数约为 0.4, 磨损率约为 $10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 数量级. 通过将四元 TiAlCN 涂层和三元 TiAlN 涂层复合, 兼具各层的优良特性并减少涂层结构缺陷, 使涂层的性能提高. 但以上的涂层沉积和现阶段制备使用的磁控溅射、多弧离子镀、热喷涂等沉积技术在沉积过程中存在一些问题, 导致制备的涂层表面出现多孔、粗糙不均匀、致密性差等缺陷. 2009 年 Cheng-Hsun Hsu 等研究使用 FCAD 技术制备厚度约为 2 μm 的 TiAlCN 涂层并研究其在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能, 自腐蚀电流密度可达到 $10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 但是涂层表面的许多针孔、颗粒等缺陷导致涂层失效. 这些涂层表面的缺陷仍是防护涂层制备的技术瓶颈之一.

本文基于新型的磁过滤沉积技术解决涂层表面缺陷的问题, 制备 TiAlCN/TiAlN/TiAl 多层复合结构, 进一步提高涂层的抗腐蚀和耐磨损等性能, 系统研究膜层结构以及 C 含量在动态腐蚀以及磨损过程中的作用规律.

2 实验材料和方法

2.1 涂层制备

本实验使用磁过滤真空弧沉积 (FCVA) 技术在 304 不锈钢基底表面沉积不同 C 元素含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 多层复合涂层. 依次用丙酮和无水乙醇分别对 304 不锈钢样片进行超声清洗 10 min. 图 1 为 FCVA 沉积装置示意图. 实验使用 1:1 的圆形 Ti-Al 靶作为阴极真空弧源, 通过 90° 的磁过滤弯管将 Ti, Al 等离子体引入沉积腔室, 此过程可将中性粒子和大颗粒等杂质滤除. 首先在基底表面沉积 4 min TiAl 金属层 (约 100 nm), 然后通入 50 min N_2 沉积 TiAlN 层 (约 1.2 μm),

最后同时通入 15 min 的不同流量 C_2H_2 沉积顶层 TiAlCN (约 400 nm); 使用的基底偏压为 -200 V, 弯管电流为 2 A, 正偏压为 24 V, 占空比 100%. 其他实验参数不变, 改变 C_2H_2 的流量为 0, 10 和 15 sccm (1 sccm = 1 ml/min) 制备不同 C 含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层. 在沉积前, 分别使用 -800, -600, -400 V 的偏压对基底进行 40 s 的溅射清洗.

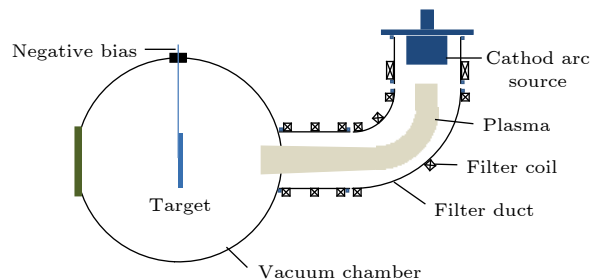


图 1 FCVA 沉积装置示意图

Fig. 1. The schematic diagram of the FCVA deposition system.

2.2 涂层表征

采用 S-4800 冷场发射扫描电镜观察和分析涂层的表面形貌. 用扫描电镜自配的 EMAX-350 能谱仪对涂层元素种类和相对含量进行分析. 采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert PRO MPD) 分析涂层的相结构, 使用 Cu 的 K_α 源, 掠射角为 1° , 每扫描 1 min 步长角度变化 6° , 连续扫描模式的工作条件. 采用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALABMK II) 对涂层中元素成键情况进行分析. 采用拉曼光谱仪 (LavRAM Aramis) 对涂层中非晶碳相进行探究, 激光器为 532 nm YAG 固体激光器, 频移范围为 100—3500 nm. 采用纳米压痕仪 (Wrexham-MicroMaterials LTD Nanotest) 对涂层的显微硬度和约化模量进行测量, 实验时纳米力学探针的压入深度控制在涂层厚度的 5%—10% 范围内.

2.3 摩擦实验

摩擦实验在圆盘-磨球往复式滑动的摩擦试验机 (MFTR4000, Lanzhou Institute of Chemical Physics, China) 上进行的. 实验施加载荷为 1 N, 对磨球为 Si_3N_4 ($\Phi 6 \text{ mm}$), 摩擦振幅和频率分别为 5 mm 和 1 Hz, 摩擦时间为 30 min. 采用表面形貌仪 (Talysurf 5P-120) 和 SEM 测量磨痕的深度和宽度以计算磨损率.

2.4 电化学腐蚀实验

利用 PARSTAT 2273 电化学工作站测试涂层的极化曲线和电化学阻抗谱, 采用标准三电极体系, Pt 电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 试样为工作电极, 试样有效工作面积为 0.5 cm^2 , 腐蚀溶液为 3.5%NaCl 溶液.

3 结果与讨论

3.1 涂层的成分及物相分析

通过 EDS 能谱仪测量 TiAlCN/TiAlN/TiAl

涂层的元素相对含量, 结果如表 1 所列. S1 的 C_2H_2 气量为 0 sccm, 涂层的结构为 TiAlN/TiAl; 随着 C_2H_2 气量的增加, TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层中的 C 元素含量逐渐增加, 涂层分布示意如图 2 所示, 涂层厚度保持在 $1.7\text{ }\mu\text{m}$. 从图 3 所示不同 C 含量 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的截面形貌可以观察到清晰的分层. S1(0 sccm, 0 at.%C) 表现出明显的 TiAlN 柱状晶结构; C 元素的加入使顶层 TiAlCN 的柱状晶结构减弱, 组织变得致密; S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 顶层 TiAlCN 的晶粒明显细化, 结构均匀紧实. 稠密均匀的组织结构能够有效增强涂层的耐腐蚀性能.

表 1 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的元素相对含量
Table 1. Chemical composition of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

	Sample	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{sccm}$	Ti/at. %	Al/at. %	N/at. %	C/at. %
TiAlN/TiAl	S1	0	30.87	22.85	46.28	—
TiAlCN/TiAlN/TiAl	S2	10	28.64	21.52	41.23	8.61
TiAlCN/TiAlN/TiAl	S3	15	27.60	22.95	37.07	12.39

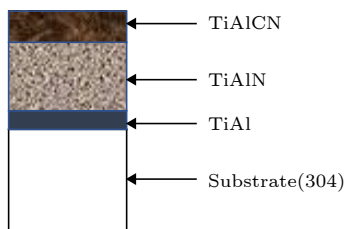


图 2 涂层中各层分布
Fig. 2. Distribution of the layers in the coating.

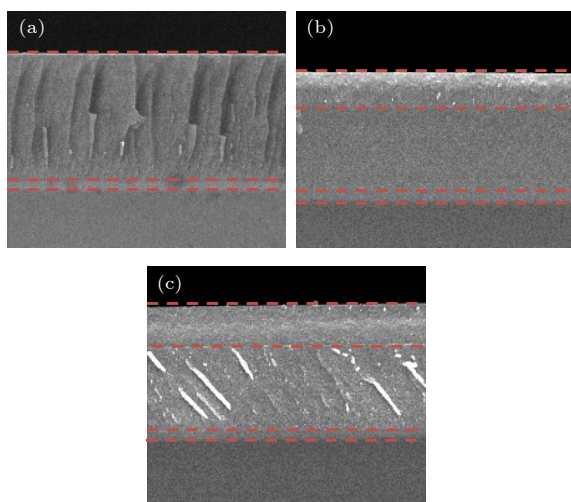


图 3 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的截面形貌 (a) 0 sccm; (b) 10 sccm; (c) 15 sccm
Fig. 3. The crosssection of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 : (a) 0 sccm; (b) 10 sccm; (c) 15 sccm.

观察图 4 的 XRD 图谱, 在 43° , 50° 和 74° 附近的衍射峰为基底峰, 涂层的晶体结构主要为 fcc-TiAlN 结构, 包含 (111) 和 (311) 两个峰, 最优取向均为 (111). C 元素的加入会取代部分 N 原子, 形成更复杂的 (Ti, Al)(C, N) 的结构. 随着 C 含量的升高, TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的 (111) 衍射峰强增加, 在 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 中最强且

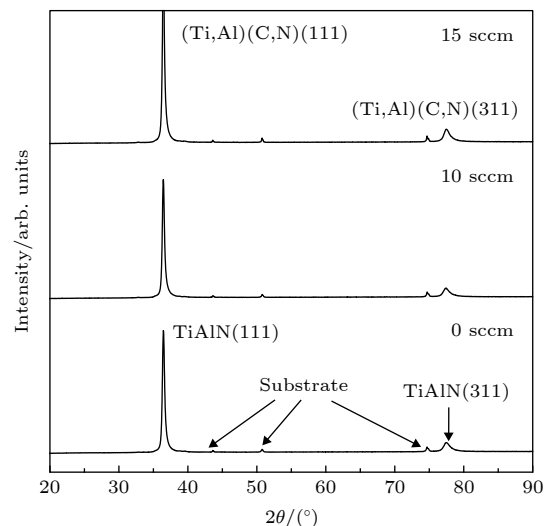


图 4 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的 XRD 图谱
Fig. 4. XRD diffractogram of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

非常尖锐,说明此时 TiAlCN 相最强且结晶度最好^[14],这是薄膜竞相生长的结果,说明 C 含量变化时发生取向变化;同时 (111) 晶面的峰位强度始终高于 (311) 晶面,这是因为 (111) 晶面往往具有最小的生长表面能,涂层朝着晶体表面能更低的晶面生长,因而涂层具有 (111) 晶面择优取向^[15].

由于 C 元素可以以非晶碳形式存在于涂层结构中,因此采用拉曼光谱分析进一步研究涂层中的 C 元素. 图 5 为 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的拉曼谱图,在拉曼位移为 1200—1700 cm^{-1} 区间内, S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 几乎观察不到非晶碳的信号峰,在 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 中明显出现非晶碳的信号峰. G 峰由 sp^2 键的伸缩振动造成, D 峰对应着无序石墨结构^[16],可以通过 D 峰与 G 峰的面积积分强度比 I_D/I_G 反映出 sp^3 键含量, I_D/I_G 值越大, sp^3 键含量越低^[17]. S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的 I_D/I_G 为 0.976. 非晶态碳的形成与 (Ti, Al)—N 和 (Ti, Al)—C 键不同的自由能有关,由于 (Ti, Al)—N 键的自由能比 (Ti, Al)—C 低, N 原子优先与 Ti 和 Al 原子反应^[18],当涂层中 N 原子数达到一定点, (Ti, Al)(C, N) 晶格中的所有非金属原子中心都被占据后,过饱和的 C 原子将在晶界处沉淀为无定形碳^[19,20]. 因此 C 元素在 S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 中主要以 TiAlCN 固溶形式存在,而 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 中的 C 元素不仅以 TiAlCN 相形式存在,也以非晶碳相形式填充在涂层的晶粒之间.

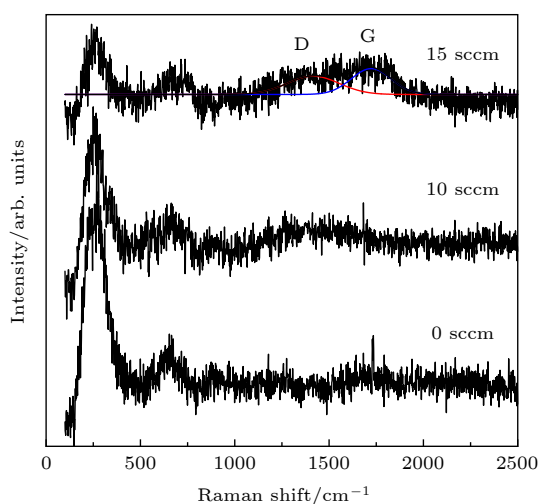


图 5 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的拉曼谱图

Fig. 5. Raman spectra of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

X 射线光电子能谱 (XPS) 能够检测涂层内部详细的结构信息,以 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 为例,使用 XPS 分析其化合物组成,如图 6 所示,图 6(c) 中的 Ti 2p 的光电子峰主要由一对自旋轨道 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$ 双峰组成,3 个低能水平的 Ti $2p_{3/2}$ 和 3 个高能水平的 Ti $2p_{1/2}$ 峰对应的键能分别为 457.47, 457.82, 458.27 和 463.27, 463.62, 464.17 eV, 分别标定为 Ti—N, Ti—C, Ti—N—O 和 Ti—N, Ti—C, Ti—N—O 键^[21]. C 1s 光谱结合能为 284.62 和 285.37 eV 的特征峰分别标定为 sp^2 —C 和 sp^3 —C 键. 类石墨结构的 sp^2 —C 键具有软泥状的结构,能明显降低摩擦过程中的剪切应力,进而降低摩擦因数; sp^3 —C 键具有类金刚石结构和高硬度,能明显改善涂层的力学性能^[22]. 通过计算 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 中的 sp^2 —C 和 sp^3 —C 峰面积得到 sp^2/sp^3 的面积比为 0.508,说明此时 sp^3 键含量较高. N 1s 光谱中结合能为 399.62 eV 对应的特征能量峰为 N—(Ti, Al) 键. Al 2p 在 74.41 eV 的特征峰对应 Al—N 键. 通过 N 1s 光谱中对应的 N—(Ti, Al) 峰和 XRD 中物相分析可知 TiAlCN 固溶相存在于涂层内部;从图 6(b) 和图 6(c) 中可以发现, C 1s 峰中没有明显的 C—Ti 峰, Ti 2p 峰中 Ti—C 峰很小,同时结合 Raman 分析,说明 C 元素在 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 内部不仅以结晶较好的 TiAlCN 相存在,同时也以无定形非晶碳的形式填充在涂层中,这种形式下能够方便形成典型致密的纳米复合材料结构.

3.2 力学性能分析

表 2 为不同 C 含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的硬度、杨氏模量和 H/E 的数值,可以看到,三个数值的变化趋势相似,随着 C 含量的增加而升高. 引入顶层 TiAlCN 的 S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 与 S1(0 sccm, 0 at.%C) 相比,涂层的硬度和模量明显增加,硬度从 30.53 升高到 41.16 GPa,模量从 290.20 GPa 升高到 310.65 GPa,这是因为在 S2 涂层结构中 C 元素取代部分的 N 形成强化相 TiAlCN,引起晶格畸变和共价键增加,从而使涂层硬度和弹性模量显著提高^[23]. 随着 C 含量的继续增加, S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的硬度和模量继续增大,硬度达到了 44.36 GPa 的超硬水平. 结合前面的分析, S3 内部结构的 TiAlCN 固溶相和无定型非晶碳相多相共存使晶界复合化,这是涂层

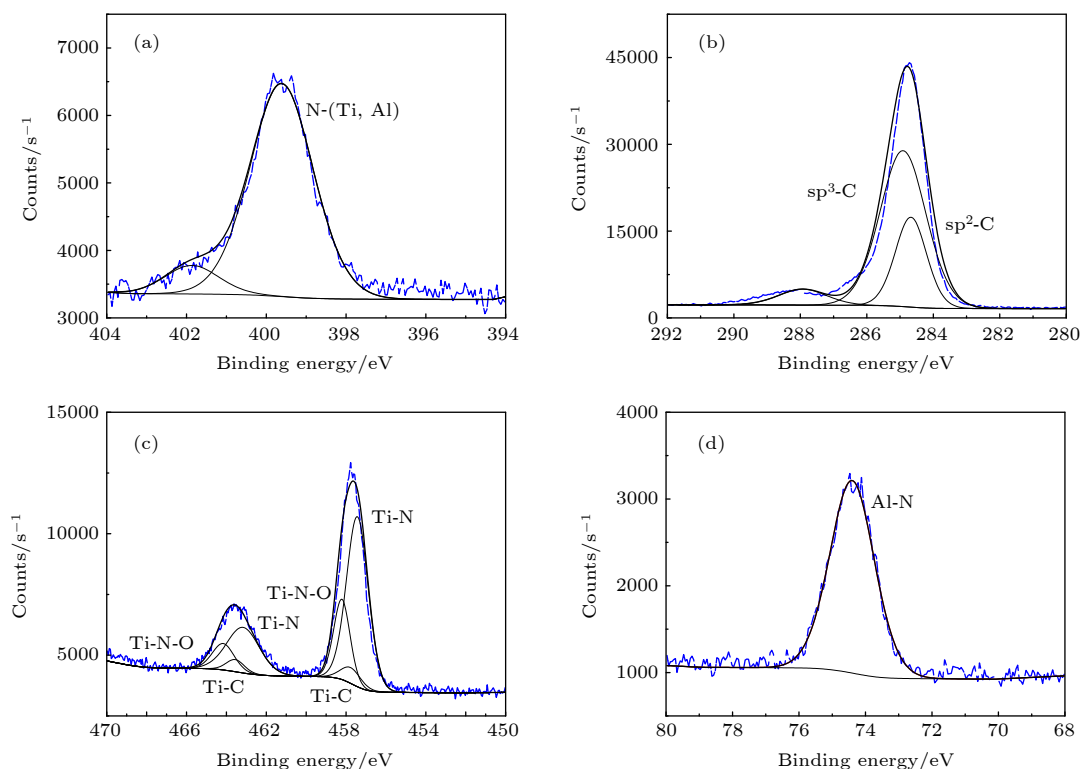


图 6 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的 XPS 图谱 (a) N 1s; (b) C 1s; (c) Ti 2p; (d) Al 2p

Fig. 6. XPS analysis of S3: (a) N 1s; (b) C 1s; (c) Ti 2p; (d) Al 2p.

 表 2 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的显微硬度、杨氏模量和 H/E 比值

 Table 2. Microhardness, Modules and ratio of H/E of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

	Sample	C_2H_2 /sccm	E /GPa	H /GPa	H/E
TiAlN/TiAl	S1	0	290.20	30.53	0.105
TiAlCN/TiAlN/TiAl	S2	10	310.65	41.16	0.133
TiAlCN/TiAlN/TiAl	S3	15	316.14	44.36	0.140

硬度较高的主要原因^[24]; 同时 sp^3 -C 键含量与涂层硬度密切相关, S3 涂层中的高 sp^3 -C 键含量也是硬度明显提高的原因。

文献中^[25,26]普遍认为可以通过 H/E 的值来推测衡量薄膜的耐磨性能, 称之为“抗塑性变形抗力”。2001 年 Kawata 等^[13]使用直流磁控溅射技术制备 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的 H/E 为 0.0577; 2014 年 AL-Bukhaiti 等^[12]使用磁控溅射沉积厚度约为 2.8 μm 的 TiAlCN/TiAlN/Ti 涂层 H/E 为 0.0651; 2015 年 Zeng 等^[19]使用射频磁控溅射制备超硬 TiAlCN 涂层的 H/E 可达到 0.099。本工作通过优化设计沉积工艺制备的多层复合结构 TiAlCN/TiAlN/TiAl 体系, 随着 C 含量的增加, H/E 明显提高, 可达到 0.140(具体数值见表 2), 说明理论上涂层的耐磨性会提高。

3.3 电化学腐蚀性能

不同 C 含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层在 3.5%NaCl 溶液中动电位极化的 Tafel 曲线如图 7。涂层的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 I_{corr} 测量结果表明(图 8), 随着 C 含量的增加, 涂层的 E_{corr} 提高, I_{corr} 明显减小。S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的自腐蚀电位 E_{corr} 较 S1(0 sccm, 0 at.%C) 提高了 5.6 倍, 为 0.271 V, I_{corr} 降低了 1/52, 为 $8.092 \times 10^{-9} A \cdot cm^{-2}$, 达到超低自腐蚀电流密度。

EIS 是衡量涂层耐腐蚀性的另一种有效方法, 图 9 是不同 C 含量 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的 Nyquist 图谱, Nyquist 图由阻抗的实部和虚部组成, 通过直接比较图谱中容抗弧直径的大小可以评价涂层的耐腐蚀性^[27]。容抗弧通常对应电极表面与溶液形成的电层反应, 较大的容抗弧说明反应阻

力较大^[28], 耐腐蚀性能好; 从图 9 可以发现, 随着 C 含量的增加, 样品的容抗弧直径变大, 说明耐腐蚀性能提高, S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的容抗弧比其他两个样品都大, 耐腐蚀性能最佳. 图 10 所示为涂层阻抗与频率关系, 通过低频区的阻抗值来衡量涂层耐腐蚀性能, 在低频区的阻抗值越大, 说明涂层的耐腐蚀性能越好^[29]. 同样可以发现, 随着 C 含量的增加, 涂层的阻抗值逐渐增加, 这说明 C 含量的增加, 明显提高了涂层的耐腐蚀性能. 同时从图 11 的相角与频率关系中发现样品的容抗区域出现在很宽的频率范围内, 说明在这段频率范围内对应两个时间常数, 即对应的容抗弧由两个圆弧叠加得到, 样品在 3.5%NaCl 溶液中包含两个闭合回路, 第一回路与涂层/溶液有关, 出现在高频区; 第二回路与基底/涂层有关, 出现在低频区. 顶层

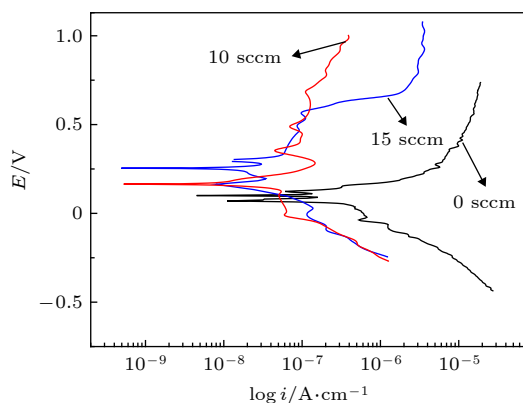


图 7 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层在 3.5 wt-% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings in 3.5 wt-% NaCl solution.

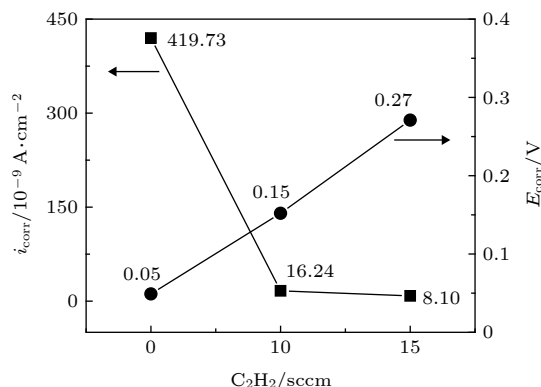


图 8 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层电化学腐蚀的数据结果

Fig. 8. Results of Electrochemical corrosion characterization activities for TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

的 TiAlCN 薄膜的引入, 有效提高了涂层的耐腐蚀性能, 这样的提高是因为 C 元素的引入使涂层结

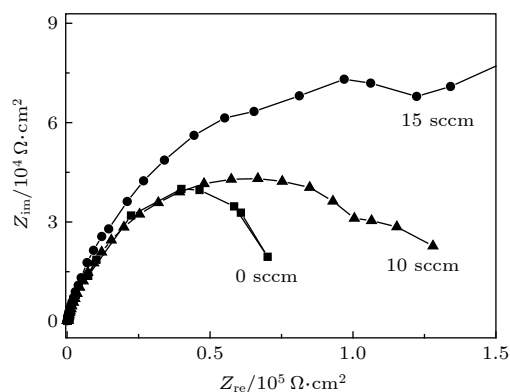


图 9 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层电化学阻抗谱

Fig. 9. Electrochemical impedance spectroscopy of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

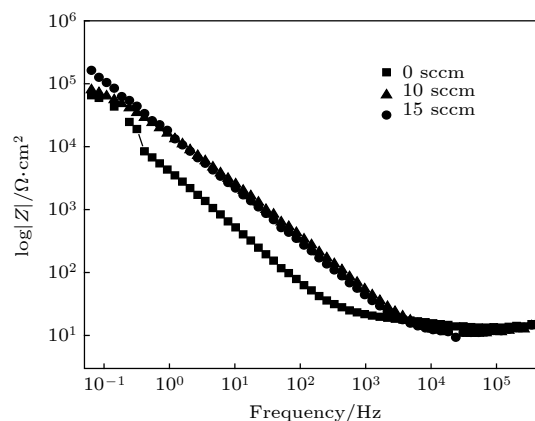


图 10 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的阻抗-频率图

Fig. 10. Bode plots of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

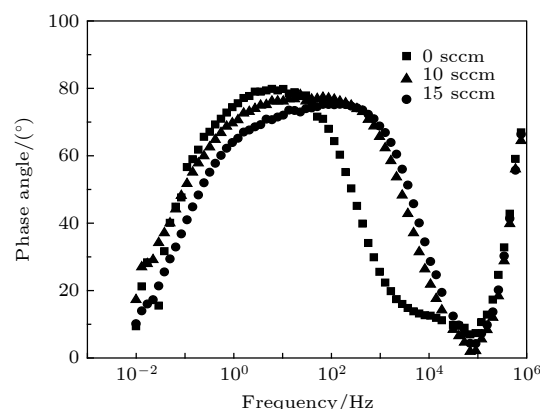


图 11 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的相角-频率图

Fig. 11. Bode phase angle plots of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

构变得均匀连续^[30]; S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 结构中存在均匀无特征结构的非晶碳, 使结构变得更加致密, 能有效阻挡腐蚀介质^[31]; 同时多层复合结构中膜层间相互交替生长的封孔作用^[32,33], 使 S3 表现出优异的耐腐蚀性能.

本实验使用 FCVA 技术沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的自腐蚀电流密度可达到 $10^{-9} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的超低自腐蚀电流密度, Cheng 等^[34] 使用 FCAD 技术沉积厚度约为 $2 \mu\text{m}$ 的 TiAlCN 涂层在 3.5%NaCl 溶液中自腐蚀电流密度为 $10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 数量级; 2011 年, Xie 等^[35] 使用多等离子体浸没注入与沉积和磁控溅射制备多层 TiAlSiN/WS₂ 的自腐蚀电流密度在 $10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 数量级附近波动; 2014 年 Sampath 等^[36] 使用等离子体增强物理气相沉积 (PEPCVD) 工艺制备厚度约为 $4 \mu\text{m}$ 的 TiAlN/AlCrN 涂层体系的自腐蚀电流密度为 10^{-1} 数量级. 本工作 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的制备基于 FCVA 技术优势, 在沉积过程中引出的几乎为 100% 离子, 无颗粒, 基体表面原子获得能量高, 能方便实现表面的迁移, 提高膜层的致密性. 如图 12 所示为不同 C 含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的表面 SEM 图, 涂层表面均匀光滑, 未出现明显的颗粒、针孔等缺陷, 有效解决涂层表面缺陷问题, 这是多弧离子镀、热喷涂和其他传统磁控技术不能实现的. 其次, TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层体系多层复合结构和涂层中 C 元素的共同作用对 Cl⁻ 离子形成高密度惰性屏障, 进而使涂层的自腐蚀电流

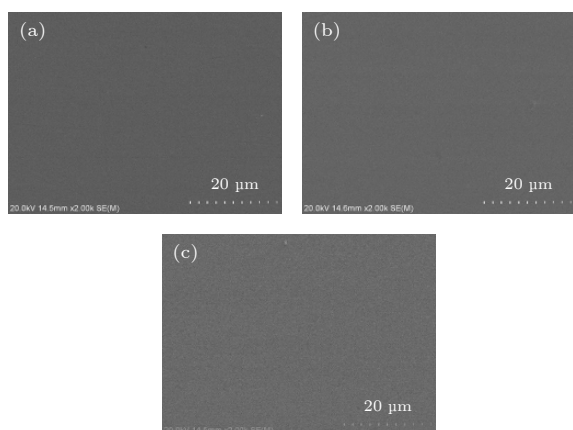


图 12 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层表面 SEM 形貌 (a)0 sccm; (b)10 sccm; (c)15 sccm

Fig. 12. SEM surface micrographs of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C₂H₂: (a)0 sccm; (b)10 sccm; (c)15 sccm.

密度大幅降低, 表现出优异的耐腐蚀性能.

3.4 摩擦性能

图 13 示出了不同 C 含量 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的摩擦系数曲线, 当在空气中对磨时, 摩擦系数在磨合期呈现增加趋势; 进入稳定期后, 随着 C 含量的增加, 涂层的摩擦系数降低, S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 和 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的摩擦系数变化较稳定, 而 S1(0 sccm, 0 at.%C) 的摩擦系数曲线振幅较大, 说明涂层与摩擦副之间出现了黏着. 图 14 所示不同 C 含量 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的摩擦系数和磨损率, 与 S1(0 sccm, 0 at.%C) 相比, S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的摩擦系数 COF 降低了 2.7 倍, 为 0.43; 磨损率降低了 1.4 倍, 为

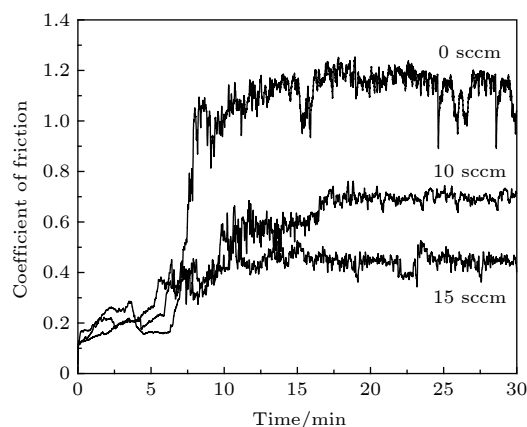


图 13 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的摩擦系数

Fig. 13. Friction coefficient curves of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C₂H₂.

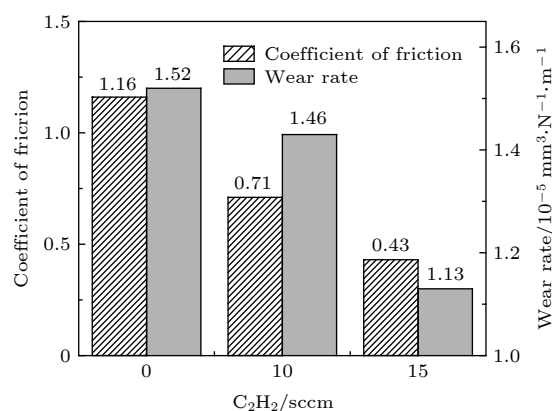


图 14 不同 C₂H₂ 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层的摩擦系数和磨损率

Fig. 14. Friction coefficient and wear rate of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C₂H₂.

$1.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. 涂层磨损率的计算公式为 $w = v/F \times S$,

其中, v 为磨损体积 (mm^3), 根据磨痕宽度和深度计算可得; F 为法向载荷 (N), S 为滑动距离 (m).

通过磨痕表面 SEM 和 EDS 进一步研究涂层的摩擦磨损机制. 图 15(a) 示出了 S1(0 sccm, 0 at.%C) 的磨痕 SEM 形貌, 磨损区出现明显的犁沟和裂纹, 磨痕宽度为 305 μm . 观察磨痕区的放大 SEM 形貌图 (图 15(b)), 可以发现在磨损表面

存在较多的磨屑微粒, 堆积形成一定厚度的磨屑层. 对 A 处红色方框内的磨屑层进行 EDS 能谱分析发现, Ti 和 Al 元素含量仍然很高, 磨屑主要是 TiAlN 磨损颗粒; 同时 O 含量也较高, 说明在磨损过程伴随着一定程度的氧化. 对 B 处红色方框内的裂纹进行 EDS 分析发现, 基底材料如 Fe 元素含量较高, 说明该处已经有基底裸露. 在摩擦磨损过程中, 局部高应力使部分涂层颗粒剥落, 形成第三体 TiAlN 硬质颗粒^[37], 对涂层有明显的剪切作用, 使磨损表面发生严重的磨粒磨损.

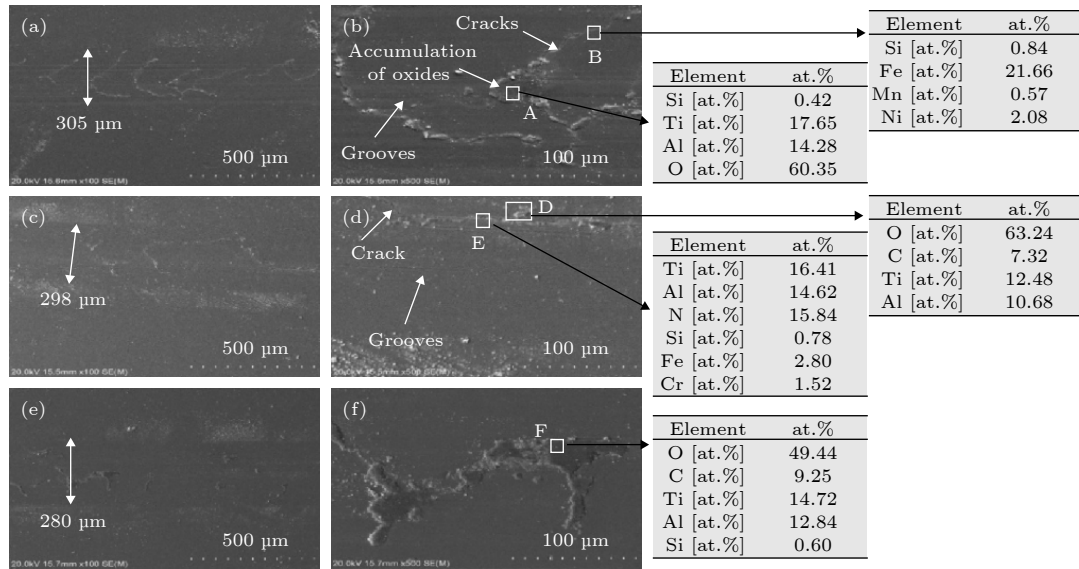


图 15 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层磨痕区的 SEM 图像和 EDS 能谱分析 (a), (b) 0 sccm; (c), (d) 10 sccm; (e), (f) 15 sccm

Fig. 15. SEM micrographs of the wear track and EDS results of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 : (a), (b) 0 sccm; (c), (d) 10 sccm; (e), (f) 15 sccm.

结合图 16 对磨损区的拉曼分析, 可以看到在 S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 和 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 磨痕区均出现了两个明显的峰, 分别对应着 1350 cm^{-1} 位置处的 D 峰和在 1550 cm^{-1} 的 G 峰. 这说明在摩擦过程中存在具有自润滑作用的非晶碳膜, 能有效起到减磨作用.

观察图 15(c) 和 15(d) 可以发现 S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 的磨痕宽度减小为 298 μm , 磨痕区的裂纹明显减少, 犁削表面更加平坦, 磨损明显减轻. 对 D 处红色方框内的堆积层进行 EDS 分析发现, O, C, Ti 和 Al 元素含量较高; 同时结合图 16 磨损区的 Raman 分析, S2 中固溶的 C 元素在摩擦过程中可转化为作为固体润滑剂的非晶碳润滑膜, 在磨屑氧化层与非晶碳润滑膜的减摩-润滑作用下,

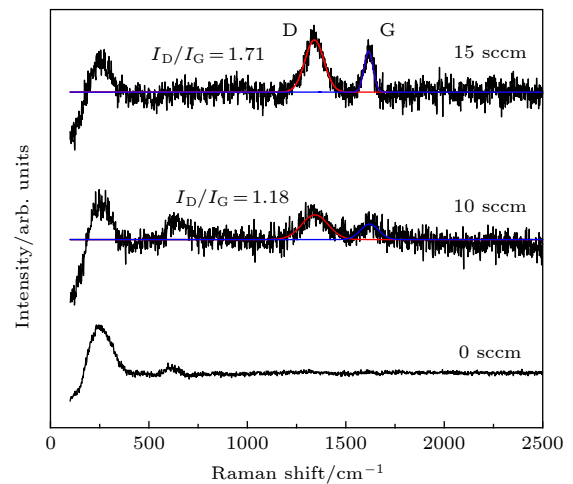


图 16 不同 C_2H_2 流量沉积的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层磨痕处的拉曼谱图

Fig. 16. Raman spectra of wear track of TiAlCN/TiAlN/TiAl coatings deposited at various C_2H_2 .

摩擦系数明显降低为 0.71. 对 E 处红色方框内的裂纹进行 EDS 分析发现 Ti, Al 和 N 的含量仍较高, 基底材料的元素含量较少可视为误差范围内, 涂层并未磨穿, S2 的磨损率降低, 为 $1.46 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

在 3.2 中对涂层力学性能的分析, C 元素的引入不仅明显提高 S2 的硬度 H 和弹性模量 E , 而且 H/E 也明显增大. 硬度和弹性模量的升高使涂层在摩擦过程中难以发生变形; H/E 的增大说明涂层韧性变好, 不易发生断裂和磨损. 同时顶层 TiAlCN 中的 C 元素在摩擦过程中可形成具有优异的自润滑作用的非晶碳膜, 所以 S2 的摩擦系数和磨损率明显减小, 耐磨性提高.

随着 C 含量的进一步增加, 图 15(e) 中 S3(15 sccm, 12.39 at.%C) 的磨痕区展现轻微磨损的特征, 只在磨损轨迹上出现黑色的堆积层, 对 F 处红色方框内的堆积层进行 EDS 分析, 发现 O, C, Ti, Al 元素含量仍然较高, 磨屑氧化层仍然存在; 同时结合对磨痕区的 Raman 测试分析 (图 16), S3 较 S2(10 sccm, 8.61 at.%C) 的 I_D/I_G 比值从 1.18 增加到 1.71, 润滑相 sp^2 -C 键增加. 而且 S3 磨痕区的 I_D/I_G 与表面 (0.976) 相比增大, 为 1.71, 摩擦过程中 sp^3 键向类石墨的 sp^2 结构转化, 逐渐石墨化起到自润滑效果, 摩擦系数继续降低, 为 0.43. 此外犁削现象消失, 即使在磨痕放大倍数的 SEM 图 (图 15(f)) 中也未观察到犁沟, 磨损率降低到最小值, 为 $1.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 这是由于 C 含量的继续提高, 使拥有优异纳米复合结构的 S3 的硬度和弹性模量进一步增大达到超硬水平, H/E 也增大到 0.140, 涂层在往复摩擦过程中的抗塑性变形能力随之提高.

TiAlCN/TiAlN/TiAl 相较于 TiAlN/TiAl(S1) 涂层体系硬度和韧性明显提高, 这是因为一方面多层复合的结构增加了涂层/基体的承载能力, 另一方面 TiAlCN/TiAlN/TiAl 增加了涂层内部的界面数量, 对裂纹的扩展起到抑制作用. 同时摩擦过程中非晶碳膜的自润滑作用抑制磨损进一步发生, 所以 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层体系耐磨性能显著提高. 随着 C 含量的增加, 耐磨性能继续提升, TiAlCN 固溶相/非晶碳典型纳米复合结构的 S3 (15 sccm, 12.39 at.%C) 由于其超高硬度与高韧性和摩擦过程中高 sp^2 -C 键, 使摩擦系数和磨损率降低到最小, 展现优异的耐磨性能.

4 结 论

实验通过 FCVA 技术能有效解决涂层表面的缺陷问题, 明显改善涂层表面质量, 沉积得到光滑均匀的不同 C 含量的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层. 随着 C 含量的增加, 涂层耐磨损和耐腐蚀性能明显提升, C 元素从 TiAlCN 固溶相转化为 TiAlCN 固溶/非晶碳共存相, 方便形成典型致密的纳米复合材料结构; TiAlCN 固溶/非晶碳典型纳米复合 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层利用各层的优势: 顶层 TiAlCN 结构中非晶碳均匀无特征的微观结构, 结合第二层 TiAlN/TiAl 形成的多层复合结构, 可作为对 Cl^- 离子渗透的高度致密的惰性屏障, 使该涂层在电化学腐蚀试验中, 自腐蚀电流密度降低了 52 倍, 实现此厚度下超低的自腐蚀电流密度 $8.092 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 耐腐蚀性能显著提高; 同时超高硬度和高韧性的顶层 TiAlCN 结合第二层 TiAlN/TiAl 使涂层体系承载能力提高, 抗塑性变形能力增强, 而且摩擦过程中类石墨相的增多, 有效提高润滑效果, 使该涂层在干摩擦实验中, 耐磨性明显提高, 摩擦系数 COF 降低了 2.7 倍, 为 0.43; 磨损率降低了 1.4 倍, 为 $1.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. 具有 TiAlCN 固溶/非晶碳纳米复合结构的 TiAlCN/TiAlN/TiAl 涂层展现优异的防腐蚀和耐磨性能, 这对防护涂层的应用发展具有积极的指导意义.

参考文献

- [1] Wang J T, Liu P, Li W, Zheng K P 2010 *Hot Working Technology* **20** 104 (in Chinese) [王均涛, 刘平, 李伟, 郑康培 2010 *热加工工艺* **20** 104]
- [2] PalDey S, Deevi S C 2003 *Sci. Eng. A* **342** 58
- [3] Hsu C H, Lee C Y, Lee C C 2009 *Thin Solid Films* **17** 5212
- [4] Brogren M, Harding G L, Karmhag R, Ribbing C G, Niklasson G A, Stenmark L 2000 *Thin Solid Films* **370** 268
- [5] Hovsepian PEh, Münz W D, Medlock A, Gregory G 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133–134** 508
- [6] Warcholinski B, Gilewicz A 2011 *Wear* **271** 2812
- [7] Zheng J Y, Hao J Y, Li u X, Gong Q Y, Liu W M 2012 *Surf. Coat. Technol.* **209** 110
- [8] Agudelo L C, Ospina R, Castillo H A, Devia A 2008 *Phys. Scr.* **T131** 014006
- [9] Kamath G, Ehiasarian A P, Purandare Y, Hovsepian PEh 2011 *Surf. Coat. Technol.* **205** 2823
- [10] Hovsepian PEh, Ehiasarian A P, Deeming A, Schimpf C 2008 *Vacuum* **82** 1312
- [11] Yang L J, Zhang Z H, Dang X A, Li L 2014 *Mater. Sci. Forum* **789** 449
- [12] AL-Bukhaiti M A, Al-hatab K A, Tillmann W, Hoffmann F,

- Sprute T 2014 *Appl. Surf. Sci.* **318** 180
- [13] Kawata K, Sugimura H, Takai O 2001 *Thin Solid Films* **390** 64
- [14] Shan L, Wang Y X, Li J L 2013 *China Surface Engineering* **26** 86 (in Chinese) [单磊, 王永欣, 李金龙 2013 中国表面工程 **26** 86]
- [15] Kuptsov K A, Kiryukhantsev-Korneev P V, Sheveryko A N, ShtanskyDV 2013 *Surf. Coat. Technol.* **216** 273
- [16] Li L H, Zhang H Q, Cui X M 2001 *Acta Phys. Sin.* **08** 1549 (in Chinese) [李刘合, 张海泉, 崔旭明 2001 物理学报 **08** 1549]
- [17] Ferrari A C, Kleinsorge B, Morrison N A, Hart A 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 191
- [18] Zhang X H, Jiang J Q, Zeng Y Q, Lin J L, Wang F L, Moore J J 2008 *Surf. Coat. Technol.* **203** 594
- [19] Zeng Y Q, Qiu Y D, Mao X Y, Tan X Y, Tan Z, Zhang X H, Chen J, Jiang J Q 2015 *Thin Solid Films* **584** 283
- [20] Dreiling I, Stiens D, Chasse T 2010 *Surf. Coat. Technol.* **205** 1339
- [21] Rodríguez R J, García J A, Medrano A, Rico M, Sánchez R, Martínez R, Labrugère C, Lahaye M, Guette A 2002 *Vacuum* **67** 559
- [22] Du J H, Liang Y, Pei W, Yang X K 2016 *Heat Treatment of Metals* **41** 139 (in Chinese) [段晋辉, 梁银, 裴旺, 杨喜昆 2016 金属热处理 **41** 139]
- [23] Jang C S, Jeon J H, Song P K, Kang M C, Kim K H 2005 *Surf. Coat. Technol.* **200** 1501
- [24] Zehnder T, Schwaller P, Munnik F, Mikhailov S, Patscheider J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4327
- [25] Matthews A, Franklin S, Holmberg K 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 5463
- [26] Musil J, Jirout M 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5148
- [27] Massiani Y, Medjahed A, Crousier J P, Gravier P, Rebatel I 1991 *Surf. Coat. Technol.* **45** 115
- [28] Chen S N, Liao B, Wu X Y, Chen L, Huang J, He G Y 2019 *China Surface Engineering* **3** 49 (in Chinese) [陈淑年, 廖斌, 吴先映, 陈琳, 黄杰, 何光宇 2019 中国表面工程 **3** 49]
- [29] Vacandio F, Massiani Y, Gravier P, Rossi S, Bonora P L, Fedrizzi L 2001 *Electrochim. Acta* **46** 3827
- [30] Zheng J Y, Hao J Y, Liu X Q, Gong Q Y, Liu W M 2013 *Tribology* **33** 87 (in Chinese) [郑建云, 郝俊英, 刘小强, 龚秋雨, 刘维民 2013 摩擦学学报 **33** 87]
- [31] Eriksson A O, Ghafoor N, Jensen J, Näslund L Å, Johansson M P, Sjölen J, Odén M, Hultman L, Rosen J 2012 *Surf. Coat. Technol.* **213** 145
- [32] Chen L, Yang B, Xu Y X, Pei F, Zhou L C, Du Y 2014 *Thin Solid Films* 556369
- [33] Hörling A, Hultman L, Odén M, Sjölen J, Karlsson L 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1815
- [34] Cheng H H, Lee C Y, Lee C C 2009 *ThinSolid Films* **517** 5212
- [35] Xie Z W, Wang L P, Wang X F, Huang L, Lu Y, Yan J C 2011 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21** 470
- [36] Sampath Kumar T, Balasivanandha Prabu S, Manivasagam G 2014 *J. Mater. Eng. Perform* **23** 2877
- [37] Wang H 2002 *Ph. D. Dissertation* (Xian: Northwestern Polytechnical University) (in Chinese) [王泓 2002 博士学位论文 (西安: 西北工业大学)]

SPECIAL TOPIC — Carrying ion beam technology

Corrosion and tribological properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl composite system deposited by magnetic filter cathode vacuum arc technique*

Chen Shu-Nian¹⁾ Liao Bin^{1)†} Chen Lin²⁾ Zhang Zhi-Qiang¹⁾
Shen Yong-Qing¹⁾ Wang Hao-Qi¹⁾ Pang Pan²⁾ Wu Xian-Ying¹⁾
Hua Qing-Song¹⁾ He Guang-Yu³⁾

1) (*Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

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

3) (*Science and Technology on Plasma Dynamics Laboratory, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China*)

(Received 3 January 2020; revised manuscript received 23 March 2020)

Abstract

The experiment is based on novel magnetic filtered cathodic vacuum arc (FCVA) technology, the effects of the structure and C contents of TiAlCN/TiAlN/TiAl composite coating on anticorrosion and wear resistance were studied. The macro/micro properties of the coatings were systematically characterized by SEM, XRD, XPS, electrochemical tests and friction equipment. The results show that, with the increase of C content, the form of C element in the coatings transforms from the TiAlCN solid solution to the coexistence of crystallized TiAlCN/amorphous carbon. The TiAlCN/TiAlN/TiAl coating with TiAlCN crystallized/amorphous carbon nanocomposite structure demonstrated excellent performance by combining the advantages of each layer, which the hardness reaches an ultrahigh level and the amorphous carbon with excellent self-lubricating effect exists in the coating structure. In 3.5% NaCl electrochemical corrosion test, E_{corr} increased by 5.6 times to 0.271 V, I_{corr} decreased by 1/52 to $8.092 \times 10^{-9} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. During the dry sliding, friction coefficient decreased by 1/3 to 0.43, and wear rate decreased by 1/1.4 to $1.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$.

Keywords: TiAlCN/TiAlN/TiAl multilayer composite coatings, crystallized TiAlCN/amorphous carbon, friction, corrosion

PACS: 72.80.Tm, 81.15.Jj, 62.20.Qp, 81.65.Kn

DOI: 10.7498/aps.69.20200012

* Project supported by the National Defense Science and Technology Key Laboratory Fund of China (Grant No. 614220207011802), the Key Area R&D Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2019B090909002), the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2017-VII-0012-0107), and the Key Program of Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1865206).

† Corresponding author. E-mail: liaobingz@bnu.edu.cn

不同离子辐照氟化锂材料时原位发光光谱测量分析

仇猛淋 赵国强 王庭顺 罗长维 王广甫 张丰收 吕沙沙 廖斌

In situ luminescence measurement from lithium fluoride under various ions

Qiu Meng-lin Zhao Guo-qiang Wang Ting-shun Luo Chang-wei Wang Guang-fu Zhang Feng-shou
Lv Sha-sha Liao Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 107801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200020

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200020>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高低温条件下氟化锂材料的离子激发发光光谱分析

Ion beam induced luminescence spectra of lithium fluoride at high- and low-temperature

物理学报. 2017, 66(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.207801>

利用离子激发发光研究ZnO离子注入和退火处理的缺陷变化

Ions beam induced luminescence study of variation of defects in zinc oxide during ion implant and after annealing

物理学报. 2020, 69(10): 1 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200029>

不同离子激发Au靶的多电离效应

Multiple ionization effect of Au induced by different ions

物理学报. 2018, 67(24): 243201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181642>

改变激发环境调控Ho³⁺离子的上转换发光特性

Tuning upconversion emissions of Ho³⁺ through changing excitation conditions

物理学报. 2020, 69(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191333>

强脉冲离子束辐照金属材料烧蚀产物特性分析

Characteristics of metal ablation product by intense pulsed ion beam irradiation

物理学报. 2017, 66(5): 055202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.055202>

专题: 载能离子束技术

不同离子辐照氟化锂材料时
原位发光光谱测量分析*仇猛淋¹⁾ 赵国强¹⁾ 王庭顺¹⁾ 罗长维¹⁾ 王广甫^{1)2)†}
张丰收¹⁾²⁾ 吕沙沙¹⁾ 廖斌¹⁾

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

2) (北京市辐射中心, 北京 100875)

(2020年1月3日收到; 2020年2月6日收到修改稿)

在BNU400注入机上搭建的离子激发发光(ion beam induced luminescence, IBIL)测量装置上,开展了相同能量(100 keV)条件下的3种离子(H^+ 、 He^+ 以及 O^+)辐照氟化锂材料时的IBIL光谱的原位测量工作,对比研究离子种类对氟化锂材料辐照缺陷的生成及其演变行为的影响.结合SRIM(Stopping and Range of Ions in Matter)模拟的结果,可以发现 He^+ 辐照时的IBIL光谱强度最高,这是由于 He^+ 激发产生的电子空穴对密度高于 H^+ ,而 O^+ 辐照时由于激发出的电子空穴对密度过高引起的非辐射复合比例增加,从而导致发光效率过低;质量数越大的离子辐照时,核阻止本领越大,会加快缺陷的生成和湮灭速率,降低达到平衡状态时的发光强度.近红外波段的 F_3^-/F_2^+ 色心发光峰强度及其演变行为表明其耐辐照性能好于可见光波段的 F_2^- 色心.

关键词: 离子激发发光, 氟化锂, 不同离子

PACS: 78.60.Hk, 61.72.J-, 61.80.Jh

DOI: 10.7498/aps.69.20200020

1 引言

氟化锂中的点缺陷及其聚集体(F型色心)凭借其良好的辐射敏感度、室温稳定性以及光学性能优异等特点在可调谐激光器、辐射成像探测器及热释光剂量计等领域具有重要的应用价值^[1-4].目前色心的制备可利用多种辐射源在氟化锂材料中着色生成稳定、均匀的色心,辐照条件的差异对色心的形成和稳定性有着明显的影响^[5-7],因此不同辐照条件下材料中点缺陷及其聚集体的生成和演变行为研究对氟化锂材料在各领域的开发和应用具有重要的意义.现阶段主要的研究方法是利用荧光法测量不同辐照条件下氟化锂材料中各色心的发

光情况.目前氟化锂材料的发光中心研究已经有了一定的基础^[8-10],主要有位于紫外波段的激子峰(与杂质或者不稳定缺陷有关的激子复合),位于540 nm处的 F_3^+ 色心以及可应用在可调谐激光器的670 nm处的 F_2^- 色心;其余的一些发光中心则研究的较少,如400 nm以及440 nm附近的杂质峰(氧离子以及镁离子)和880 nm附近 F_3^-/F_2^+ 色心的重叠峰(同样可应用在可调谐激光器上).

在这些荧光法研究中,离子激发发光方法,通过在离子辐照过程中探测外层电子激发跃迁产生的光谱,将离子辐照和分析测试过程合二为一,可实现离子辐照过程中发光中心形成及其演变行为的原位分析^[11-12].相比于采用激光激发(遵循选择定则先吸收后发射的方式)的光致发光

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11905010)、中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2018NTST04)、中国博士后科学基金(批准号: 2019M650526)和广东省重点领域研发计划(批准号: 2019B090909002)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 88088@bnu.edu.cn

(photoluminescence, PL) 测量 (紫外波段的光信号受激发源可提供的波长影响较大; 不同发光中心先吸收再发射的系数有所差异), 以及采用 X 射线电离激发方式的辐射发光 (radioluminescence, RL) 测量 (穿透能量强, 光信号涉及到整个晶体, 但不利于材料表面损伤分析), 离子束激发时电离激发区域较为集中, 激发出的电子密度更高, 离子激发发光方法的探测灵敏度更高, 因此国内外的实验室陆续开展了不同实验条件下氟化锂材料的离子激发发光研究. 其中, 俄罗斯的 Skuratov 等^[13] 利用 Ar 等重离子辐照了氟化锂样品, 并采集了 80—300 K 温度范围内 250—700 nm 范围内的 IBIL 光谱, 获得了位于 670 nm、525 nm、330 nm 及 296 nm 中心处的发光峰及其演变行为; 意大利的 Quaranta 等^[14] 利用 MeV 的 H^+ 轰击氟化锂材料, 在获得的 IBIL 光谱中首次报道了近红外波段的 F_3/F_2^+ 色心及其演变情况, 发现近红外波段的 F_3/F_2^+ 色心的重叠峰和 670 nm 处的 F_2 色心相比, 需要更大的注量才能达到饱和强度. 国内, 目前仅本课题组自 2015 年起开展了 20 keV 的 H 辐照条件下氟化锂材料的 IBIL 光谱测量^[7] 及 2 MeV 的 H^+ 辐照不同温度下的氟化锂材料的 IBIL 光谱测量^[15] 工作.

在此背景下, 本文介绍了在 BNU400 注入机上搭建的可实现多种离子辐照过程中 IBIL 光谱测量的装置, 以及不同离子种类辐照过程中氟化锂材料中发光中心的生成及演变行为的研究工作.

2 IBIL 装置及实验

IBIL 光谱测量装置的改装搭建工作在 BNU400 注入机的原注入靶室基础上开展^[16]. 如图 1 所示.

利用靶室侧面原有的引线接口, 通过安装真空光纤通管, 外侧端口通过光纤连接光谱仪 (型号 QE-PRO, 探测波长 200—1000 nm), 真空内侧端口连接探测光纤; 探测光纤末端增加了 74 UV 准直透镜 (聚焦光信号, 提高光探测效率), 固定在转接法兰的切槽处且避免遮挡束流. 光路调节过程中, 利用光路的可逆性, 从真空光纤通管外侧端口输入激光信号, 通过调节光纤的位置和角度使其正对样品中心. 辐照时, 离子束垂直入射样品表面, 为保证束流的均匀性, 在 X - Y 方向同时以大于

1000 Hz 的频率进行电扫描, 扫描面积 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$.

实验样品为纯的氟化锂单晶样品 (晶相 100, 尺寸 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.95\text{ mm}$, 双面抛光处理), 购置于合肥科晶公司. 选用相同能量 (100 keV) 的 3 种离子 (H^+ 、 He^+ 以及 O^+) 开展 IBIL 光谱测量工作, 束流大小为 $3\mu\text{A}$, 积分时间设定为 0.5 s, 每个样品的注量约为 $2 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$, 测量过程中靶室真空低于 10^{-3} Pa . 为了减小电荷积累效应对 IBIL 光谱的影响, Bachiller-Perea 等^[17] 提出在在样品表面的部分区域粘贴一层薄的石墨导电胶带来减少绝缘体样品辐照过程中电荷积累可能出现的起弧现象, 在本文的实验中也借鉴了这一做法.

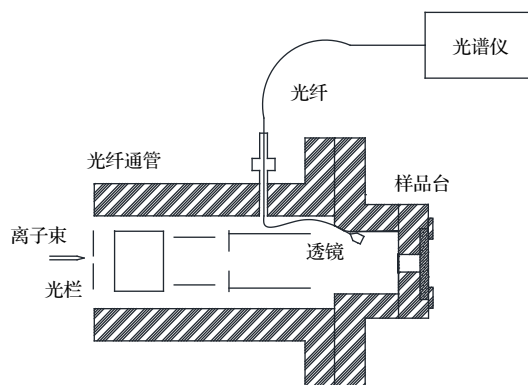


图 1 BNU400 注入机 IBIL 装置示意图

Fig. 1. Schematic of the IBIL experimental setup on BNU400 ion implanter.

3 SRIM 模拟结果

SRIM 软件是常用的模拟计算离子轰击靶材料过程中的能量损失和分布的程序. 图 2 为 SRIM 软件模拟的相同离子能量 (100 keV) 条件下 3 种离子的电子阻止本领 (electron stopping power, S_e) 和核阻止本领 (nuclear stopping power, S_n) 随入射深度分布的情况.

图 2 中可以发现相同能量下 (100 keV), 轻离子的射程长, H^+ 离子辐照时, 在大约 400 nm 深度前的电子阻止本领几乎保持不变, 随后才逐渐下降, He^+ 和 O^+ 离子的电子阻止本领呈现单调下降趋势, O^+ 离子的下降速率更为明显; 质量数越大的离子, 核阻止本领越显著, O^+ 离子的核阻止本领明显高于 H^+ 离子和 He^+ 离子.

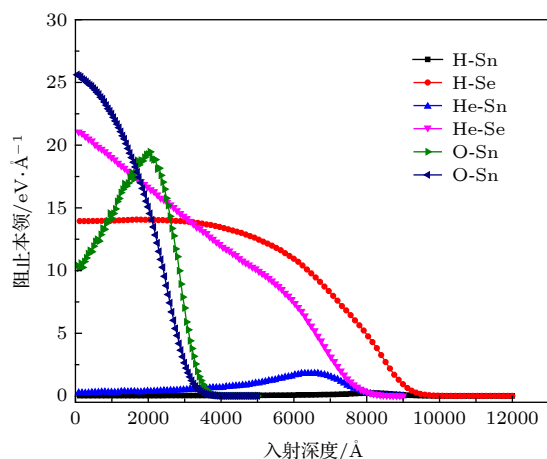


图 2 100 keV 能量时 H^+ 、 He^+ 和 O^+ 离子在氟化锂中的阻止本领的 SRIM 模拟结果

Fig. 2. SRIM calculation of 100 keV H^+ , He^+ and O^+ stopping power in lithium fluoride.

4 实验结果与讨论

4.1 H^+ 辐照的 IBIL 实验

图 3 给出的是 100 keV H^+ 辐照时氟化锂材料发光强度随注量演变情况. 图中可以看到紫外波段 (200~400 nm) 隐约可见 3 个发光峰, 其中 300 nm 左右处的激子峰强度稍强, 大约在 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 注量左右达到最大发光强度; 可见近红外波段主要有 670 nm 处的 F_2 色心和 880 nm 处的 F_3/F_2^+ 色心重叠峰, 540 nm 处的 F_3^+ 色心发光峰强度较弱, 在 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 注量左右 F_2 色心的发光峰强度达到饱和, F_3/F_2^+ 色心重叠峰则需更大注量 ($3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 注量附近) 才能达到饱和强度值. 950 nm 处的强度的明显低于邻近的波长, 是由于 BNU400 注入机 IBIL 装置上的传导光纤在 950 nm 处的透过率稍差. 此外, 光信号在晶体内部传输过程中会产生自吸收现象, 是光谱分析中需要关注的一个因素; 但考虑到本文中的 IBIL 装置是从离子辐照样品表面采集的光信号, 结合 SRIM 模拟结果 (离子的辐照深度仅有 μm 量级), 因此笔者认为本文实验条件下自吸收现象对光谱分析的影响较弱, 文献 [14] 中的光谱分析也持类似的观点. 由于同能量下 He^+ 和 O^+ 辐照时的 IBIL 光谱随注量演变的图形与 H^+ 辐照时相差不大, 差异仅在于发光强度以及 F 型色心到达饱和值或衰减至平衡浓度时的注量值, 将在下文的具体发光中心随注量演变情况对比说明, 文中不再给出.

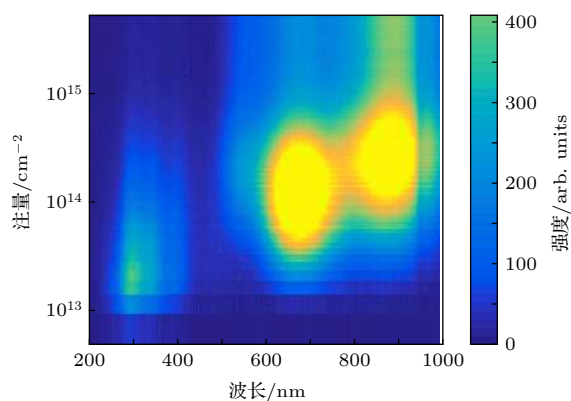


图 3 100 keV 的 H^+ 辐照单晶氟化锂的发光强度随注量演变情况

Fig. 3. Emission intensity as function of both fluence and wavelength obtained under 100 keV H^+ .

从图 4 给出的 100 keV 的 H^+ 离子辐照氟化锂时 296 nm、340 nm 和 400 nm 处发光强度随注量演变情况中, 可以看出紫外波段的激子峰和杂质峰在辐照初期有着一段非常陡峭的上升过程 (发光强度最大值出现在 10^{13} cm^{-2} 注量附近), 随后逐渐衰减, 本文中在 BNU400 注入机上开展的束流注量率约为 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 辐照初期前几个的 IBIL 光谱在紫外波段的强度存在上升, 在注量达到 $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 后保持着十分微弱的强度. 分析在低注量阶段的发光行为变化中, 由 SRIM 模拟结果, 几种离子的电子阻止本领并未达到氟化锂材料的离子径迹形成阈值, 因而排除了 Jimenez-Rey 等人的密实化效应 (densification effect, 也叫作 compaction effect) 的解释 [18]; 这一变化可能来自于低注量阶段核弹性碰撞生成的应变键, 增大激子的复合概率, 从而在辐照初期的光谱中呈现出激子峰发光强度的上升 [12]; 随着离子的持续轰击, 点缺陷的数量不断增长逐渐开始扩散和聚集, 产生的晶格结构损伤影响了激子的迁移和扩散, 使得激子被捕获的概率减小, 进而影响发光中心的数量, 导致紫外波段激子峰的发光强度出现下降 [15]; Crespillo 等 [19] 则给出了另外一种相对合理的解释: 离子辐照过程中, 根据激发速率和载流子的寿命, 在 10^{12} — 10^{13} cm^{-2} 注量附近, 离子注入引起的高密度的电子空穴对会形成一个稳态的电子空穴对的云状态, 在此期间, 电子和空穴将会移动到晶格位置然后被陷阱捕获或者在一个合适的复合中心进行复合, 因而出现了激子峰出现先上升后下降的演变方式.

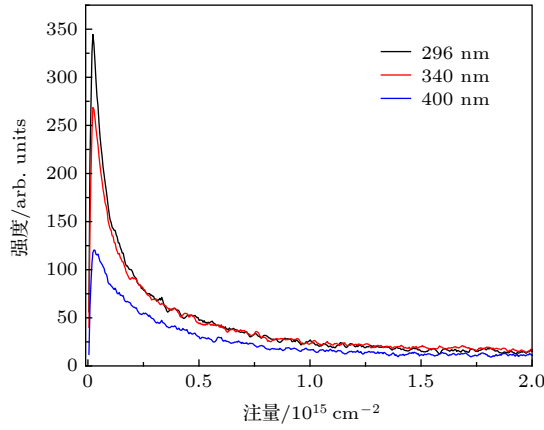


图 4 100 keV 的 H^+ 离子辐照氟化锂时 296 nm、340 nm 和 400 nm 处发光强度随注量演变情况

Fig. 4. Evolutions of the luminescence peak intensities at 296, 340, 400 nm with the irradiation fluence under 100 keV H^+ .

图 5 给出的是 100 keV 的 H^+ 离子辐照氟化锂时 540 nm、670 nm 和 880 nm 处发光强度随注量演变情况. 540 nm、670 nm 以及 880 nm 峰中心的几种发光中心均为 F 型色心, 发光强度的演变与点缺陷的形成和聚集转化有关. 入射离子不断形成造成原子位移, 形成的晶格空位逐渐迁移和聚集, 通过 $F + F^+ \rightarrow F_2^+$, $F_2^+ + F \rightarrow F_3^+$, $F_3^+ + e \rightarrow F_3^-$, $F_3^+ + 2e \rightarrow F_3^-$ 等多种反应生成各类型 F 色心 (F_3^+ 、 F_2 、 F_3^- 和 F_2^+ 等等), 因此对应的发光强度一开始随着注量的增加而增强. 540 nm 处在 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 注量 ($\Phi_{\max}$) 附近达到发光强度最大值; 670 nm 处在 $1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 注量附近; 880 nm 处在 $2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 注量附近; 随着注量的持续增

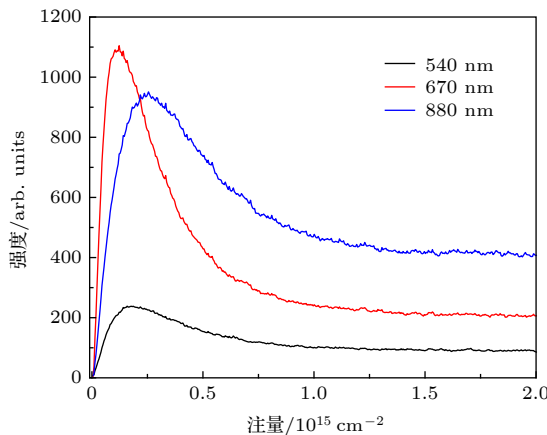


图 5 100 keV 的 H^+ 离子辐照氟化锂时 540 nm、670 nm 和 880 nm 处发光强度随注量演变情况

Fig. 5. Evolutions of the luminescence peak intensities at 540, 670, 880 nm with the irradiation fluence under 100 keV H^+ .

加, 开始形成更复杂的空位聚集体 (F_n 心、位错等), 使得点缺陷对应的发光中心开始减少, IBIL 光谱中可以观察到不同峰位之间的相对强度发生变化, F 型色心发光强度随注量增加达到最大值后开始下降, 最终达到一平衡状态. 与之前开展的低能负离子辐照氟化锂的 IBIL 光谱 [7] 类似, 880 nm 处的 F_3^-/F_2^+ 色心的变化速率较 670 nm 处的 F_2 色心的变化更慢, 辐照条件下稳定较好, 这一点还体现在发光强度衰减后达到平衡状态时, 880 nm 处的 F_3^-/F_2^+ 色心依然保持着较高的发光强度, 虽然其峰值强度较 670 nm 处 F_2 色心的峰值强度稍弱.

4.2 He^+ 辐照的 IBIL 实验

图 6 和图 7 分别给出的是 100 keV He^+ 辐照氟化锂的 IBIL 光谱各发光中心强度随注量的演变图, 紫外波段初期的上升过程同样约在 10^{13} cm^{-2} 达到峰值强度, 这一点和 H^+ 辐照较为接近. 540 nm 处约在 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 左右达到发光强度最大值; 670 nm 处约在 $3.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 左右; 880 nm 处约在 $9.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 左右, 较 H^+ 辐照时的注量均有所提前. 从电子阻止本领和核阻止本领来看: 100 keV 的 H^+ 和 100 keV He^+ 的电子阻止本领分别为 13.92 eV/Å 和 21.04 eV/Å, 核阻止本领分别为 0.0232 eV/Å 和 0.3004 eV/Å. 可以发现 He^+ 离子的电子/核阻止本领均高于 H^+ 离子, 但由于质量数相近两者的阻止本领差距并不是很大. 按照西班牙 F. Agulló-López 等 [20] 的理论和实验研究表明, 入射离子激发产生的电子空穴对数量可由 $N = E/I$ 公式算出, E 为入射离子能量, I 为有效电离能 (通常设定为禁带宽度 E_g 的 2.5 倍左右, 即大约 40% 的能量用于激发电子到导带), 从公式中可以看出相同能量的离子产生的电子空穴对数量应该是一致的. 但相比于相同能量的 H^+ 离子, 由于 He^+ 离子的阻止本领高, 离子的射程短, 因而相同能量时 He^+ 离子激发产生的电子密度更高; 此外, 由于 He^+ 的核阻止本领更高, 产生的点缺陷也较同能量的 H^+ 离子更多, 因而产生的 F 型色心也更多. 所以, 在相同能量下, He^+ 离子辐照时的发光产额比 H^+ 离子高.

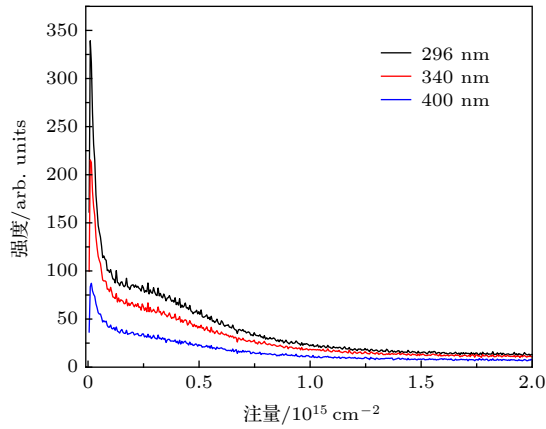


图 6 100 keV 的 He^+ 离子辐照氟化锂 296 nm、340 nm 和 400 nm 处发光强度随注量演变情况

Fig. 6. Evolutions of the luminescence peak intensities at 296, 340, 400 nm with the irradiation fluence under 100 keV He^+ .

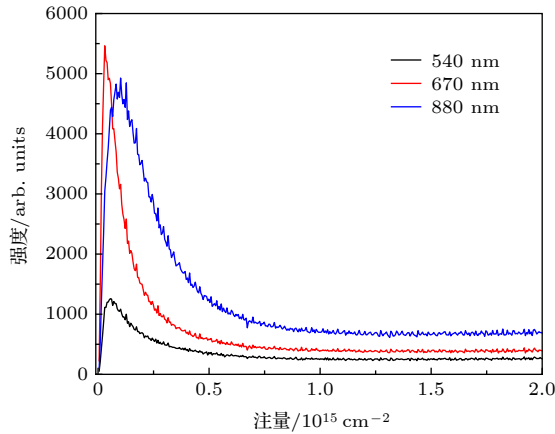


图 7 100 keV 的 He^+ 离子辐照氟化锂 540 nm、670 nm 和 880 nm 处发光强度随注量演变情况

Fig. 7. Evolutions of the luminescence peak intensities at 540, 670, 880 nm with the irradiation fluence under 100 keV He^+ .

由于核阻止本领更大, 因而 He^+ 离子辐照时的缺陷的产生和湮灭速率均大于 H^+ 离子辐照时的速率, 从而表现在 He^+ 离子辐照时 F 型色心在较低注量下达到峰值, 达到平衡浓度时的发光强度与峰值的相对比值也低于同能量的 H^+ 离子辐照。

4.3 O^+ 辐照的 IBIL 实验

图 8, 图 9 分别给出的是 100 keV O^+ 辐照辐照氟化锂的 IBIL 光谱各发光中心强度随注量的演变情况。

从图 8 和图 9 中可以看出紫外波段的激子峰和杂质整体发光强度较小, 受束流波动的影响比较明显。540 nm 处约在 $3.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 左右达到发

光强度最大值; 670 nm 处约在 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 左右; 880 nm 处约在 $5.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 左右, 均小于 H^+ 及 He^+ 辐照时出现峰值时的注量。达到稳定状态时, O^+ 离子辐照时的发光强度十分微弱。

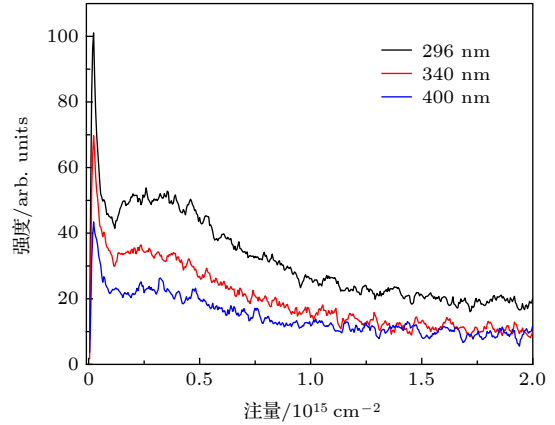


图 8 100 keV 的 O^+ 离子辐照氟化锂时 296 nm、340 nm 和 400 nm 处发光强度随注量演变情况

Fig. 8. Evolutions of the luminescence peak intensities at 296, 340, 400 nm with the irradiation fluence under 100 keV O^+ .

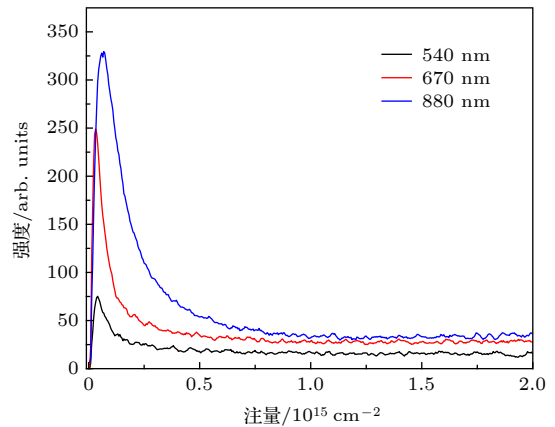


图 9 100 keV 的 O^+ 离子辐照氟化锂 540 nm、670 nm 和 880 nm 处发光强度随注量演变情况

Fig. 9. Evolutions of the luminescence peak intensities at 540, 670, 880 nm with the irradiation fluence under 100 keV O^+ .

100 keV 的 O^+ 辐照时电子阻止本领和核阻止本领分别为 $25.64 \text{ eV}/\text{\AA}$ 和 $10.15 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。核阻止本领的作用较轻离子 H^+ 和 He^+ 更为显著。从之前的研究中可以发现 880 nm 处的 $\text{F}_3^-/\text{F}_2^+$ 色心的耐辐照性能好于 670 nm 处 F_2^- 色心, 在重离子 O^+ 辐照的结果中来看, 这一点更为明显, 不仅表现在形成和湮灭速率上 (670 nm 处 F_2^- 色心在 O^+ 离子辐照时损失更快), 还表现在峰值强度的对比中。 O^+ 离

子辐照时的核阻止本领更高,加之入射射程短,造成的损伤也更为集中和严重,缺陷的形成和湮灭速率也较 H^+ 和 He^+ 更快,因而表现在达到峰值的注量更低,同时达到平衡状态时的发光强度也比 H^+ 和 He^+ 辐照时的平衡状态时的发光强度更弱.

按照 $N = E/I$ 公式计算,能量相同,激发的电子空穴对的数目相同, O^+ 的射程分布短,因而 O^+ 离子辐照时产生的电子空穴对的密度更高,发光强度理应更高.但从发光效率来看, O^+ 辐照时的发光强度明显低于同能量轻离子 H^+ 和 He^+ 辐照时发光强度.这是因为当电子空穴对的密度达到一定阈

值时,会通过非辐射复合的方式形成点缺陷或者以声子的形式耗散能量,剩余的电子空穴对的数目较少,造成发光效率的低下,实验研究表明重离子辐照时产生的电子空穴对数量由于非辐射复合作用会减少到原有数量的 1%—10%^[20–21]. O^+ 离子辐照时的核阻止本领和非辐射复合共同作用使得缺陷的生成和湮灭速率更为迅速,造成激子在迁徙长度变小,被辐射中心俘获而复合发光的概率也更低,因此重离子辐照时发光效率十分低下.

具体几种离子辐照氟化锂材料结果对比如表 1 所示:

表 1 100 keV 的 H^+ 、 He^+ 和 O^+ 3 种离子辐照氟化锂材料的结果对比
Table 1. Comparisons of lithium fluoride under 100 keV H^+ , He^+ and O^+ .

离子种类	F_3^- 色心 $\Phi_{\text{max}}/\text{cm}^{-2}$	F_2 色心 $\Phi_{\text{max}}/\text{cm}^{-2}$	$\text{F}_3^-/\text{F}_2^+$ 色心 $\Phi_{\text{max}}/\text{cm}^{-2}$	$\text{Se}/\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$	$\text{Sn}/\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$	$R_p/\mu\text{m}$
H^+	10×10^{13}	11.5×10^{13}	24.3×10^{13}	13.92	0.0232	0.8336
He^+	5×10^{13}	3.3×10^{13}	9.5×10^{13}	21.04	0.3004	0.6708
O^+	3.8×10^{13}	3×10^{13}	5.9×10^{13}	25.64	10.15	0.2459

5 结 论

对比在 BNU400 注入机上 IBIL 装置开展的相同能量 (100 keV) 3 种离子 (H^+ 、 He^+ 和 O^+) 辐照氟化锂材料时 IBIL 光谱结果,可以发现:能量相同,质量数接近的离子 (H^+ 和 He^+) 辐照时,质量数大的 He^+ 离子激发产生的电子空穴对密度更高,发光产额更高;重离子 O^+ 辐照时,由于非辐射复合的作用,发光效率较低.辐照离子的质量数越大,核阻止本领越明显,晶格缺陷的生成和湮灭速率更快, F 型色心达到峰值时的注量越小,达到平衡状态时的发光强度也更弱. 880 nm 处的 $\text{F}_3^-/\text{F}_2^+$ 色心的耐辐照性能好于 670 nm 处 F_2 色心,不仅体现在 880 nm 处的 $\text{F}_3^-/\text{F}_2^+$ 色心的生成和湮灭速率更慢,还体现在重离子辐照时 880 nm 处的 $\text{F}_3^-/\text{F}_2^+$ 色心的发光强度好于 670 nm 处 F_2 色心.

参考文献

- [1] Huang Z H, 1983 *J. Synthetic. Cryst.* **4** 36 (in Chinese) [黄振辉 1983 人工晶体学报 **4** 36]
- [2] Dergachev A Y, Mirov S B 1998 *Opt. Commun.* **147** 107
- [3] Baldacchini G, Davidson A T, Kalinov V S, Kozakiewicz A G, Montecali R M, Nichelatti E, Voitovich A P 2007 *J. Lumin.* **122** 371
- [4] Ribeiro D R S, Souza D N, Maia A F, Baldochi S L, Caldas L

- V E 2008 *Radiat. Meas.* **43** 1132
- [5] Shiran N, Belsky A, Gektin A, Gridin S, Boiaryntseva I 2013 *Radiat. Meas.* **56** 23
- [6] Voitovich A P, Kalinov V S, Runets L P, Stupak A P, Martynovich E F, Montecali R M, Baldacchini G 2013 *J. Lumin.* **143** 207
- [7] Qiu M L, Chu Y J, Wang G F, Xu M, Zheng L 2017 *Chin. Phys. Lett.* **34** 016104
- [8] Baldacchini G 2002 *J. Lumin.* **100** 333
- [9] Skuratov V A, Gun K J, Stano J, Zagorski D L 2006 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **245** 194
- [10] Yang B R, Li W Q 1993 *J. Synthetic. Cryst.* **2** 163 (in Chinese) [杨百瑞, 李文琪 1993 人工晶体学报 **2** 163]
- [11] Townsend P D, Wang Y F 2013 *Energy. Proced.* **41** 64
- [12] Crespillo M L, Graham J T, Zhang Y, Weber W J 2016 *J. Lumin.* **172** 208
- [13] Skuratov V A, Didyk A Y, Alazm S A 1997 *Radiat. Phys. Chem.* **50** 183
- [14] Valotto G, Quaranta A, Piccinini M, Montecali R M 2015 *Opt. Mater.* **49** 1
- [15] Qiu M L, Wang G F, Chu Y J, Zheng L, Xu M, Yin P 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 207801 (in Chinese) [仇猛淋, 王广甫, 褚莹洁, 郑力, 胥密, 殷鹏 2017 物理学报 **66** 207801]
- [16] Chu Y J, Wang G F, Zheng L, Qiu M L, Yin P, Xu M 2018 *Surf. Coat. Tech.* **348** 91
- [17] Bachiller-Perea D, Jiménez-Rey D, Muñoz-Martín A, Agulló-López, F 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 085501
- [18] Jiménez-Rey D, Peña-Rodríguez O, Manzano-Santamaría J, Olivares J, Muñoz-Martín A, Rivera A, Agulló-López F 2012 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **286** 282
- [19] Crespillo M L, Graham J T, Agullo-Lopez F, Zhang Y, Weber W J 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 19758
- [20] Agullo-Lopez F, Climent-Font A, Muñoz-Martín Á, Olivares J, Zucchiatti A 2016 *Prog. Mater. Sci.* **76** 1
- [21] Rivera A, Méndez A, García G, Olivares J, Cabrera J M, Agulló-López F 2008 *J. Lumin.* **128** 703

SPECIAL TOPIC — Carrying ion beam technology

In situ luminescence measurement from
lithium fluoride under various ions^{*}

Qiu Meng-lin¹⁾ Zhao Guo-qiang¹⁾ Wang Ting-shun¹⁾ Luo Chang-wei¹⁾
Wang Guang-fu^{1)2)†} Zhang Feng-shou¹⁾²⁾ Lv Sha-sha¹⁾ Liao Bin¹⁾

1) (*Key Laboratory of beam technology of Ministry of Education, College of Nuclear
Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

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

(Received 3 January 2020; revised manuscript received 6 February 2020)

Abstract

To contrast the generation and their evolution behaviors of irradiation damage in lithium fluoride under various ion, in situ luminescence measurements from lithium fluoride are carried out under 100 keV H⁺, He⁺ and O⁺ on the ion beam induced luminescence (IBIL) experimental setup on BNU400 ion implanter. Combined with Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) calculation of 100 keV H⁺, He⁺ and O⁺ stopping power in lithium fluoride, the emission intensity under He⁺ is the strongest, due to the higher excitation density of electron-hole pairs than them under H⁺ and the rising non-radiative recombination ratio under heavy ion O⁺. With the mass number increase of the incident ion, the nuclear stopping power would be increased, resulting in the faster rate of both formation and annihilation of point defects, the lower fluence for F-type centers reaching the highest intensity and the weaker luminescence intensity at the state of equilibrium. The irradiation resistance of F₃⁻/F₂⁺ centers at 880 nm are better than the F₂ centers at 670 nm, shown not only in the slower formation and annihilation rates of F₃⁻/F₂⁺ centers but also the higher luminescence intensity of F₃⁻/F₂⁺ centers under heavy ion O⁺.

Keywords: ion beam induced luminescence, lithium fluoride, various ions

PACS: 78.60.Hk, 61.72.J-, 61.80.Jh

DOI: 10.7498/aps.69.20200020

^{*} Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11905010), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2018NTST04), the China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (Grant No. 2019M650526) and Guangdong Province Key Area R&D Program (Grant No. 2019B090909002).

[†] Corresponding author. E-mail: 88088@bnu.edu.cn

高功率脉冲磁控溅射技术制备掺氮类金刚石薄膜的磨蚀性能

沈永青 张志强 廖斌 吴先映 张旭 华青松 鲍曼雨

Tribocorrosion performance of Nitrogen-doped diamond like carbon coating by high power impulse magnetron sputtering technique

Shen Yong-Qing Zhang Zhi-Qiang Liao Bin Wu Xian-Ying Zhang Xu Hua Qing-Song Bao Man-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 108101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200021

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200021>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

筒内高功率脉冲磁控放电的电磁控制与优化

Electromagnetic control and optimization of high power impulse magnetron sputtering discharges in cylindrical source

物理学报. 2017, 66(9): 095203 <https://doi.org/10.7498/aps.66.095203>

基于磁过滤技术TiAlCN/TiAlN/TiAl复合体系腐蚀及摩擦学性能

Corrosion and Tribological Properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl composite system deposited by magnetic filter cathode vacuum arc technique

物理学报. 2020, 69(10): 107202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200012>

金刚石氮空位中心自旋量子调控

Quantum control of nitrogen-vacancy center in diamond

物理学报. 2018, 67(12): 120302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180755>

固态金刚石氮空位色心光学调控优化的研究

Optimization of the optical control of nitrogen vacancy centers in solid diamond

物理学报. 优先发表 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200072>

基于金刚石氮-空位色心的精密磁测量

High-resolution magnetometry based on nitrogen-vacancy centers in diamond

物理学报. 2018, 67(16): 167601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181084>

专题：载能离子束技术

高功率脉冲磁控溅射技术制备掺氮类
金刚石薄膜的磨蚀性能*沈永青¹⁾²⁾ 张志强¹⁾²⁾ 廖斌¹⁾²⁾ 吴先映¹⁾²⁾张旭^{1)2)†} 华青松¹⁾²⁾ 鲍曼雨³⁾

1) (北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875)

2) (北京市辐射中心, 北京 100875)

3) (北京金轮坤天特种机械有限公司, 北京 100083)

(2020 年 1 月 6 日收到; 2020 年 2 月 14 日收到修改稿)

掺氮类金刚石薄膜在生物应用中很有前景, 研究其摩擦和腐蚀的协同作用有很大的实际意义. 论文使用高功率脉冲磁控溅射 (high-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 技术, 在奥氏体不锈钢和单晶硅片上以 Ar 气和氮气为前驱气体, 室温下制备了致密的掺氮类金刚石薄膜. 使用配备三电极电化学池的往复型摩擦磨损试验机, 在 Hank's 平衡盐溶液中研究了不同靶脉冲持续时间制备的薄膜的摩擦腐蚀性能, 并在滑动之前、期间和之后监测了薄膜的开路电位 (open circuit potential, OCP). 电化学工作站用于表征摩擦前薄膜的电化学行为. 结果表明: 60 μs 制备的掺氮类金刚石薄膜展示了优异的耐磨蚀性能, 其摩擦系数最低 (0.05) 且在摩擦阶段 OCP 显示了最高的稳定值 (39 mV), 这主要归功于其致密的结构和较大的表面能; 而 90 μs 下制备的薄膜由于可以形成交联结构的 sp^3 键含量明显下降, 从而导致薄膜孔隙率增加, 薄膜的抗腐蚀性下降, 在磨蚀过程中由于电解液在孔隙的腐蚀使得薄膜/基体的界面结合强度减弱, 在摩擦的综合作用下, 薄膜脱落, 发生失效.

关键词: 高功率脉冲磁控溅射, 掺氮类金刚石薄膜, 磨蚀, 腐蚀**PACS:** 81.05.-t, 52.77.-j, 68.35.bd**DOI:** 10.7498/aps.69.20200021

1 引言

将生物材料植入人体可以使其功能重构, 修复身体损伤, 提高生活质量. 在整形外科应用中, 人造关节包括轴承表面, 使材料经受滑动磨损, 且接触的表面需要浸没在体液中, 因此, 摩擦和腐蚀都是需要考虑的问题. 类金刚石碳 (diamond-like carbon, DLC) 涂层由于其独特的性质, 如高耐磨性、良好的生物相容性、高硬度和优异的耐腐蚀性

等, 有望成为生物医学应用 (如承重植入物, 例如膝盖和髋关节置换) 的候选材料. 近几年人们对可以用作生物材料的类金刚石碳膜越来越感兴趣. DLC 涂层中的残留应力水平高是其基材附着力不足的主要原因. 研究证明, 掺入各种金属和非金属会改变 DLC 涂层的结构^[1], 其中氮掺杂到 DLC 涂层中会导致 sp^2 碳键增加, 进而引起残余应力释放并促进磨损性能^[2,3]. 此外, 氮掺杂的类金刚石碳膜 (N-DLC) 由于其优异的机械性能, 例如高硬度、红外透明性和低摩擦系数^[4,5], 而被认为可在生物

* 广东省重点领域研发计划 (批准号: 2019B090909002)、国家科技重大专项 (批准号: 2017-VII-0012-0108) 和国家自然科学基金联合基金 (批准号: U1865206) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangxu@bnu.edu.cn

相容性涂层的临床中广泛应用. 研究发现, 包括膜粗糙度, C 与 N 之间键的类型在内的因素在凝结时间和粘附血小板数量中起着重要作用^[6].

尽管在 DLC 涂层领域进行了广泛的研究, 但很少有人针对潮湿、水或润滑剂环境^[7–10]下的涂层磨损以及涂层的腐蚀协同作用进行研究. 摩擦腐蚀是在腐蚀性介质中的复杂摩擦学行为, 同时伴随着磨损和腐蚀, 从而导致材料变质或变形^[11]. 在生物材料的应用中, 高度腐蚀性的环境和人体对某些溶解产物的低耐受性限制了用于植入物的材料^[12]. 对于此类应用, 植入材料必须具有较高的抗摩擦腐蚀性能. 在水性环境中 (如在 NaCl 或其他模拟的生理溶液中) 进行的大多数工作都显示了薄膜发生灾难性故障^[7–10,13]. Manhabosco 和 Müller^[14] 研究了未处理的和 DLC 涂覆的 Ti6Al4V 合金在干燥环境和 PBS 溶液中的摩擦和腐蚀性能, 结果显示涂层能够提高合金的抗腐蚀性能, 但与干摩擦相比涂层在水溶液中寿命明显下降. Azzi^[15] 系统地研究了过渡层对 DLC 涂层在 Ringer's 溶液中的摩擦腐蚀行为, 其中电化学技术 (例如开路电位 (open circuit potential, OCP)) 用于评估耐蚀性, 结果发现溶液通过孔的渗透会导致薄膜分层. 关于 N-DLC 薄膜的研究多数集中于单一的耐磨性或者耐腐蚀性^[3,16,17], 而对于摩擦腐蚀的协同作用研究甚少. 作为潜在的生物应用材料, 研究氮掺杂类金刚石涂层的摩擦腐蚀行为是必要的.

氮掺杂类金刚石薄膜常使用等离子体增强化学气相沉积技术制备^[2,3,16]、磁过滤阴极真空弧技术^[18]以及直流磁控溅射 (direct current magnetron sputtering, DCMS) 技术^[17]. DCMS 被广泛用于涂层的沉积, 但其缺点是等离子体粒子的电离度非常低, 通常小于 1%, 容易产生多孔的微观结构^[19,20]. 而高功率脉冲磁控溅射 (high-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 可以在短时间内向靶标施加一系列脉冲功率来产生具有高密度的高度电离的目标物质, 自从被 Kouznetsov 等^[21]提出以来, 作为一种重要的磁控溅射方法引起了研究人员的广泛兴趣. 对于 HiPIMS 技术, 以脉冲形式施加到目标的低占空比 (< 10%) 和频率 (< 10 kHz) 功率可以导致脉冲目标功率密度较低^[22]. 这种独特的设计不仅可以提高沉积密度、降低粗糙度和改善涂层的结晶度^[23], 还可以更直接地控制沉积过程. 但是目前使用 HiPIMS 技术制备掺氮类金刚

膜的研究还很少, 而脉冲持续时间等许多沉积参数在薄膜沉积过程中起重要因素, 因此使用 HiPIMS 技术制备优化的掺氮类金刚石薄膜是很有研究价值的. 在这项工作中, 使用 HiPIMS 技术在 AISI 304L 不锈钢基板和硅片上沉积了 N-DLC 涂层. 然后, 研究了不同的靶脉冲持续时间制备的 N-DLC 涂层结构、机械性能的演变与在 Hank's 平衡盐溶液中的摩擦腐蚀行为以及相应的机理.

2 实验细节

2.1 薄膜制备

使用 HiPIMS 技术在奥氏体的不锈钢 (AISI 304L) 和 (100) 单晶硅片衬底上沉积薄膜, 方法是在 Ar 和 N₂ 以 100 和 20 sccm 的流速溅射石墨靶 (纯度为 99.99%), 气体从真空腔的侧壁进入. 在沉积之前, 真空腔的基础压力低于 3×10^{-3} Pa, 工作压力为 0.45 Pa, 沉积过程在室温下进行. 衬底偏置电压为 -80 V (100 kHz 和 90% 占空比). 靶放电由内部内置的 HiPIMS 电源供电, 电源平均靶功率 P_m 为 3 KW, 实验改变靶脉冲持续时间, 变化范围是 30—90 μ s. 沉积时间为 30 min, 所有膜的厚度均为约 700 nm. 平均放电功率可以用以下公式计算:

$$P_m = f \int_0^w V_d(t) I_d(t) dt \quad (1)$$

其中, $V_d(t)$ 和 $I_d(t)$ 分别是瞬时放电电压和电流, f 是脉冲频率. 不同的脉冲持续时间会改变占空比.

2.2 分析方法

使用表面形态仪 (Talysurf 5 P-120) 测量沉积在衬底上的 N-DLC 涂层的厚度; 使用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800) 测试涂层沉积在 Si 片上的横截面; 使用 X 射线光电子能谱 (XPS, VGESCALABMK II) 分析 N-DLC 涂层的化学键状态. XPS 测试之前先用 Ar 气溅射 30 s, 去除表面的杂质和污染物. 通过使用原子力显微镜 (AFM, Tosca™ 400) 在轻敲模式下扫描尺寸为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 区域面积来测量表面粗糙度, 并通过由 AFM 提供的 Tosca™ 分析软件计算均方根粗糙度 (root mean square, RMS). 硬度和弹性模量由纳米测试系统 (MML NenoTest P3) 在确定的压入深度下以连续的硬度测量模式测试, 压痕深度为薄膜厚度的 9%—10%, 从而消除衬底的影响.

在薄膜的不同区域测试了六个压痕求平均值. 使用卧式显微镜 (SK2911) 与微量进样计自组装的测量仪在去离子水和 Hank's 平衡盐溶液中测量接触角值. 使用微量进样针滴落溶液, 液滴在薄膜附近后, 缓慢接触薄膜而不是滴落到表面. 对于每个样品, 进行 5 次测量从而得到平均值来确定接触角值.

使用 CS300 电化学工作站在 Hank's 平衡盐溶液评估 N-DLC 膜和基体 304L 的腐蚀行为. 使用三电极测试动电位动极化曲线, 以沉积在 304L 基板上的涂层作为工作电极, 铂线圈作为辅助电极, 饱和甘汞 (SCE) 作为参比电极. 暴露的样品表面积为 0.5 cm^2 . 此外, 电位范围为 $-0.8 \sim 0.8 \text{ V}$ (vs SCE), 扫描速率为 1 mV/s .

磨蚀性能通过带有三电极的往复摩擦计 (MFT-EC4000) 在 Hank's 平衡盐溶液中进行测试. 摩擦测试在环境温度为室温、相对湿度为 40% 的环境中进行, 摩擦副为直径为 6 mm 的 Si_3N_4 球. 测试过程中加载力为 2 N, 往复频率为 1 Hz, 划痕长度为 5 mm, 测试时间为 30 min. 为了确保实验数据的可靠性, 每个样本至少要进行三个滑动测试. 划痕的形貌使用光学显微镜进行观测, 摩擦刮擦的横截面积通过表面形态仪测量. 在摩擦腐蚀试验中, 铂丝作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极. 实验之前, 将样品在 OCP 下浸没

30 min. 使用光学显微镜 (Carl Zeiss image A2m) 测量磨痕形貌.

3 结果与讨论

3.1 表面和截面形貌

图 1 显示了不同脉冲持续时间制备薄膜的横截面形貌, 所有涂层的厚度都约为 $0.7 \mu\text{m}$. 为了研究脉冲持续时间对 N-DLC 薄膜的影响, 未添加特别的过渡层, 在 -600 V 偏压下对衬底进行轰击处理来消除基体表面的杂质, 因此观察不到过渡层.

使用 AFM 测试薄膜的表面粗糙度, 图 2 显示了在脉冲持续时间为 $30 \sim 90 \mu\text{s}$ 制备的薄膜的 3D AFM 形貌. 为了获取更精确的粗糙度值, 至少测量了三个随机区域, 取其平均值. 从图 2 中可以看到, $30 \mu\text{s}$ 样品的表面粗糙度较大, $60 \mu\text{s}$ 制备的薄膜的表面比较平整、光滑. 而当脉冲持续时间为 $90 \mu\text{s}$ 时, 有一些尺寸较小的凸起分散地分布在薄膜表面. AFM 数据分析显示在 30 , 60 和 $90 \mu\text{s}$ 制备的薄膜的 RMS 分别为 0.88 , 0.63 和 0.83 nm .

3.2 键合结构

为了进一步研究薄膜的键合状态, 对 N-DLC 薄膜进行了 XPS 表征测试. 图 3 为在不同靶脉冲

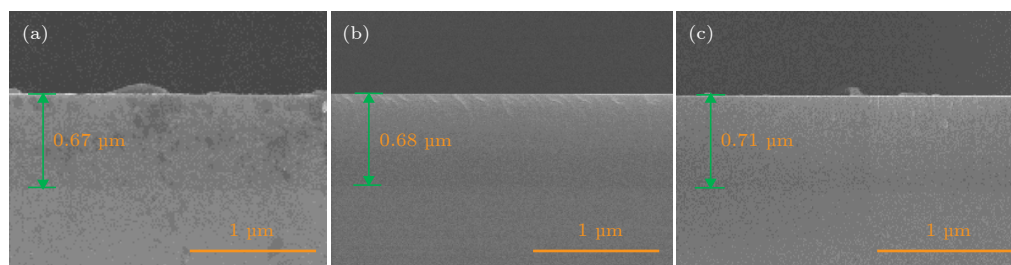


图 1 不同脉冲持续时间制备薄膜的横截面 SEM 图片 (a) $30 \mu\text{s}$; (b) $60 \mu\text{s}$; (c) $90 \mu\text{s}$

Fig. 1. Cross-sectional SEM images of the films deposited at different pulse durations: (a) $30 \mu\text{s}$; (b) $60 \mu\text{s}$; (c) $90 \mu\text{s}$.

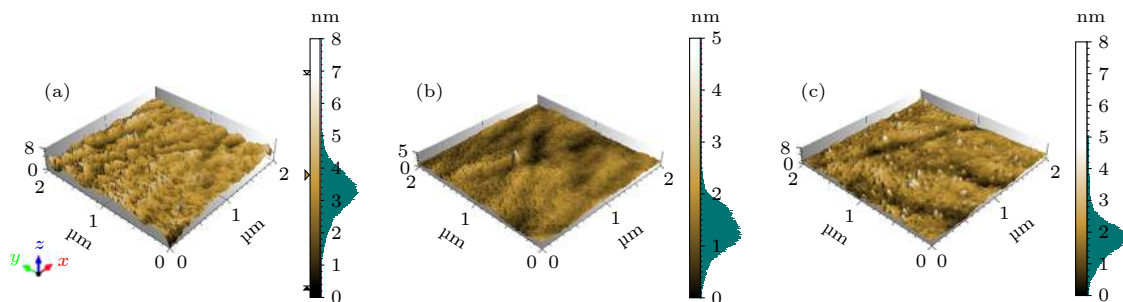


图 2 不同脉冲持续时间制备薄膜的 3D AFM 形貌 (a) $30 \mu\text{s}$; (b) $60 \mu\text{s}$; (c) $90 \mu\text{s}$

Fig. 2. AFM surface micrographs of the N-DLC films deposited at different pulse durations: (a) $30 \mu\text{s}$; (b) $60 \mu\text{s}$; (c) $90 \mu\text{s}$.

持续时间制备的薄膜的 C 1s 和 N 1s 拟合光谱, 从图 3 中可以看出 C1s 光谱包含的相关峰的范围在 284—289 eV. 结合能为 284.6, 285.3, 286.6 以及 288.2 eV 的位置分别对应 sp^2 C—C, sp^3 C—C, C—N 和 C=O 键^[24–26]. C=O 键是由真空腔室里面的少量氧气杂质与碳结合而形成的^[27]. N 1s 光谱包含五个峰, 峰位置分别在 398.3, 399.2, 400.1, 401.0 和 402.5 eV, 其中 398.3, 399.2, 400.1, 401.0 eV 位置的峰分别对应 N—C, N≡C, N=C 和 N=N 键^[24,26,27]. 而 402.5 eV 处的峰很可能是由非极性氮分子键引起的^[24,26,27]. 从图 3 可以看出, N 原子主要与 C 形成 C—N 键, 且 N≡C 键的含量随着脉冲持续时间的增加先降低后增加, N=N 键含量的变化则完全相反.

在类金刚石薄膜中, sp^3 C—C 键是薄膜的结构和性能的重要影响因素. 图 4 展示了 N-DLC 薄膜在不同靶脉冲持续时间下 C1s 光谱中各个键和的含量百分比, 由图 4 可以看出: 靶脉冲持续时间为 60 μ s 时, 薄膜的 sp^3 C—C 键所占的百分比在所有膜中最大, 约为 34%, 而 C—N 键百分比与其他两个膜相比是最小的, 约为 11.5%; 靶脉冲持续时间为 90 μ s 时, 薄膜的 sp^2 C—C 键百分比含量最大, 为 54.5%, C—N 键百分比含量也达到最大, 约为 15.7%; 随着脉冲持续时间增加, sp^3 C—C 键先增加后减小. 在沉积过程中, 辅助 N 离子的轰击导致膜中掺入了氮, 同时发生了沉积膜的溅射. 随着脉冲持续时间增加, N_2 气的离解率提高, 更多活性分子产生. 进而电离的氮离子增多, sp^2 键碳增加.

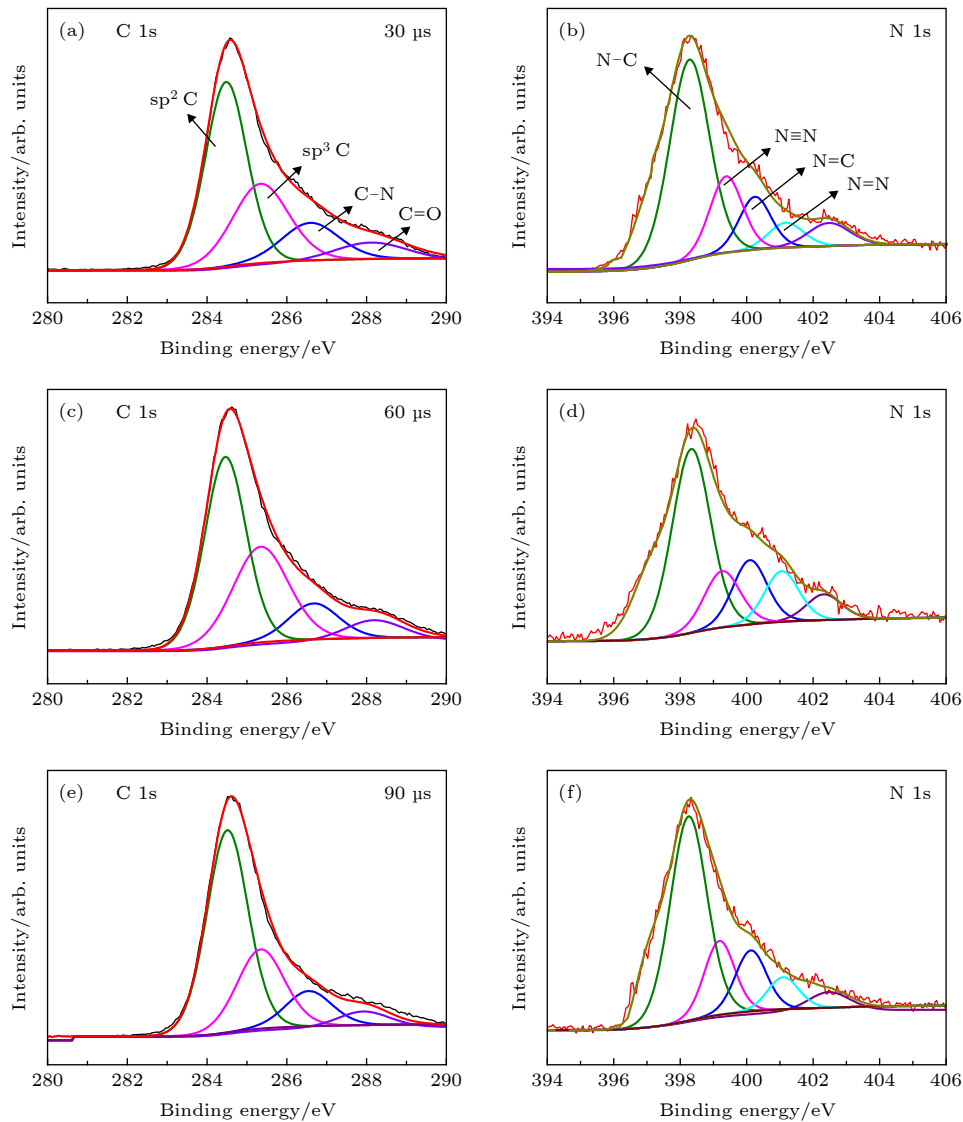


图 3 在不同脉冲持续时间制备的掺氮类金刚石薄膜的 XPS C1s 和 N1s 的拟合光谱 (a), (b) 30 μ s; (c), (d) 60 μ s; (e), (f) 90 μ s
Fig. 3. XPS C1s and N1s spectra of the N-DLC films deposited at different pulse durations: (a), (b) 30 μ s; (c), (d) 60 μ s; (e), (f) 90 μ s.

以前的报道^[27–29]表明增加 N 含量会增加膜中的 sp^2 键碳并减少 sp^3 键碳. 通常, 由于氮优先形成 π 键, 将氮引入碳网络会诱导产生新的 sp^2 位点并促进团簇的形成. 同时无定形的 CN_x 也会在沉积过程中形成, 在 CN_x 中的氮会稳定 sp^3 碳, 使得硬度增加, 同时有利于生物应用^[30]. 脉冲持续时间从 300 μs 增加到 60 μs 时, 薄膜中的 sp^3 键也增加, 同时 C—N 键含量降低, N=C 键含量增加; 脉冲频率继续增加到 90 μs 时, N 含量的增加使得薄膜中的 sp^2 键明显增加, 同时 C—N 键含量增加而 N=C 键含量降低.

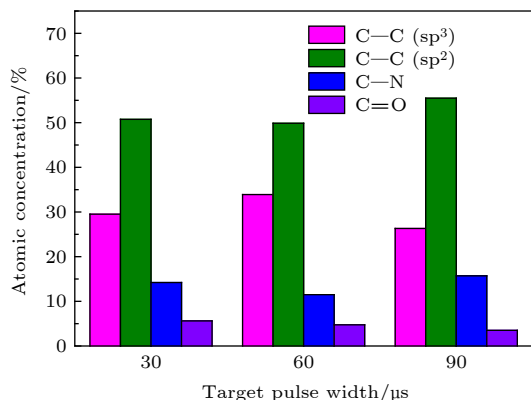


图 4 在不同靶脉冲持续时间制备的 N-DLC 薄膜的 XPS C1s 光谱的拟合结果

Fig. 4. The fitting result of the C1s spectra of the N-DLC films deposited at different pulse durations.

3.3 机械性能

不同脉冲持续时间制备涂层的纳米硬度和弹性模量显示在图 5(a) 中. 为了消除衬底对硬度的影响, 压痕深度取为 60 nm, 是涂层厚度的 9%—10%, 每个样品测试六个不同位置. 结果显示, 随着脉冲持续时间从 30 μs 增加 90 μs , 硬度 (弹性模量) 先从 10.81(120.8) 增加到 12.21 (143.94), 然后又降低到 9.96 (109.98) GPa. H/E^* (E^* , 有效弹性模量) 和 H^3/E^{*2} 的结果图显示在图 5(b) 中. H/E^* 表征弹性应变与破坏强度, H^3/E^{*2} 比被认为是表面塑性变形与滑动时接触载荷的响应, 与涂层的硬度有关^[31,32]. 高的 H/E 和 H^3/E^{*2} 比值通常可以提高涂层的耐磨性, 但同时也会导致高的摩擦学上的残余应力, 可能导致涂层的性能和耐久性受到限制, 这些还需要进一步深入研究^[32–34]. 从图 5(b) 可以看出, 在 60 μs 制备下的涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值最大. 硬度和弹性模量的变化主要与薄膜的

sp^3 键含量相关, 60 μs 制备的薄膜的 sp^3 键含量最高, 因此硬度最大; 而 90 μs 制备的薄膜的 sp^2 键含量明显增加, 使得薄膜的硬度较低.

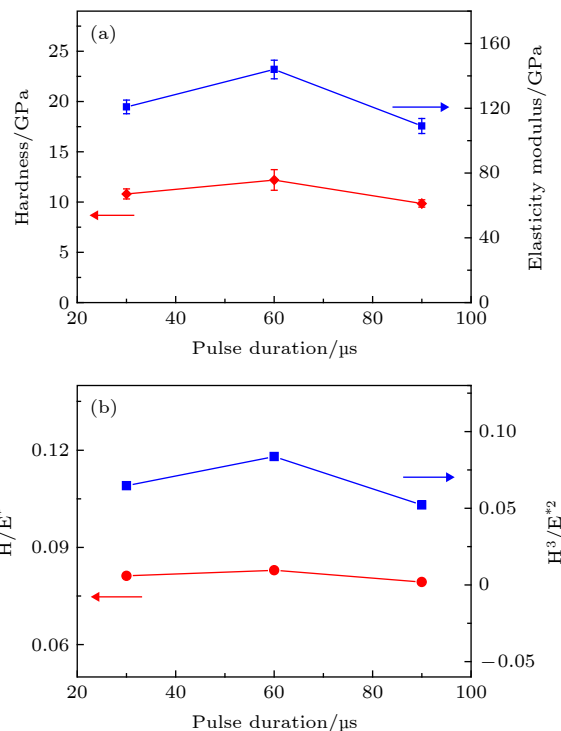


图 5 不同脉冲持续时间制备薄膜的机械性能 (a) 纳米硬度和弹性模量; (b) H/E^* 和 H^3/E^{*2}

Fig. 5. Mechanical properties of the N-DLC films deposited at different pulse durations: (a) Hardness and elasticity modulus; (b) H/E^* and H^3/E^{*2} .

3.4 抗腐蚀和磨蚀性能

图 6 显示了 Hank's 平衡盐混合溶液涂层和不锈钢的动电位极化曲线. 选择极化电阻 (R_p) 和腐蚀电流密度 (i_{corr}) 来评估抗腐蚀能力. 低的腐蚀电

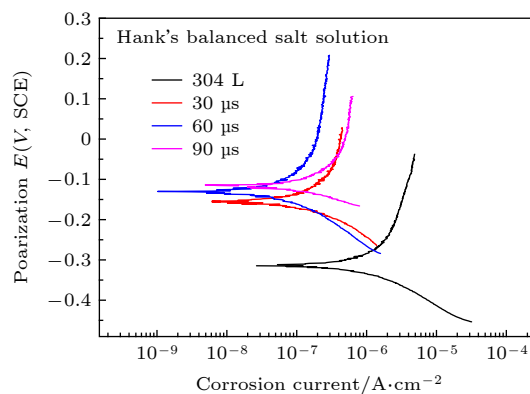


图 6 N-DLC 膜和不锈钢衬底浸入 Hank's 平衡盐混合溶液中的动电位极化曲线

Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of the N-DLC films and substrate immersed in Hank's solution.

表 1 不锈钢衬底和 N-DLC 膜的动电位极化曲线的拟合结果

Table 1. The fitting results of the potentiodynamic polarization curves of the N-DLC films and substrate.

样品	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	b_a/mV	b_c/mV	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	P
304 L	-0.31	1.69×10^{-6}	323.47	117.75	2.21×10^7	—
30 μs	-0.15	9.87×10^{-8}	289.51	119.61	3.72×10^8	0.042
60 μs	-0.13	7.65×10^{-8}	408.84	113.72	5.05×10^8	0.026
90 μs	-0.12	1.55×10^{-7}	298.24	82.91	2.05×10^8	0.079

流密度和高的极化电阻值表示材料具有良好的防腐能力 [35]. 表 1 中列出了腐蚀电压、腐蚀电流密度、极化电阻、阳极或阴极 Tafel 斜率 (b_a 或 b_c) 和腐蚀速率的测量值. 使用 Stern-Geary 方程 [36] 计算 R_p :

$$R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303 \times i_{\text{corr}}(b_a + b_c)} \quad (2)$$

孔隙率对涂层电化学性能有很大影响, 是评估 DLC 膜防腐效果的最重要参数之一. 可使用经验公式 [37] 通过电化学测量估算涂层的总孔隙率:

$$P = (R_{\text{pm}}(\text{substrate})/R_{\text{p}}(\text{coating-substrate})) \times 10^{-|\Delta E_{\text{corr}}/b_a|}, \quad (3)$$

其中, R_{pm} 是衬底的极化电阻, R_p 是涂层的极化电阻, ΔE_{corr} 是涂层和裸露基体的腐蚀电位之间的电位差, 而 b_a 是衬底阳极的 Tafel 斜率.

从动电位极化曲线的拟合结果可以看到 (表 1), 裸露的不锈钢衬底的腐蚀电位大约为 -0.31 V, 腐蚀电流密度为 $1.69 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 极化电阻为 $2.21 \times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}^2$. 相比不锈钢衬底, 涂层展示了更好的电化学性能, 因为涂层的腐蚀电流密度降低接近两个数量级, 因此, 涂层可以提高基体在 Hank's 平衡盐混合溶液的抗腐蚀性能. 不同靶脉冲持续时间制备的含氮类金刚石薄膜的抗腐蚀性能也显示在表 1 中, 随着脉冲持续时间从 30 增加到 90 μs , 各腐蚀电流密度分别为 9.87×10^{-8} , 7.65×10^{-8} 以及 $1.55 \times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 极化电阻分别为 3.72, 5.05, $2.05 \times 10^8 \Omega\cdot\text{cm}^2$. 结果表明, 脉冲持续时间为 60 μs 时, 涂层的耐腐蚀性最好, 包括最低的腐蚀电流密度、最大极化电阻, 且涂层的总孔隙率也是最小的, 其值为 0.026. DLC 膜中的孔隙率水平是影响膜的耐腐蚀性的重要因素. 膜中孔隙的形成与 sp^3 键的含量有关, 因为 sp^3 键可以形成交联结构, 随着氮的引入, N-DLC 膜劣化的交联结构使得膜中孔隙率增加, 从而降低了膜的耐腐蚀性. 因此在脉冲频率为 90 μs 时制备的 N-DLC 薄膜抗

腐蚀性能最低.

现在有多种测量技术可以评估材料的摩擦腐蚀行为. 其中, OCP 被认为是基板和薄膜材料相对于参比电极的电耦合电位. OCP 测量可用于原位追踪电解溶液中 DLC 涂层表面的退化. 图 7(a) 展示了摩擦腐蚀试验的电解池简图. 图 7(b) 显示了摩擦腐蚀测试中的操作顺序. 首先, 为了在测量前建立稳定的 OCP, 所有测试样品在 Hank's 平衡盐混合溶液中浸泡 30 min, 之后分为三个阶段: 第一阶段, 在摩擦腐蚀试验开始之前, 样品在电解池中继续浸泡 10 min, 记录此过程中的 OCP, 在本实验中, 10 min 后所有样品的 OCP 均达到一个稳定值, 此时样品上无加载力, 对磨球和实验样品没有接触. 第二阶段为摩擦磨损阶段, 此时样品在 2 N 的加载力下, 以 1 Hz 的频率进行往复摩擦实验, 时间为 30 min, 在这个过程中记录 OCP 和摩擦系数的变化. 第三阶段是摩擦磨损实验结束后的 10 min, 摩擦磨损结束后, 卸载加载力, 关闭电机, 这是薄膜的自修复过程, 记录此过程的 OCP.

不同脉冲持续时间下 N-DLC 薄膜的 OCP 和摩擦系数随滑行时间的变化以及磨痕的光学图片显示在图 8 中. 从图 8 中可以看到, 脉冲持续时间为 30 μs 时, N-DLC 薄膜的 OCP 在第一阶段达到一个稳定值, 约为 170 mV, 表明薄膜表面达到了稳定的电化学状态. 在第二阶段, 开始摩擦后, OCP 迅速下降, 随后继续缓慢下降, 在这个过程中摩擦系数在 0.08 上下微弱震荡. 当滑行时间为 29 min 时, 摩擦系数下降到 0.06 之后保持稳定, 值得注意的是相应的 OCP 也开始达到稳定值 30 mV. 在第三阶段, 当卸载加载力、关闭电机时, OCP 首先急剧增加, 然后逐渐返回到稳态值. 60 μs 制备的 N-DLC 薄膜与 30 μs 的变化基本相似, 在第一阶段 OCP 达到稳定值 172 mV. 在第二阶段, OCP 随着摩擦开始先快速下降, 随后缓慢下降后很快达到稳定值 39 mV 且摩擦系数达到稳定值 0.05. 在第三阶段 OCP 逐渐返回到稳态值. 脉

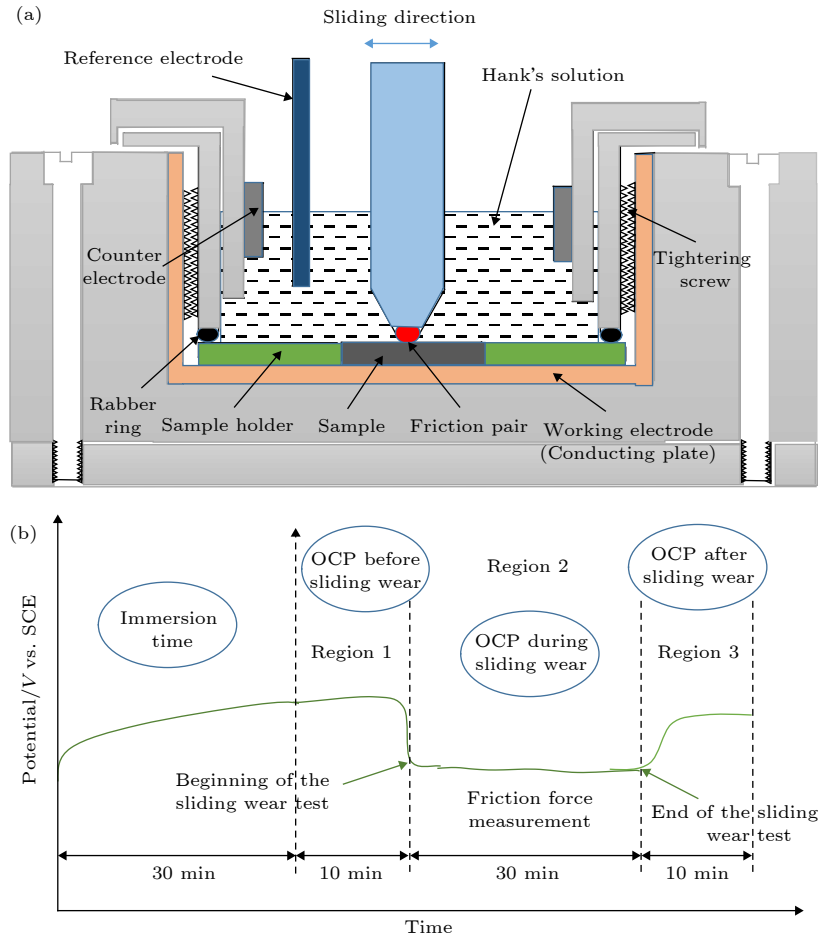


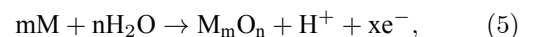
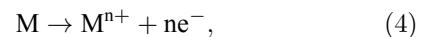
图 7 (a) 摩擦腐蚀试验的电解池结构示意图; (b) 摩擦测试中按 OCP 进程操作顺序

Fig. 7. (a) The structure diagram of electrolytic cells used for tribocorrosion tests; (b) sequence of operations during the tribocorrosion test illustrated by the OCP evolution.

冲持续时间为 $90\ \mu\text{s}$ 时, 第一阶段同前两个阶段一样, 薄膜表面达到了稳定的电化学状态. 而第二阶段, 薄膜在摩擦进行 $20\ \text{min}$ 以后, 摩擦系数突然增加, 随后, 摩擦系数开始剧烈震荡, 同时 OCP 迅速下降, 持续下降直到第二阶段结束. 第三阶段, 关闭电机以后, 电势迅速增加到一个稳定值, 从图 8 可以看出, 其值明显低于第一阶段的稳定 OCP. 其中 $60\ \mu\text{s}$ 下薄膜滑动前稳定的 OCP 和第二阶段摩擦结束时的 OCP 的电位差值最小, 且稳定的 OCP 最大. 而脉冲持续时间为 $90\ \mu\text{s}$ 薄膜的 OCP 差最大. 所有涂层的摩擦系数在 $0.05\text{--}0.08$, 显示了较低的摩擦系数, 这主要与涂层的高 sp^2 键有关.

第二阶段, 在摩擦开始后, 所有样品的 OCP 都有一个突然的下降, 这可能与机械磨损的综合作用、摩擦接触的几何形状从“球面”变到“凹面”有关^[38]. 在此阶段, 摩擦系数与 OCP 的变化是

一致的, 对于 $60\ \mu\text{s}$ 下制备的 N-DLC 薄膜, 摩擦系数在整个摩擦过程中几乎是稳定不变的 (大约 0.05), 其对应的 OCP 也几乎保持不变 ($39\ \text{mV}$). 对于 $90\ \mu\text{s}$ 的 N-DLC 薄膜, 开始摩擦系数保持低的数值 ($0.06\text{--}0.075$), 随后, 摩擦系数突然剧烈增加, 然后一直保持较大的震荡, 暗示薄膜磨损失效. 图 8 也显示了磨痕的光学图片, 从图 8 可以看出, $90\ \mu\text{s}$ 制备的涂层在磨痕位置发生脱落, 摩擦过程中摩擦系数的突然增加和 OCP 的突然下降是由于薄膜的裂纹产生或脱落, 随后在摩擦和腐蚀的共同作用下, 薄膜开始大面积脱落导致的. 结束摩擦后, OCP 的迅速增加则是由于裸露金属的再钝化, 最后表面达到一个稳定状态造成的. 其对应的大的 OCP 差值也是由于薄膜脱落造成的. 裸露基体表面钝化氧化膜是通过以下反应形成的^[39]:



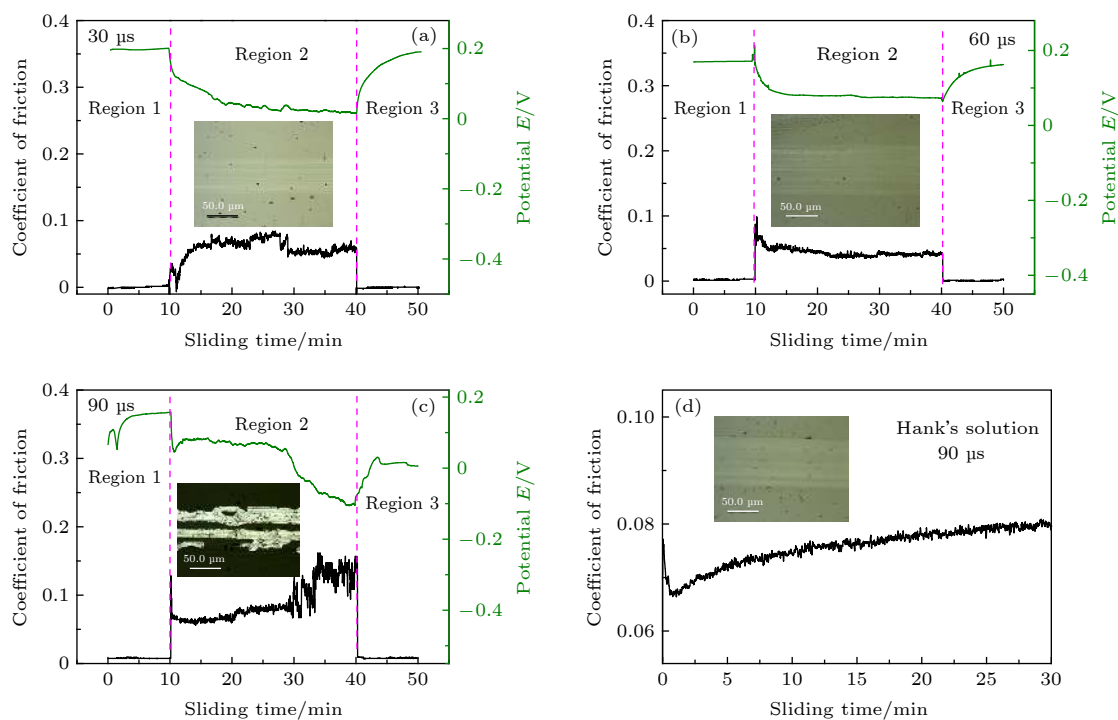


图 8 (a)–(c) 磨蚀实验中 OCP 和摩擦系数随着滑行时间的变化以及磨痕的光学图片; (d) 摩擦实验中 90 μs 制备膜的摩擦系数和磨痕图

Fig. 8. (a)–(c) The changes of OCP and coefficient of friction as a function of sliding times and the inserted optical micrographs of tribocorrosion tracks for coatings; (d) the normal coefficient of friction and micrographs of wear tracks.

其中, M 代表不锈钢基体里面的金属材料, 主要是 Cr 和 Fe.

值得注意的是, 60 μs 薄膜具有最低的摩擦系数 0.05, 结合其最小的 OCP 差和稳定状态最高的 OCP, 可以得出 60 μs 薄膜在所有样品中的抗磨蚀能力最好. 图 8 磨痕图也显示, 30 和 60 μs 磨痕很浅, 磨损量较小, 尤其 60 μs 样品, 几乎没有犁形磨痕产生, 这也与前面的膜机械性能一致. 在摩擦过程, Hank's 溶液也起到了润滑液的作用, 通过带走磨屑减缓磨损^[37].

为了进一步分析 90 μs 制备的涂层在磨痕位置的脱落机理, 使用往复型摩擦磨损机在 Hank's 溶液中进行摩擦实验, 不加三电极, 其他实验条件与磨蚀实验一致. 90 μs 下制备的涂层摩擦系数和磨痕的光学图如图 8(d) 所示, 结果表明, 涂层在经过 30 min 的摩擦实验后, 摩擦系数趋于稳定, 磨痕处薄膜没有出现脱落, 本实验中单独的电化学和摩擦实验中, 涂层均无分层和脱落产生. 因此在磨蚀过程中涂层的失效是由机械磨损和化学腐蚀的共同作用造成的. Manhabosc 等^[14] 发现孔隙率对涂层电化学性能有很大影响, 即使涂层存在低指数的孔隙率, 也可以促进水和侵蚀剂通过涂层的扩

散, 这可能导致涂层局部腐蚀发生起泡和分层现象. Park 等^[9] 证明了孔隙率的降低可以延长水环境中涂层的寿命. Drees 等^[7] 认为在腐蚀环境中涂层的失效是由于负载和腐蚀环境的同时作用而导致基材和涂层之间的粘合性丧失导致的, 并且通过降低孔隙率可以改善涂层的寿命. DLC 膜中的孔隙率允许电解质渗透到衬底, 并且渗透的电解质中的电化学活性物质可能导致涂层局部腐蚀发生起泡从而对衬底产生侵蚀. 由前面的 XPS 和电化学分析可得, 90 μs 制备的薄膜氮含量的增加使可以形成交联结构的 sp^3 键结构较少, 进而引起薄膜中的孔隙率增加. 由于孔隙率较大, 磨蚀过程中在膜中形成孔, Hank's 平衡盐混合溶液渗入孔中并导致电化学腐蚀. 通过连接相邻孔, 孔的生长在摩擦和腐蚀期间形成微裂纹. 然后, 裂纹沿着界面传播, 薄膜与基体无特别过渡层, 最终, 裂纹扩展逐渐通向基底, 导致界面在局部电蚀作用下强度下降. 越来越多的电解质被困在薄膜和基材之间的破坏区域内部, 从而导致涂层与基体的界面结合力下降, 同时涂层可能产生微破裂. 这一结果与 Drees 等^[7,9,14] 的研究一致. 因此, N-DLC 薄膜在溶液中的摩擦滑动过程中出现分层的主要原因是溶液通过孔隙渗

透减弱了涂层与界面的结合力, 同时在机械磨损作用下加速了涂层的脱落. 因此涂层严重的失效是由机械磨损和化学腐蚀的共同作用产生的.

3.5 接触角

为了进一步分析不同脉冲持续时间制备的 N-DLC 的摩擦磨损性能, 测量了涂层在去离子水和 Hank's 溶液中的接触角. 接触角在材料的一些应用中是重要因素, 例如生物材料, 通常无掺杂的类金刚石薄膜的接触角范围大概为 60° 到 80° , 主要受制备工艺和参数的影响^[40], 同时因为与表面能相关, 因此被用来侧面反映表面能的大小. 图 9 显示了去离子水和 Hank's 溶液滴到 N-DLC 薄膜表面后接触角的形貌图, 接触角数值是进行五次测试的平均值. 表面能与接触角的大小是负相关的^[41], 高

的表面能对应小的接触角. 通常越小的接触角表明液体和表面更好的润湿性能, 从而可以提高溶液的润滑影响. 从图 9 可以看出接触角随着脉冲持续时间增加先减小后增大. 靶脉冲持续时间为 $30\ \mu\text{s}$ 时, 制备的薄膜在去离子水中接触角最大, 其值为 75.4° . 而在 Hank's 盐溶液中, 所有样品的接触角都明显减小, 但是随着脉冲持续时间的变化, 接触角大小的变化规律相同. 薄膜均在脉冲持续时间为 $60\ \mu\text{s}$ 时显示了最小的接触角, 在去离子水中和 Hank's 盐溶液中分别为 66.9° 和 48.6° , 这意味着在 $60\ \mu\text{s}$ 下制备的薄膜与其他条件下制备的样品相比有最大的表面能, 因此有更好的润湿性能, 有利于产生低摩擦系数. 接触角结果进一步解释了脉冲持续时间为 $60\ \mu\text{s}$ 时, 产生了低的摩擦系数.

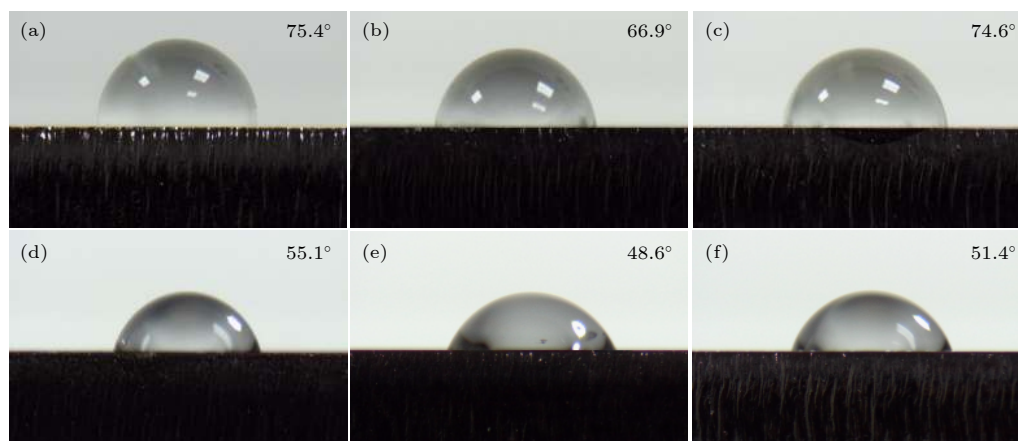


图 9 不同靶脉冲持续时间下制备的 N-DLC 薄膜在去离子水 (a)—(c) 和 Hank's 溶液 (d)—(f) 滴到表面中的接触角形貌 (a), (d) $30\ \mu\text{s}$; (b), (e) $60\ \mu\text{s}$; (c), (f) $90\ \mu\text{s}$

Fig. 9. The contact angle of films: the morphologies of deionized water (a)—(c) and Hank's solution (d)—(f) droplets on the surfaces: (a), (d) $30\ \mu\text{s}$; (b), (e) $60\ \mu\text{s}$; (c), (f) $90\ \mu\text{s}$.

4 结 论

本文使用 HiPIMS 技术沉积奥氏体不锈钢, 并在 (100) 单晶硅片上以 Ar 和 N_2 气为前驱气体成功制备了掺氮类金刚石薄膜. 分析测试了不同靶脉冲持续时间制备的 N-DLC 的形貌、结构、硬度和抗腐蚀性能. 同时也测试了沉积膜在 Hank's 平衡盐溶液中的摩擦腐蚀行为. 主要有以下结论:

1) 随着脉冲持续时间从 $30\ \mu\text{s}$ 增加到 $90\ \mu\text{s}$, N-DLC 薄膜的 sp^3 键含量先增加后稳定再增加. 靶脉冲持续时间为 $60\ \mu\text{s}$ 时薄膜的 sp^3 C—C 键所

占的百分比在所有膜中最大, 约为 34%, 而 C—N 键百分比与其他两个膜相比是最小的, 约为 11.5%. 且此时薄膜表面致密光滑, RMS 为 $0.63\ \text{nm}$.

2) 涂层的动电位极化结果显示, 随着脉冲持续时间从 $30\ \mu\text{s}$ 增加到 $90\ \mu\text{s}$, 涂层的抗腐蚀性能先增加后降低, 其中 $60\ \mu\text{s}$ 制备的 N-DLC 涂层抗腐蚀性能最好, 最大腐蚀电流密度为 $7.65 \times 10^{-8}\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且此时涂层的孔隙率最低为 0.026.

3) 在磨蚀过程中, 摩擦系数与 OCP 的变化是一致的, 稳定的摩擦系数对应着稳定的 OCP. 在 Hank's 平衡盐溶液中脉冲持续时间为 $60\ \mu\text{s}$ 的 N-DLC 涂层, 因为其薄膜结构致密, 表面平整光滑,

孔隙率低且在 Hank's 溶液中接触角小等综合作用下显示出了最好的摩擦腐蚀性能, 平均摩擦系数为 0.05, 稳定的 OCP 为 39 mV. 其中 Hank's 溶液也起到了润滑液的作用.

4) 脉冲持续时间为 90 μ s 时, 在磨蚀过程中磨痕处薄膜出现脱落. 主要原因是 N 含量的增加使得可以形成交联结构的 sp^3 键含量明显下降, 薄膜孔隙率增加, 抗腐蚀性下降. 孔隙在磨蚀中可以形成孔, 加强电化学腐蚀使得涂层界面结合减弱. 涂层严重失效是在机械磨损和化学腐蚀的共同作用下产生的, 孔隙减弱了界面的结合强度, 在磨损作用下涂层加速脱落、失效.

参考文献

- [1] Tyagi A, Walia R S, Murtaza Q, Pandey S M, Bajaj B 2019 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **78** 107
- [2] Corona-Gomez J, Shiri S, Mohammadtaheri M, Yang Q 2017 *Surf. Coat. Technol.* **332** 120
- [3] Son M J, Zhang T F, Jo Y J, Kim K H 2017 *Surf. Coat. Technol.* **329** 77
- [4] Wang C, Yang S, Zhang J 2008 *J. Non. Cryst. Solids* **354** 1608
- [5] Muhl S, Mendez J M 1999 *Diam. Relat. Mater.* **8** 1809
- [6] Zheng C L, Cui F Z, Meng B, Ge J, Liu D P, Lee I S 2005 *Surf. Coat. Technol.* **193** 361
- [7] Dress D, Celis J P, Dekempeneer E, Meneve J 1996 *Surf. Coat. Technol.* **85-86** 575
- [8] Ronkainen H, Varjus S, Holmberg K 1998 *Wear* **222** 120
- [9] Park S J, Lee K R, Ahn S H, Kim J G 2008 *Diam. Relat. Mater.* **17** 247
- [10] Ohana T, Nakamura T, Suzuki M, Tanaka A, Koga Y 2004 *Diam. Relat. Mater.* **13** 1500
- [11] Lü Y, Li J, Liu X, Li H, Zhou H, Chen J 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 3864
- [12] Cheng H C, Chiou S Y, Liu C M, Lin M H, Chen C C, Ou K L 2009 *J. Alloy. Compd.* **477** 931
- [13] Kim D H, Kim H E, Lee K R, Whang C N, Lee I S 2002 *Mater. Sci. Eng. C* **22** 9
- [14] Manhabosco T M, Müller I L 2009 *Tribol. Lett.* **33** 193
- [15] Azzi M, Paquette M, Szpunar J A, Klemberg-Sapieha J E, Martinu L 2009 *Wear* **267** 860
- [16] Sharifahmadian O, Mahboubi F 2019 *Ceram. Int.* **45** 16424
- [17] Guerino M, Massi M, Maciel H S 2003 *Microelectron. J.* **34** 639
- [18] Bootkul D, Supsermpol B, Saenphinit N, Aramwit C, Intarasiri S 2014 *Appl. Surf. Sci.* **310** 284
- [19] Ricard A, Nouvellon C, Konstantinidis S, Dauchot J, Wautelet M, Hecq M 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1488
- [20] Christou C, Barber Z H 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2897
- [21] Kouznetsov V, Macak K, Schneider J M, Helmersson U, Petrov I 1999 *Surf. Coat. Technol.* **122** 290
- [22] Sarakinos K, Alami J, Konstantinidis S 2010 *Surf. Coat. Technol.* **204** 1661
- [23] Alami J, Sarakinos K, Uslu F, Wuttig M 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 015304
- [24] Wu Z R, Zhang M, Cui F Z 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5710
- [25] Bouchetfabre B, Lazar G, Ballutaud D, Godet C, Zellama K 2008 *Diam. Relat. Mater.* **17** 700
- [26] Ujvári T, Szikora B, Tóth A, Mohai M, Bertóti I 2002 *Diam. Relat. Mater.* **11** 1200
- [27] Gago R, Jiménez I, Cáceres D, Agulló-Rueda F, Sajavara T, Albella J M, Climent-Font A, Vergara I, Räisänen J, Rañhala E 2001 *Chem. Mater.* **13** 129
- [28] Ferrari A, Rodil S, Robertson J 2003 *Phys. Rev. B* **67** 155306
- [29] Wei S, Shao T, Peng D 2010 *Diam. Relat. Mater.* **19** 648
- [30] Niu L F, Zhang S J, Li D J, Zhang J K, Yang S G, Tian Z, Huang Z G, Zhang H L J 2001 *Adhes. Sci. Technol.* **15** 1121
- [31] Matthews A, Franklin S, Holmberg K 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 5463
- [32] Philippon D, Godinho V, Nagy P M, Delplancke-Ogletree M P, Fernández A 2011 *Wear* **270** 541
- [33] Beake B D, Vishnyakov V M, Valizadeh R, Colligon J S 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 1392
- [34] Ou Y X, Chen H, Li Z Y, Lin J, Lei M K 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 5166
- [35] Martini E M A, Muller I L 2000 *Corros. Sci.* **42** 443
- [36] Parfenov E V, Yerokhin A L, Matthews A 2007 *Thin Solid Films* **516** 428
- [37] Matthes B, Broszeit E, Aromaa J, Ronkainen H, Hannula SP, Leyland A, Matthews A 1991 *Surf. Coat. Technol.* **49** 489
- [38] Pu J, Wang J, He D, Wan S 2016 *Surf. Interface Anal.* **48** 360
- [39] Stansbury E E, Buchanan R A 1981 *ASM International (USA: Materials Park, OH)* p55
- [40] Písařík P, Mikšovský J, Remsa J, Zemek J, Tolde Z, Jelínek M 2018 *Appl. Phys. A* **124** 85
- [41] Wang Y, Wang L, Wang S C, Zhang G, Wood R J K, Xue Q 2010 *Tribol. Lett.* **40** 301

SPECIAL TOPIC — Carrying ion beam technology

Tribocorrosion performance of Nitrogen-doped diamond like carbon coating by high power impulse magnetron sputtering technique*

Shen Yong-Qing¹⁾²⁾ Zhang Zhi-Qiang¹⁾²⁾ Liao Bin¹⁾²⁾ Wu Xian-Ying¹⁾²⁾Zhang Xu^{1)2)†} Hua Qing-Song¹⁾²⁾ Bao Man-Yu³⁾

1) (*Key Laboratory of Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

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

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

(Received 6 January 2020; revised manuscript received 14 February 2020)

Abstract

Nitrogen-doped diamond like carbon film is promising in biological applications, studying the synergistic tribocorrosion performance is indispensable. In this paper, Nitrogen-doped diamond like carbon films were deposited on AISI 304L austenitic stainless steels and Si substrate by using the high power impulse magnetron sputtering technique using Ar and N₂ as precursors at room temperature. The effect of target pulse duration on the structure, mechanical properties, corrosion resistance and tribocorrosion properties in Hank's equilibrium salt solution and the corresponding mechanism were studied. The results of scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and nano-hardness test showed that the nitrogen-doped diamond like carbon coatings prepared at a target pulse duration of 60 μs showed the sp³ bonding content of 33.9% with the hardness of 12.4 GPa and the root mean square roughness of 0.63 nm. With the increase in pulse duration to 90 μs, the sp² bonding increased, meanwhile the surface roughness increased. The results of potentiodynamic polarization indicated that the Nitrogen-doped diamond like carbon coating prepared at 60 μs had best corrosion resistance with the corrosion current density of 7.65×10^{-8} A·cm⁻². The effect of the target pulse duration on tribocorrosion behaviour of the Nitrogen-doped diamond like carbon coating was investigated in Hank's solution by a reciprocating tribometer equipped with a three-electrode electrochemical cell. The coatings at 60 μs exhibited excellent tribocorrosion properties with high open circuit potential of 39 mV, low COF of 0.05 without pitting corrosion due to high corrosion resistance, low contact angle and dense microstructure. The results indicated that corrosion can be accelerated by friction, but it also affects the mechanical properties of the Nitrogen-doped diamond like carbon coatings. The increase in pulse duration to 90 μs, leading to the reduction of sp³ bonds which can form a cross-linking structure. The degraded cross-linking structure decreased the corrosion resistance of the coating via the increased porosity in the coating, which weakened the interfacial strength of the coating, and ultimately led to failure of the coating under the action of wear.

Keywords: high power impulse magnetron sputtering, Nitrogen-doped diamond like carbon coating, tribocorrosion behavior, corrosion

PACS: 81.05.-t, 52.77.-j, 68.35.bd

DOI: 10.7498/aps.69.20200021

* Project supported by the Guangdong Province Key Area R&D Program, China (Grant No. 2019B090909002), the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2017-VII-0012-0108), and the Program of Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1865206).

† Corresponding author. E-mail: zhangxu@bnu.edu.cn

磁过滤阴极真空弧技术制备厚且韧TiN涂层

张志强 廖斌 欧伊翔 张丰收 张旭 沈永青 陈淑年 华青松 何光宇 欧阳晓平

Thick yet tough TiN coatings deposited by filter cathode vacuum arc technology

Zhang Zhi-Qiang Liao Bin Ou Yi-Xiang Zhang Feng-Shou Zhang Xu Shen Yong-Qing Chen Shu-Nian Hua Qing-Song He Guang-Yu Ouyang Xiao-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 108103 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200036

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200036>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于磁过滤技术TiAlCN/TiAlN/TiAl复合体系腐蚀及摩擦学性能

Corrosion and Tribological Properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl composite system deposited by magnetic filter cathode vacuum arc technique

物理学报. 2020, 69(10): 107202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200012>

氧分压对Ni/HfO_x/TiN阻变存储单元阻变特性的影响

Influences of different oxygen partial pressures on switching properties of Ni/HfO_x/TiN resistive switching devices

物理学报. 2018, 67(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172194>

厚原子蒸气介质中原子选择性光电离的理论研究

Numerical research of selectively photoionization in thick atom vapor medium

物理学报. 2018, 67(8): 083202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172340>

真空沟道结构GaAs光电阴极电子发射特性

The electron emission characteristics of GaAs photocathode with vacuum-channel structure

物理学报. 2020, 69(10): 108501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191893>

keV能量电子致Al、Ti、Zr、W、Au元素厚靶特征X射线产额与截面的研究

Studies on characteristic X-ray yields and cross sections of thick targets of Al, Ti, Zr, W and Au induced by keV electron impact

物理学报. 优先发表 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200264>

专题：载能离子束技术

磁过滤阴极真空弧技术制备厚且韧 TiN 涂层*

张志强¹⁾²⁾ 廖斌^{1)2)†} 欧伊翔²⁾ 张丰收¹⁾²⁾ 张旭¹⁾²⁾ 沈永青¹⁾²⁾
陈淑年¹⁾²⁾ 华青松¹⁾²⁾ 何光宇³⁾ 欧阳晓平¹⁾

1) (北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875)

2) (北京市辐射中心, 北京 100875)

3) (空军工程大学, 等离子体动力学重点实验室, 西安 710038)

(2020 年 1 月 6 日收到; 2020 年 4 月 18 日收到修改稿)

极端服役条件的出现对涡轮喷气发动机压气机叶片防护涂层提出了越来越高的性能要求, 具备厚且韧, 同时满足结合力高且耐磨性好的硬质涂层是未来极端服役环境下的潜在涂层. 本文利用磁过滤阴极真空弧技术在 304L 不锈钢基底上成功地沉积了厚且韧的 TiN 硬质涂层, 并利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪等对涂层的形貌、结构和性能进行了研究. 实验结果表明: 沉积过程中, 对 TiN 涂层进行周期性地高能离子轰击处理, 能够实现 TiN 大晶粒抑制, 降低涂层内应力, 使 TiN 涂层实现连续生长, 涂层的厚度可达到 50 μm , 沉积速率接近 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$; 同时控制 N_2 气流量不变生成稳定的非化学计量 TiN_x , 使 TiN 涂层具有一定的韧性. 制备的 TiN 涂层属于超硬涂层, 硬度和弹性模量最高分别可达到 38.24 和 386.53 GPa; TiN 涂层的结合力良好, 压痕无剥落形貌和径向裂纹, 涂层的韧性优良; TiN 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值最高可达到 0.0989 和 0.3742; 厚且韧的 TiN 硬质涂层表现出优良的耐磨性, 摩擦系数最低为 0.26.

关键词: 压气机叶片, 厚且韧 TiN 涂层, 离子轰击, 耐磨

PACS: 81.05.-t, 52.77.-j, 68.35.bd, 68.35.Rh

DOI: 10.7498/aps.69.20200036

1 引言

TiN 涂层具有高硬度、高耐磨性和高耐腐蚀性的特点, 被广泛地应用于机械切削、化工医疗和航空航海等领域^[1-3]. 尤其是在涡轮喷气发动机压气机叶片表面防护材料领域, TiN 涂层由于制备工艺成熟, 参数调控简单, 易于在异形工件上沉积且涂层的均匀一致性良好而得到广泛应用. 在涡轮喷气发动机压气机转子叶片表面涂覆 TiN 涂层, 能够提高叶片的抗摩擦磨损及腐蚀性能, 极大地延长涡轮叶片的使用寿命^[4,5]. 但随着对发动机使用要求的不断提高, 涡轮叶片的服役环境日趋复杂恶劣,

如温度越来越高、载荷越来越大、涡轮叶片上涂覆的涂层极易与基体分离从而导致失效^[6]. 失效的主要原因是涂层承载力较低, 且在涂层与基底结合处易出现损伤、裂纹等缺陷, 涂层内应力较大在外加载荷作用下易发生脆性失效^[7-10]. 有研究表明, 厚涂层的承载力较高、耐磨性较强, 能够有效阻止膜层被磨穿, 而且膜层越厚, 承载力越高^[11-13]. 此外, 断裂韧性是影响涂层工程应用的重要性能之一, 增强涂层的断裂韧性能够提高涂层的耐磨性, 使涂层避免脆性失效^[14,15].

目前, 制备氮化物涂层的主要方法有磁控溅射^[16]、多弧离子镀^[17]、磁过滤阴极弧等离子体沉积^[18]和化学气相沉积^[19]等. 物理气相沉积 (PVD) 制备

* 广东省重点领域研发计划 (批准号: 2019 B090909002)、国家科技重大专项 (批准号: 2017-VII-0012-0107) 和国防科技重点实验室基金 (批准号: 614220207011802) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liaobingz@126.com

的大多数薄膜与基体的化学键不匹配且界面处的自由能较高, 导致薄膜内应力较高, 限制了薄膜的生长, 薄膜厚度普遍低于 $20\text{ }\mu\text{m}$ ^[20–22]. 化学气相沉积 (CVD) 制备涂层的速率较低, 且制得的涂层同样存在内应力较高的问题^[23,24]. Tushar Banerjee 利用脉冲磁控溅射制备了硬度为 23 GPa 的 WS_x 掺杂 TiN 涂层, 但涂层的内应力高韧性差, 在摩擦实验中可以观察到硬且脆的 WS_x 掺杂 TiN 碎片. Ou 等结合深振荡磁控溅射和脉冲直流磁控溅射的特点成功制备了硬且韧的 $\text{CrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合涂层, 但涂层厚度仅 $7.4\text{ }\mu\text{m}$, 限制了涂层的工程应用范围^[25].

因此, 合理设计并开发一种制备厚且韧涂层的工艺方法对氮化物涂层的基础研究, 尤其是工程应用具有重大指导意义. 磁过滤阴极弧等离子体沉积是一种基于真空弧技术的薄膜制备方法, 具有电离率高、沉积速率快、靶材易更换等优点^[26,27]. 磁过滤弯管能够有效地过滤等离子体中的中性粒子和大颗粒, 使制备的薄膜附着力高, 不易从基底脱落, 避免了薄膜失效^[28,29]. 磁过滤阴极弧等离子体沉积最大的特点是通过调控阴极靶的成分、基底温度、真空腔压强、气体流量速率和基底偏压等实现对薄膜生长的控制, 进而提高薄膜的质量. 磁过滤阴极弧是制备厚且韧涂层的潜在方法之一, 但目前有关磁过滤阴极弧等离子体沉积技术制备厚且韧 TiN 涂层的报道较少, 且缺乏稳定可重复的制备厚度超过 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的 TiN 涂层的工艺方法.

磁过滤阴极弧等离子体沉积技术制备厚且韧 TiN 涂层的关键在于, 在涂层长厚的过程中, 降低涂层内应力, 阻止柱状晶长大. 在沉积过程中通过高能离子周期性地轰击长大的柱状晶, 打碎大晶粒且降低内应力, 同时控制 N_2 气流量速率不变, 生成稳定的韧性性能较好的非化学计量相 TiN_x , 从而实现涂层的持续生长和增韧. 基于此, 本文利用磁过滤阴极弧等离子体技术在 304 L 不锈钢基底上连续沉积了 TiN 涂层 (厚度可达 $50\text{ }\mu\text{m}$), 并对厚 TiN 涂层的力学性能、摩擦学性能进行了表征.

2 实验

2.1 试样制备

图 1 为磁过滤阴极弧等离子体沉积设备示意图. 磁过滤阴极弧等离子体设备主要由不锈钢真空

室、样品台、缠绕铜线圈的磁过滤弯管、阳极筒和阴极靶组成. 机械泵与分子泵组成的抽真空系统可把不锈钢真空室气压抽至 10^{-3} Pa 量级. 样品台可被程序设置绕竖直轴公转和绕水平轴自转. 阴极靶在场致效应作用下离化成等离子体.

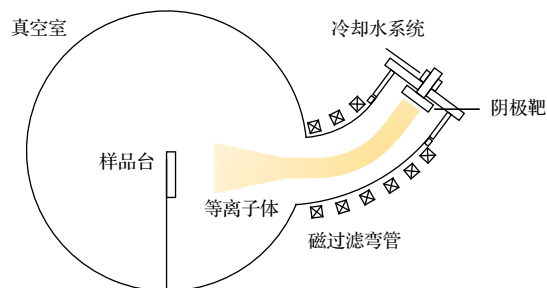


图 1 磁过滤阴极弧等离子体沉积设备示意图
Fig. 1. The schematic diagram of FCVAD system.

选用尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的 304L 不锈钢作为基片. 不锈钢基片在放入真空室前, 用丙酮浸泡 3 min 后, 放入无水乙醇中超声清洗 5 min . 清洗后的 304L 不锈钢基片安装在样品台中心位置, 距磁过滤弯管末端 150 mm . 阴极靶材选用 99.99% 纯度的 Ti 金属靶, 靶直径为 100 mm . 利用机械泵与分子泵进行抽真空, 当真空室气压为 $4 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 时, 对基片表面进行溅射清洗, 分别设置基片偏压为 -600 , -400 和 -200 V , 不同偏压下的溅射清洗时间设置为 2 min . 溅射清洗结束后, 保持偏压 -200 V , 设置弧电流为 90 mA , 在基片表面沉积一层纯金属 Ti, 作为过渡层, 其厚度不超过总膜厚的 10%.

图 2 为制备超厚 TiN 涂层的工艺示意图. 基底表面沉积 Ti 过渡层后, 以 15 sccm ($1\text{ sccm} = 1\text{ ml/min}$) 的流量通入 N_2 , N_2 分子被 Ti 等离子体离化, 与 Ti 等离子体在基片上共同形成 TiN 涂层. 通入 N_2 后的真空室气压为 $1.1 \times 10^{-2}\text{ Pa}$. TiN 涂层沉积过程中, 每隔 1 h 对 TiN 涂层进行一次高能 Ti 等离子体轰击处理, 偏压调节为 -800 V (Ti 等离子体能量为 1.6 keV), 轰击时间 2 min . 沉积时间分别为 125 , 150 , 190 , 210 和 270 min , 制备得到不同厚度的 TiN 涂层. 为方便讨论实验结果, 不同沉积时间制备的涂层样品分别命名为 TiN-125, TiN-150, TiN-190, TiN-210 和 TiN-270. TiN-125, TiN-150, TiN-190, TiN-210 和 TiN-270 涂层制备期间高能 Ti 等离子体轰击次数分别为 2 , 2 , 3 , 3 , 4 .



图2 厚 TiN 涂层的制备工艺示意图

Fig. 2. Schematic diagram of preparation process of thick TiN coating.

2.2 表征与分析

采用安东帕公司生产的 Tosca™ 400 原子力显微镜 (AFM) 观察涂层的表面形貌; 采用 PANalytica 公司生产的 X'PertPro MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 检测涂层物相结构, X 射线激发源为 Cu 的 $K\alpha$, 扫描速度设置为 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围设置为 $30^\circ\text{--}90^\circ$; 使用 XRD 半宽峰数据经谢乐公式计算得到晶粒尺寸 $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$, K 为常数, 其值与 β 的定义有关, β 为半宽高时, K 值为 0.89; λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角; 采用 Thermo Fisher 公司生产的 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析涂层的组成; 采用 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的截面形貌; 采用 Talydurf 50 轮廓仪测量涂层的厚度, 随机选取 5 个位置, 取平均值; 采用 MML NenoTest P3 纳米压痕仪测量涂层的硬度 (H) 和弹性模量 (E), 压痕深度不超过涂层厚度的 10%, 随机选取 6 个点, 取平均值; H/E^* 和 H^3/E^{*2} 被用来定性地评估涂层的韧性, H 为涂层纳米硬度, E^* 为约化模量, $E^* = E/(1-\nu^2)$, ν 为涂层材料的泊松比; 采用 HR-150A (HRA) 洛氏压痕仪检测涂层的结合力, 压头加载载荷为 150 kg. 采用 Talydurf 50 轮廓仪测量基底和涂层表面的曲率半径, 并利用 Stony 公式计算涂层的内应力; 采用 RTEC 公司生产的 MFT-5000 摩擦磨损仪的往复模式测量涂层的摩擦力及摩擦系数, 加载力为 5 N, 往复频率为 5 Hz, 往复长度为 5 mm; 摩擦副是直径为 6.5 mm 的 SiN 小球, 实验测试时间为 30 min.

3 结果与讨论

3.1 涂层沉积速率

图 3 为不同沉积时间下的 TiN 涂层的厚度.

沉积时间为 125, 150, 190, 210 和 270 min 的 TiN 涂层的厚度分别为 25, 30, 35, 45 和 50 μm . TiN-125 涂层和 TiN-150 涂层的沉积速率均为 $0.2\mu\text{m}/\text{min}$. TiN-190 涂层、TiN-210 和 TiN-270 涂层的沉积速率分别为 0.194, 0.187 和 $0.185\mu\text{m}/\text{min}$. TiN 涂层的沉积速率随涂层的厚度增加呈减小趋势. 这是因为随着沉积时间的增加, 沉积在基片上的 TiN 涂层越来越厚, 基片的绝缘性增强, 基片表面正电荷聚集导致到达样品表面的离子能量和数量减少, 使沉积速率降低. 此外, 值得注意的是厚度为 TiN-270 的涂层的沉积速率最小, 但与 TiN-125 的涂层的最高沉积速率相比, 仅降低了 7.5%, 表明在 TiN 沉积过程中, 周期性地对涂层进行高能离子轰击处理, 对涂层的沉积速率影响较小.

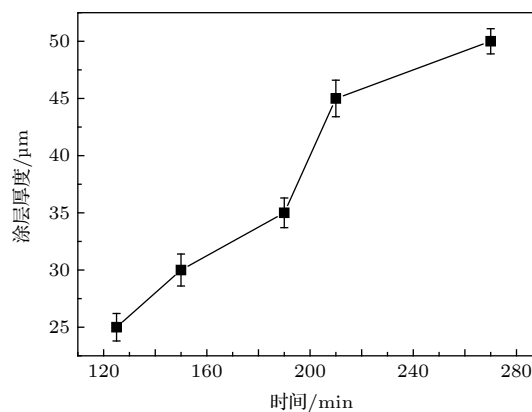


图3 TiN 涂层厚度随沉积时间的变化

Fig. 3. The evolution of thickness of TiN coatings with deposition time.

3.2 形貌结构分析

采用 X Pert PRO MPD 衍射仪对涂层做 XRD 扫描分析. 图 4 为所有 TiN 涂层的 XRD 图谱及不同沉积时间下样品的晶粒尺寸. 晶粒尺寸根据谢勒公式计算得到, 半峰宽通过对 (111) 峰进行高斯拟合后获得. 所有的涂层表现出典型的面心立方结构, 涂层由 TiN 相和非化学计量 $\text{TiN}_{0.9}$ 相组成, 涂层的应变能较低导致 TiN 相沿 (111) 密排面择优取向生长^[30]. 非化学计量比 TiN_x ($x < 1$) 与 TiN 相比, 应变能小、韧性强且抗冲蚀性能优良^[31,32], $\text{TiN}_{0.9}$ 相的存在使制备的 TiN 硬质涂层具有一定的韧性. 随着沉积时间的增加, (111) 衍射峰的强度逐渐升高, 半峰宽数值呈递减变化, 涂层的晶粒从 16.57 nm 逐渐增大到 27.66 nm, 这与 Hu 等^[33]

报道的一致, 涂层厚度增加, 晶粒粗化效应明显, 涂层越厚, 表面晶粒尺寸越大. 此外, 可以观察到样品的 TiN(111) 峰位向高衍射角偏移, 这与涂层的残余应力随涂层增厚而逐渐减小有关.

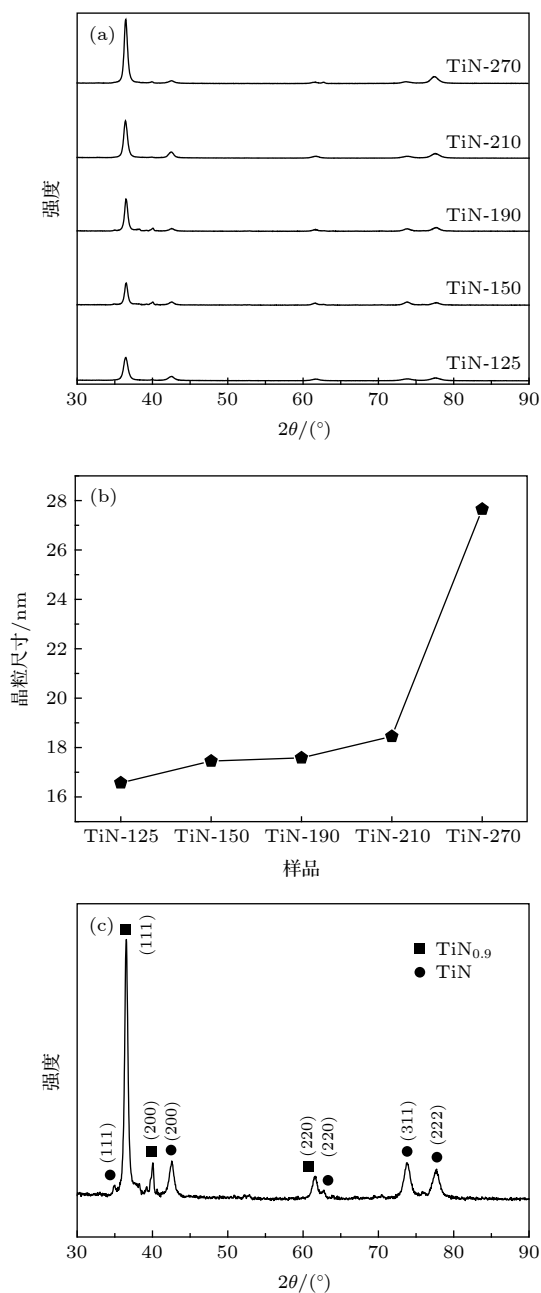


图4 (a) 不同沉积时间的 TiN 涂层的 XRD 谱图; (b) 不同沉积时间的 TiN 涂层的晶粒尺寸; (c) TiN-125 涂层的 XRD 谱图

Fig. 4. (a) XRD patterns of all of the TiN coatings with different deposition time; (b) the grain size of all of the TiN coatings with different deposition time; (c) XRD patterns of TiN-125 coating.

由 XRD 结果可知, 在制备 TiN-125, TiN-150, TiN-190, TiN-210 和 TiN-270 涂层过程中, 高能

离子轰击对涂层的物相组成及结构影响较小, 各涂层的物相组成基本相同, 选择 TiN-125 涂层进行 XPS 分析. TiN-125 涂层的 XPS 图谱如图 5 所示, N 1s 谱峰的结合能在 395—400 eV 之间, 经泰勒解谱后分别在 396.9 和 398.67 eV 附近出现两个分峰, 位于 396.9 eV 处的 N 峰对应 TiN 中的 N 原子 [34], 398.67 eV 处的 N 峰对应 TiN_{0.9} 中的 N 原子 [35], Ti 和 N 等离子体形成 TiN 的同时, 也生成了韧性较好的 TiN_{0.9}, 这与 XRD 分析的结果一致. 磁过滤阴极弧制备的厚 TiN 涂层由于存在非化学计量 TiN_{0.9}, 使 TiN 涂层具有高硬度的同时提高了涂层韧性.

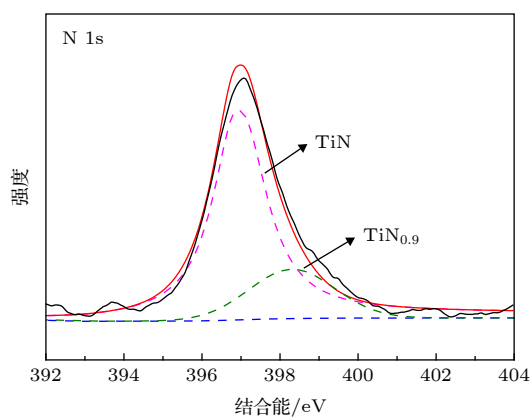


图5 TiN-125 涂层 N 1s 的 XPS 谱图

Fig. 5. XPS spectra of N 1s of TiN-125 coating.

用原子力显微镜观察涂层的表面形貌. 不同沉积时间的 TiN 涂层的表面形貌及粗糙度如图 6 所示, 测试的区域为 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. TiN-210 和 TiN-270 涂层的粗糙度相同, 为 10.5 nm. TiN-125, TiN-150 和 TiN-190 涂层粗糙度均小于 10 nm, 分别为 6.37, 6.68 和 9.64 nm. 涂层的沉积时间越长, 粗糙度越大. 沉积时间超过 150 min 后, 涂层的沉积速率略微降低, 涂层表面的颗粒团聚现象增多, 大颗粒越来越多. 随着 TiN 涂层厚度增加, 涂层表面的晶粒粗化效应明显, 大尺寸晶粒增多, 且更易成为涂层生长核心, 沿柱状晶方向持续长大形成大颗粒, 增大涂层表面粗糙度. 对于厚度超过 $35\ \mu\text{m}$ 的厚涂层, 高能离子轰击打碎大晶粒的作用减弱, 造成 TiN-210 和 TiN-270 涂层的粗糙度趋于相同.

TiN 涂层的截面 SEM 扫描图如图 7 所示. 在基底与 TiN 涂层之间存在 Ti 过渡层, 其厚度分别为 $5\ \mu\text{m}$ (TiN-125), $12\ \mu\text{m}$ (TiN-150), $12\ \mu\text{m}$

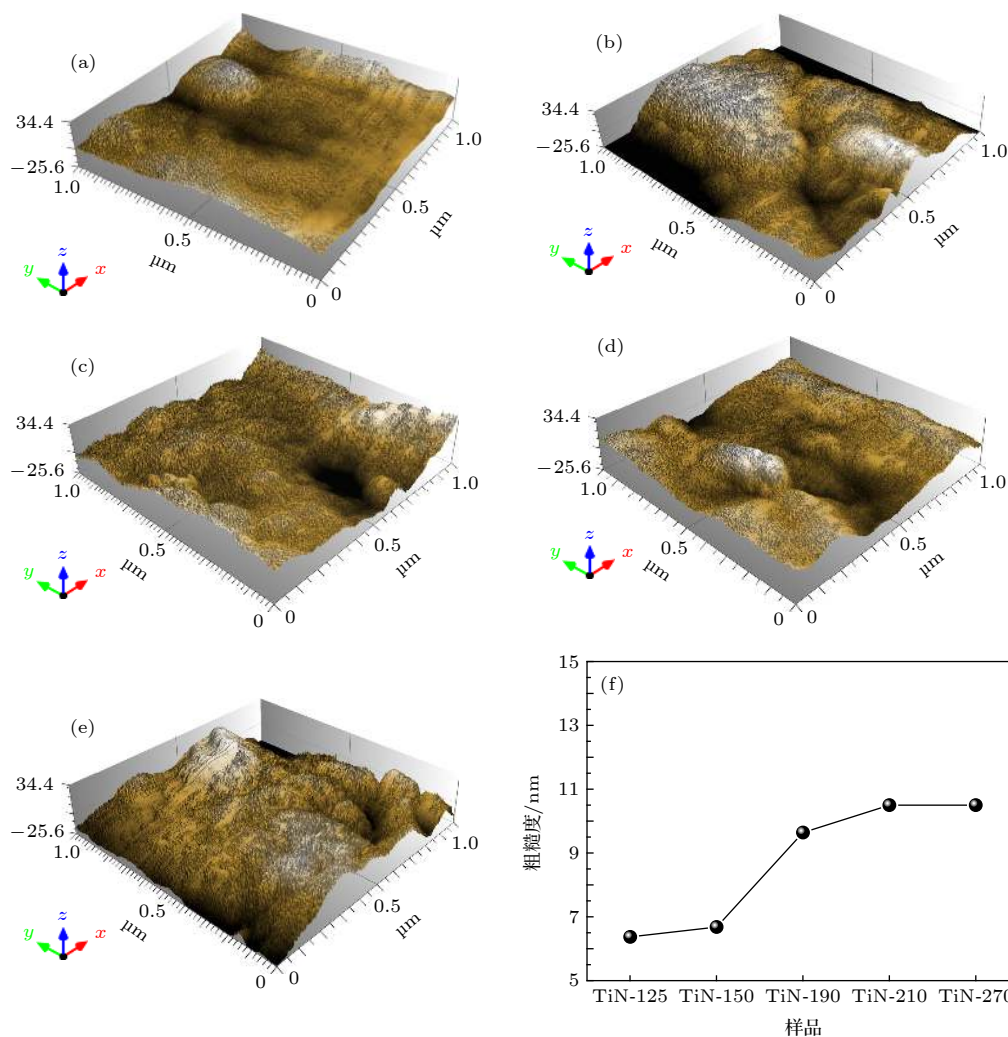


图6 不同沉积时间下的TiN涂层的AFM图及表面粗糙度 (a) 125 min; (b) 150 min; (c) 190 min; (d) 210 min; (e) 270 min; (f) 不同TiN涂层的表面粗糙度

Fig. 6. The AFM and roughness of all of the TiN coatings with different deposition time: (a) 125 min; (b) 150 min; (c) 190 min; (d) 210 min; (e) 270 min; (f) roughness of all of the TiN coatings.

(TiN-190), 10 μm (TiN-210) 和 11 μm (TiN-270). 除 TiN-190 涂层外, TiN-125, TiN-150, TiN-210 和 TiN-270 涂层的 Ti 过渡层与基底有明显的分界, 表明 TiN-190 涂层的结合力可能高于其他涂层. 此外, 可以观察到所有的 TiN 涂层的微结构是致密连续的, 表明制备的超厚 TiN 涂层的硬度较大, 且能承载较高的载荷.

3.3 涂层力学性能分析

TiN 涂层的硬度 H 和弹性模量 E 如图 8 所示. TiN 涂层的微结构连续致密, 表现出高硬度力学性能. 制备的厚 TiN 样品的硬度均超过 26 GPa, 属于超硬涂层. TiN-125 涂层的硬度和弹性模量最高, 分别达到 38.24 和 386.53 GPa. 随着沉积时间

的增加, TiN 涂层不断长大, 涂层的硬度和弹性模量均表现出下降的趋势, 涂层越厚, 硬度越低, 弹性模量越小. TiN 涂层的硬度和弹性模量分别从 38.24 和 386.53 GPa 先缓慢地下降到 35.74 和 370.20 GPa 附近后又快速地下降到 27.63 和 316.37 GPa. 由图 4(b) 可知, TiN 涂层在长大的过程中晶粒尺寸逐渐长大并粗化, 导致了涂层的硬度和弹性模量降低. 这与文献报道的一致, 晶粒粗化与涂层生长时间遵循经典的 Hall-Petch 关系 [33,36].

近些年来, H/E^* 和 H^3/E^{*2} 逐渐被用来定性地评估硬质涂层的韧性 [37,38], 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值与涂层的弹性应变和抗塑性变形有关 [39,40]. 硬度越高, H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值越大, 涂层的摩擦系数越小, 耐磨性越好 [28]. 高 H/E^* 比值表

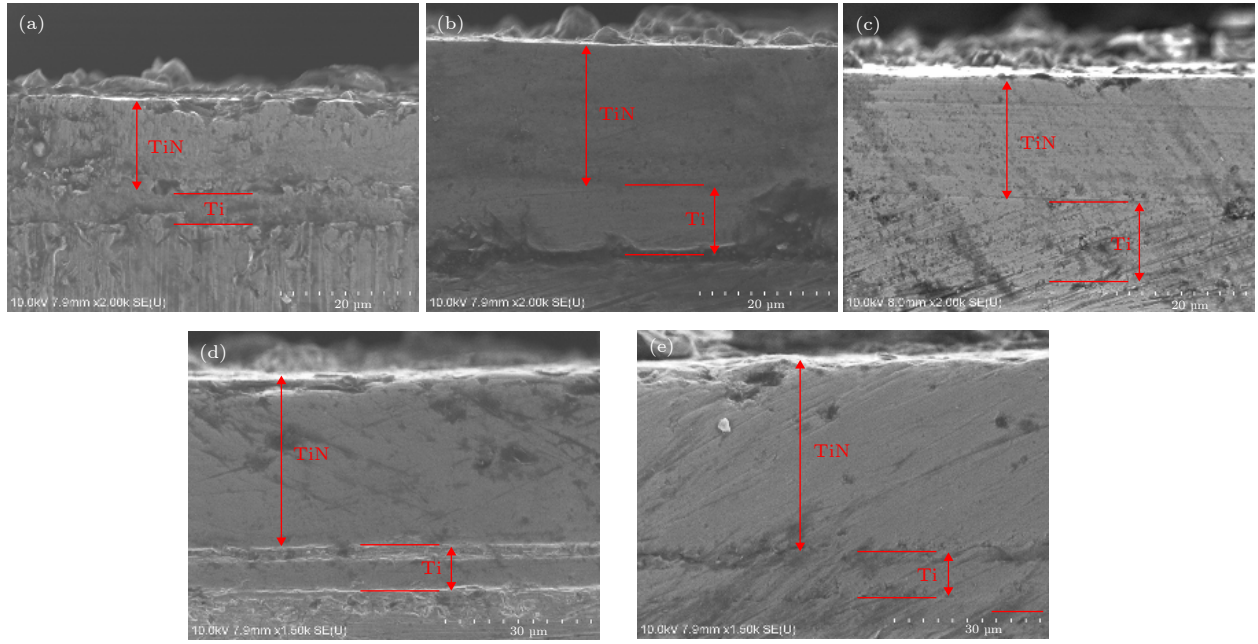


图 7 不同沉积时间下 TiN 涂层的 SEM 截面形貌 (a) 125 min; (b) 150 min; (c) 190 min; (d) 210 min; (e) 270 min;

Fig. 7. Cross-sectional SEM micrographs of TiN coatings with different deposition time: (a) 125 min; (b) 150 min; (c) 190 min; (d) 210 min; (e) 270 min.

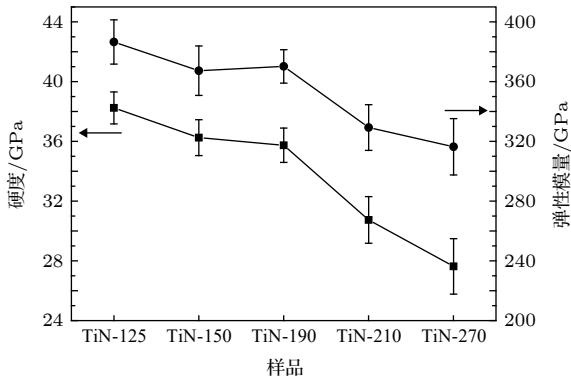


图 8 不同沉积时间下 TiN 涂层的硬度和弹性模量

Fig. 8. Hardness and elastic modulus of TiN coatings with different deposition time.

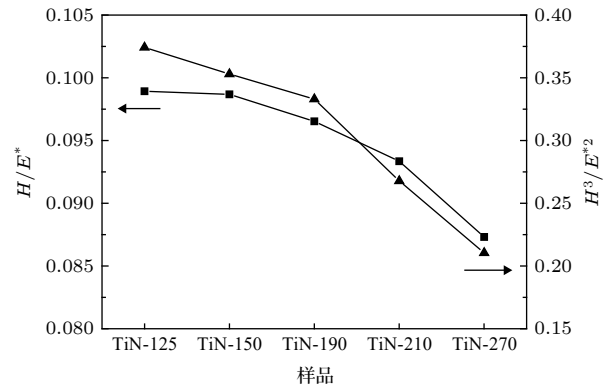


图 9 不同沉积时间下 TiN 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2}

Fig. 9. H/E^* and H^3/E^{*2} value of TiN coatings with different deposition time.

明涂层的弹性变形能力较高, 涂层在局部动态载荷下的强度得到提高. 高 H^3/E^{*2} 比值表明裂纹在涂层中形成和扩展的阻力较大, 涂层的抗裂纹失效性能良好. TiN 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值如图 9 所示. H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值随沉积时间的增加, 都表现出逐渐降低的趋势. TiN-125 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值最高, 分别为 0.0989 和 0.3742, 表明 TiN-125 涂层的韧性最好, 可能具有较高的耐磨性. 当沉积时间超过 190 min 后, H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值明显地降低, TiN-210 和 TiN-270 涂层抗裂纹形成和扩展性能下降, TiN-210 和 TiN-270 涂层的耐磨性可能有所下降.

洛氏压痕常被用来定性地评估涂层的结合力, 图 10 为厚 TiN 涂层的洛氏压痕形貌. 所有 TiN 涂层的中心位置处都发生了严重的变形, 且在压痕边缘处有环形裂纹, 但 TiN-210 和 TiN-270 涂层的裂纹明显多于 TiN-125, TiN-150 和 TiN-190 涂层. TiN-210 和 TiN-270 涂层由于晶粒粗化, 表面的大颗粒增多、粗糙度变大, 降低硬度的同时, 也降低了涂层的承载性能, 相同载荷下, 产生的裂纹数增多. TiN-125 涂层的压痕上的裂纹数目少、长度短且压痕形变最小, 表明 TiN-125 涂层的结合力高于其他涂层, 且涂层的抗裂纹形成和扩展性能优良. TiN-210 和 TiN-270 涂层的压痕图上的裂纹较多,

且能观察到微碎片和分层,这与前述 TiN 涂层 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值降低有关.此外,本文利用磁过滤阴极弧技术制备得到的厚 TiN 涂层产生的裂纹均在压痕的边缘处,无明显的向压痕外扩展迹象

且在压痕外无裂纹,无涂层剥落现象,表明制备的厚 TiN 涂层韧性良好.由前述 TiN 样品的 XPS 谱图可知, TiN 硬涂层形成过程中生成了非化学计量比的 $\text{TiN}_{0.9}$ 物相,提高了涂层的韧性.

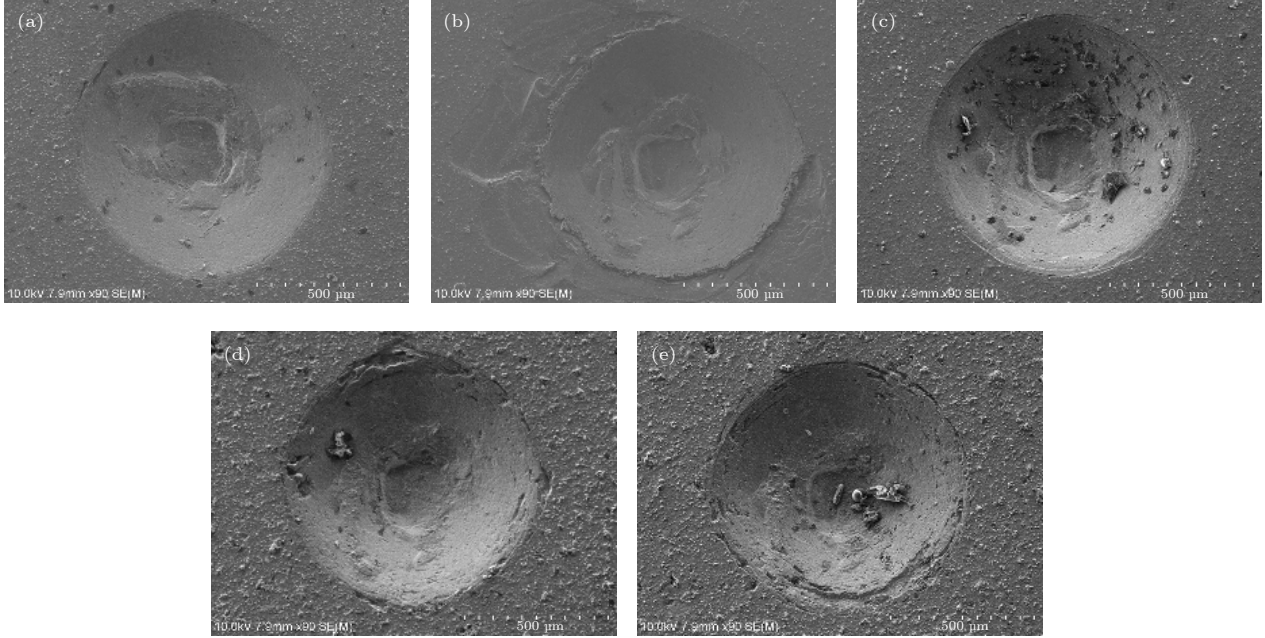


图 10 不同 TiN 涂层的洛氏压痕形貌 (a) TiN-125; (b) TiN-150; (c) TiN-190; (d) TiN-210; (e) TiN-270

Fig. 10. SEM images of HRC indents of different TiN coatings. (a) TiN-125; (b) TiN-150; (c) TiN-190; (d) TiN-210; (e) TiN-270.

不同沉积时间的厚 TiN 涂层的平均内应力由 Stony 公式计算:

$$\sigma_s = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{h_s^2}{h_c} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right), \quad (1)$$

式中 E_s 为基底杨氏模量, ν_s 为泊松比, h_s 为基底厚度, h_c 为膜厚度, R 为膜的曲率半径, R_0 为基底的曲率半径. 本实验中, E_s 的值为 235 GPa, ν_s 的值为 0.247, h_s 的值为 3 mm, R_0 的值为 2.45×10^4 mm.

不同沉积时间下 TiN 涂层的内应力变化如图 11 所示. 应力从 TiN-125 的 0.811 GPa 快速下降到 TiN-150 的 0.643 GPa 后基本保持稳定. 当沉积时间超过 210 min 后, 平均内应力从 0.583 GPa 迅速下降到 TiN-270 的 0.43 GPa, TiN 涂层的平均内应力随着沉积时间的增加整体上表现出下降的趋势. 影响平均内应力的主要因素有两个, 分别是涂层与基底之间不同的热膨胀系数和热应力. 若 304 不锈钢基底和 TiN 涂层直接接触, 在降温过程中基底和 TiN 涂层的收缩趋势不一致, 易导致 TiN 涂层产生较大的应变, 使涂层崩落无法继续长厚. 本实验中, 在不锈钢基底和 TiN 涂层之间沉积

的 Ti 过渡层作为缓冲层, 能够有效减小涂层与基底的收缩趋势, 从而降低应力. 随着沉积时间的增加, TiN 涂层越来越厚, 热应力得以均匀分布, 很难到达涂层与基底间的接触面, 使涂层避免因热应力而失效. 此外, 与薄膜相比, 厚涂层在沉积过程中有更长的时间释放热应力, 进一步降低热应力对涂层的影响.

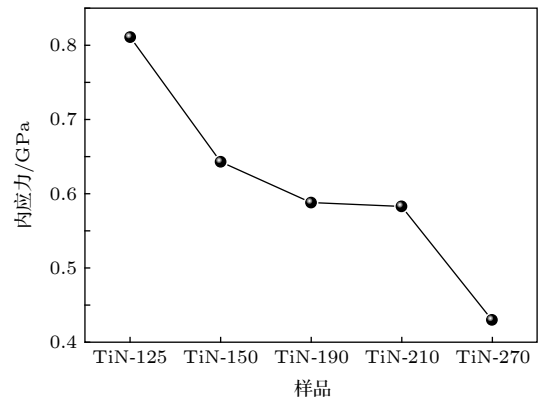


图 11 不同沉积时间下 TiN 涂层的内应力变化

Fig. 11. The evolution of internal stress of TiN coatings with different deposition time.

采用往复磨擦试验测试超厚 TiN 涂层的摩擦学性能. 摩擦介质为空气, 实验温度为 25 °C. 图 12(a) 为 TiN 涂层的摩擦系数随测试时间的变化关系. TiN-125, TiN-150, TiN-190, TiN-210 和 TiN-270 涂层的平均摩擦系数是 0.26, 0.34, 0.38, 0.45 和 0.55. 由图 6、图 8 和图 9 H^3/E^{*2} 比值最高, 导致 TiN-125 涂层的耐磨性最好, 其摩擦系数是所有样品中最小的. 随着沉积时间增加, TiN 涂层表面的晶粒粗化, 大颗粒增多, 粗糙度逐渐增大, 造成 TiN 涂层的摩擦系数呈现增大的趋势. 此外, 可以观察到, 较厚的 TiN 涂层在测试时, 摩擦系数数据的波动较大, 进一步证明 TiN 涂层的表面大颗粒随沉积时间增加表现出增多的趋势, 从而导致表面的粗糙度越来越大. 图 12(b) 为不同沉积时间下的 TiN 涂层的磨损率. TiN-125 涂层的磨损率为 $0.0956 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 是所有涂层中最小的, 这与其硬度高、表面粗糙度小有关. 沉积时间超过 190 min 后, TiN 涂层的磨损率显著增大, TiN-210 涂层和 TiN-270 涂层的磨损率分别为 1.724×10^{-5} 和 $1.853 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 这是由于沉积时间较长的 TiN 样品的硬度下降, 且 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值较低. 图 13 为 TiN 涂层的表面磨损形貌. TiN-125 涂层和 TiN-150 涂层的磨痕表面光滑无裂纹, 且磨痕两侧无磨屑. TiN-190 涂层、

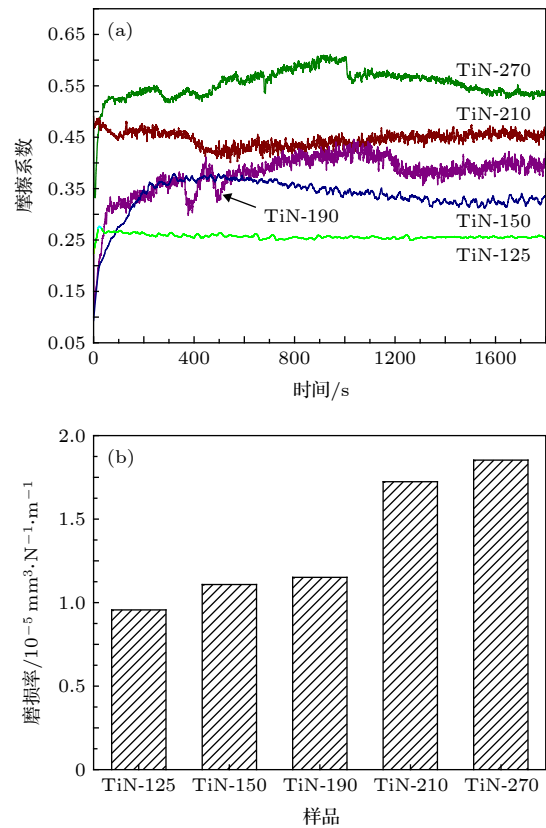


图 12 (a) TiN 涂层的摩擦系数随测试时间的变化; (b) 不同沉积时间下 TiN 涂层的磨损速率

Fig. 12. (a) The evolution of coefficient of friction of TiN coatings with testing time; (b) wear rate of TiN coatings with different deposition time.

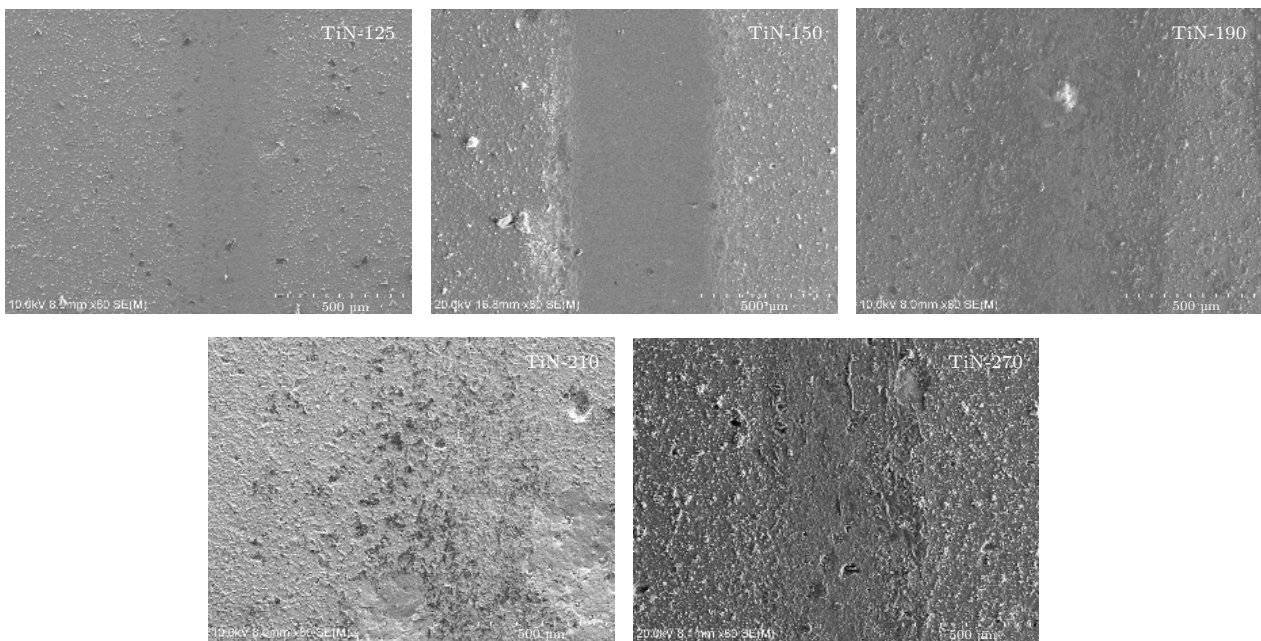


图 13 不同 TiN 涂层的表面磨损形貌

Fig. 13. Surface wear morphology of different TiN coatings.

TiN-210 涂层和 TiN-270 涂层的表面粗糙度增大、大颗粒较多, 磨痕表面出现细裂纹和少量的磨屑, TiN-210 涂层表现出明显的黏着磨损机制. 此外, 所有 TiN 涂层的磨痕表面均未出现涂层失效和分层剥离现象, 说明厚的 TiN 涂层硬度高且耐磨性优良.

4 结 论

磁过滤阴极真空弧技术制备厚 TiN 涂层具有较高的沉积速率, 接近 $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$, 较高的沉积速率是磁过滤阴极真空弧技术应用于厚膜制备的优势之一. 在磁过滤阴极真空弧技术沉积过程中, 对涂层进行周期性的高能离子轰击处理, 抑制晶粒长大, 降低 TiN 涂层的内应力, 在 304L 不锈钢上成功地沉积了厚 TiN 涂层, 同时控制气流量不变形成非化学计量 $\text{TiN}_{0.9}$, 提高厚 TiN 涂层的韧性. TiN-270 涂层 (沉积时间 270 min) 的厚度最高可达到 $50 \mu\text{m}$, TiN-125 涂层 (沉积时间 125 min) 的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值最大, 分别为 0.0989 和 0.3742. 制备的 TiN 涂层拥有致密的结构, 硬度均超过 27 GPa, 属于硬质涂层. 沉积时间增加, TiN 涂层表面晶粒逐渐粗化, 晶粒尺寸从 16.57 nm 增大到 27.66 nm , 表面的大颗粒增多面粗糙度从 6.37 nm 增大到 10.5 nm . TiN-125 涂层的硬度和弹性模量是所有厚涂层中最大的, 分别为 38.24 和 386.53 GPa. 所有 TiN 涂层的洛氏压痕外围无明显大裂纹且无涂层剥落, 表明厚 TiN 涂层的韧性较好. TiN-270 涂层的沉积时间最长、厚度最大, 热应力得到释放且均匀分布, 内应力是所有涂层中最小的, 其值为 0.43 GPa. 高硬度、高比值使得 TiN-125 涂层在室温下的耐磨性最好, 摩擦系数为 0.26, 磨损率为 $0.0956 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. 厚 TiN 硬质涂层增韧, 能够提高涂层的耐磨性, 降低涂层的磨损率, 但随着沉积时间的增加, 涂层增厚, 晶粒粗化, 高能离子轰击打碎大晶粒效果减弱, 大颗粒增多导致涂层的硬度、弹性模量、 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 等力学性能降低. TiN-125 涂层具有较高的力学性能和摩擦学性能, 选择 TiN-125 涂层对应的工艺参数制备涡轮喷气发动机压气机前级进气端低压转子叶片防护涂层.

参考文献

- [1] Chavda M R, Dave D P, Chauhan K V, Rawal S K 2016 *Proc. Technol.* **23** 36
- [2] Sun Z P, He G Y, Meng Q J, Li Y Q, Tian X D 2019 *Chin. J. Aeronaut.*
- [3] Liang W, Yang J J, Zhang F F, Lu C Y, Wang L M, Liao J L, Yang Y Y, Liu N 2018 *J. Nucl. Mater.* **501** 388
- [4] Swadźba L, Formanek B, Gabriel H M, Liberski P, Podolski P 1993 *Surf. Coat. Technol.* **62** 486
- [5] Zhou D P, Peng H, Zhu L, Guo H B, Gong S K 2014 *Surf. Coat. Technol.* **258** 102
- [6] Hetmańczyk M, Swadźba L, Mendala B 2007 *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **24** 372
- [7] Li J Z, Zheng H, Sinkovits T, Hee A C, Zhao Y 2015 *Appl. Surf. Sci.* **355** 502
- [8] Djabella H, Arnell R 1993 *Thin Solid Films* **235** 156
- [9] Hintermann H 1984 *Wear* **100** 381
- [10] Wang L, Zhong X H, Zhao YX, Tao S Y, Zhang W, Wang Y, Sun X G 2014 *J. Asian Ceram. Soc.* **2** 102
- [11] Wang J, Pu J, Zhang G G, Wang L P 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 5015
- [12] Wei R, Langa E, Rincon C, Arps J H 2006 *Surf. Coat. Technol.* **201** 4453
- [13] Li Z C, Wang Y X, Cheng X Y, Zeng Z X, Li J L, Lu X, Wang L P, Xue Q J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 2965
- [14] Dong Y C, Yang Y, Chu Z H, Zhang J X, He J N, Yan D R, Li D Y 2017 *Ceram. Int.* **43** 9303
- [15] Janka L, Norpoth J, Eicher S, Rodríguez Ripoll M, Vuoristo P 2016 *Mater. Des.* **98** 135
- [16] Ou Y X, Lin J, Tong S, Sproul W D, Lei M K 2016 *Surf. Coat. Technol.* **293** 21
- [17] Wang L, Zhang S H, Chen Z, Li J L, Li M X 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 3629
- [18] Volkhonskii A O, Vereshchaka A A, Blinkov I V, Vereshchaka A S, Batako A D 2016 *Int. J. Adv.* **84** 1647
- [19] Rebenne H E, Bhat D G 1994 *Surf. Coat. Technol.* **63** 1
- [20] Wang C T, Ye Y W, Guan X Y, Hu J M, Wang Y X, Li J L 2016 *Tribol. Int.* **96** 77
- [21] Guan X Y, Wang L P 2012 *Tribol. Lett.* **47** 67
- [22] Donnet C, Belin M, Auge J C, Martin J M, Grill A, Patel V 1994 *Surf. Coat. Technol.* **68** 626
- [23] Zhu Y, Cheng L F, Ma B S, Liu Y S, Zhang L T 2018 *Surf. Coat. Technol.* **337** 209
- [24] Lien S Y, Cho Y S, Hsu C H, Shen K Y, Zhang S, Wu W Y 2019 *Surf. Coat. Technol.* **359** 247
- [25] Ou Y X, Ouyang X P, Liao B, Zhang X, Zhang S 2019 *Appl. Surf. Sci.* **144** 168
- [26] Wang P, Wang X, Chen Y, Zhang G, Liu W, Zhang J 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 3722
- [27] Lin Y H, Lin H D, Liu C K, Huang M W, Chen J R, Shih H C 2010 *Diamond Relat. Mater.* **19** 1034
- [28] Luo J, Ou Y X, Zhang Z Q, Pang P, Chen L, Liao B B, Shang H Z, Zhang X, Wu X Y 2019 *Mater. Res. Express* **6** 096418
- [29] Cao H S, Qi F G, Ouyang X P, Zhao N, Zhou Y, Li B, Luo W Z, Liao B, Luo J 2018 *Materials* **11** 1742
- [30] Pelleg J, Zevin L Z, Lungo S, Croitoru N 1991 *Thin Solid Films* **197** 117
- [31] Lee S C, Ho W Y, Huang C C, Meletis E L, Liu Y 1996 *J. Mater. Eng. Perform.* **5** 64
- [32] He Z, Zhang S, Sun D 2019 *Thin Solid Films* **676** 60
- [33] Hu J H, Shi Y N, Sauvage X, Sha G, Lu K 2017 *Science* **355** 1292
- [34] Shulga Y U M, Troitskii V N, Aivazov M I, Borodko Y U G 1976 *Zh. Neorg. Khim.* **21** 2621

- [35] Prieto P, Kirby R E 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 2819
 [36] Lee K, Kang N, Bae J S, Lee C W 2016 *Met. Mater. Int.* **22** 842
 [37] Ou Y X, Lin J, Tong S E, Che H L, Sproul W D, Lei M K 2015 *Appl. Surf. Sci.* **351** 332
 [38] Ou Y X, Chen H, Li Z Y, Lin J, Pan W, Lei M K 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 5166
 [39] Leyland A, Matthews A 2004 *Surf. Coat. Technol.* **177** 317
 [40] Dang C Q, Li J L, Wang Y, Chen J M 2016 *Appl. Surf. Sci.* **386** 224

SPECIAL TOPIC — Carrying ion beam technology

Thick yet tough TiN coatings deposited by filter cathode vacuum arc technology*

Zhang Zhi-Qiang¹⁾²⁾ Liao Bin^{1)2)†} Ou Yi-Xiang²⁾ Zhang Feng-Shou¹⁾²⁾
 Zhang Xu¹⁾²⁾ Shen Yong-Qing¹⁾²⁾ Chen Shu-Nian¹⁾²⁾
 Hua Qing-Song¹⁾²⁾ He Guang-Yu³⁾ Ouyang Xiao-Ping¹⁾

¹⁾ (College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

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

³⁾ (Science and Technology on Plasma Dynamics Laboratory, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China)

(Received 6 January 2020; revised manuscript received 18 April 2020)

Abstract

There are some high requirements for mechanical property to protective coatings of turbojet engine compressor blades as the appearance of extreme service conditions. The hard coating with high toughness, good adhesion, good wear resistance and excellent load carrying capacity is a potential coating for extreme service conditions in the future. Thick yet tough TiN hard coatings were successfully deposited on 304L stainless steel substrates by magnetic filtered cathodic vacuum arc technology. The morphology, structure and properties of the coatings were studied by SEM and XRD, etc. The results show that the continuous growth of TiN coatings attributed to periodic high energy ion bombardment which can suppress the large grain size and reduce the internal stress. The thickness of TiN coating can reach to 50 μm and the deposition rate was close to 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$. At the same time, the stable non stoichiometric $\text{TiN}_{0.9}$ can be formed by controlling the constant N_2 flow rate, which can improve the toughness of TiN coatings. All TiN coatings belong to superhard coating and the max value of hardness and modulus of elasticity were 38.24 GPa and 386.53 GPa respectively. TiN coatings have good adhesion and excellent toughness. The highest H/E^* and H^3/E^{*2} rate of TiN coating can reach to 0.0989 and 0.3742. Thick yet tough TiN hard coatings have excellent wear resistance with the lowest friction coefficient of 0.26.

Keywords: compressor blades, thick yet tough TiN coatings, ion bombardment, wear resistance

PACS: 81.05.-t, 52.77.-j, 68.35.bd, 68.35.Rh

DOI: 10.7498/aps.69.20200036

* Project supported by the Key Area R&D Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2019 B090909002), the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2017-VII-0012-0107), and the National Defense Science and Technology Key Laboratory Fund of China (Grant No. 614220207011802).

† Corresponding author. E-mail: liaobingz@126.com