

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20220104002

高功率脉冲反应磁控溅射 CrN_x 涂层的放电特性与组分结构

祁宇星^{1,2} 周广学¹ 左潇¹ 都宏^{1,3} 陈仁德¹ 汪爱英¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201;

2. 中国科学院大学材料与光电研究中心 北京 100049;

3. 中国科学技术大学纳米科学技术学院 苏州 215123)

摘要: 高功率脉冲反应磁控溅射技术具有放电等离子体密度高、溅射材料离化率高和绕镀性好的特点, 已被广泛用于金属氮化物强化涂层的设计制备, 但受沉积过程实时在线诊断困难, 决定涂层结构性能的关键等离子体特性尚不清晰。基于自主研发的高功率脉冲磁控溅射装备, 采用 Langmuir 探针研究不同 N_2 流量下 CrN_x 涂层的反应等离子体放电特性与组分结构变化。固定溅射功率为 3 kW, 随着 N_2 流量从 10 mL/min 增加至 75 mL/min, 放电峰值功率密度和电子能量分布函数中的高能电子比例均呈现先上升后降低趋势, 在 55 mL/min N_2 流量时达到最高值, 其峰值功率密度为 320 W/cm^2 。分析表明, 当通入过量 N_2 时, 靶中毒程度加剧, 因表面生成 CrN_x 化合物的二次电子发射系数低于 Cr, 近基体区电子密度从 $3.9 \times 10^{17} / \text{m}^3$ 逐渐下降至 $2.2 \times 10^{17} / \text{m}^3$, 低密度离子入射降低了沉积粒子的热扩散迁移长度, 使得涂层呈现 CrN (220)晶面择优柱状生长。

关键词: 高功率脉冲反应磁控溅射; CrN_x 涂层; 放电特征; Langmuir 探针; 微结构

Plasma Discharge Characteristics and Microstructure of CrN_x Coating Deposited by Reactive HiPIMS

QI Yuxing^{1,2} ZHOU Guangxue¹ ZUO Xiao¹ DU Hong^{1,3}
CHEN Rende¹ WANG Aiyong¹

(1. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, CAS, Ningbo 315201, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Soochow 215123, China)

Abstract: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS) technology has been widely used in the deposition of transition metal nitride (TMN) coatings, because of its combine advantages of high ion flux and excellent uniformity over large area deposition. However, there is still a lack of study on the relationship between the plasma discharge behavior of R-HiPIMS and the microstructures of deposited TMN coatings. The CrN_x coating as a function of reactive N_2 flow rate is fabricated by a home-made HiPIMS technique. Particularly, the dependence of plasma discharge characteristics upon microstructural evolution of CrN_x coating is focused by using the Langmuir probe. The results shows that, with the increase of N_2 flow rate from 10 mL/min to 55 mL/min, both the peak power density and the high-energy electrons ratio increased firstly, where the maximum peak power density value is up to 320 W/cm^2 . However, further increasing the N_2 flow rate to 75 mL/min stimulated the target poisoning, where the CrN_x compound with low secondary electron emission coefficient is formed on the target surface. Electron density near in the substrate vicinity is decreased from $3.9 \times 10^{17} / \text{m}^3$ to $2.2 \times 10^{17} / \text{m}^3$ and the thermal diffusion is suppressed by ion bombardment significantly, which thereafter resulted in the preferred columnar growth of CrN (220) plane with a shorter diffusion length.

* 国家自然科学基金 (52025014) 和宁波市自然科学基金 (202003N4025, 2021J217) 资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (52025014), and Natural Science Foundation of Ningbo (202003N4025, 2021J217).

20220104 收到初稿, 20220824 收到修改稿

Keyword: reactive high power impulse magnetron sputtering; CrN_x coating; discharge characteristics; Langmuir probe; microstructure

0 前言

高功率脉冲磁控溅射 (High power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 技术是近年来新兴的一种物理气相沉积 (Physical vapor deposition, PVD) 技术^[1]。其典型的放电特征是高电压 (500 ~ 2 000 V)、低占空比 (0.5% ~ 5%) 以及高峰值功率密度 (0.05 ~ 10 kW/cm²)^[2, 3], 使其具有溅射原子离子化率高、粒子能量大等技术优势, 不仅能克服传统直流磁控溅射 (Direct current magnetron sputtering, DCMS) 绕镀性不好、涂层结构不够致密的缺点, 还可以解决电弧离子镀 (Arc ion plating, AIP) 沉积涂层存在的大颗粒缺陷多的问题^[4]。目前, HiPIMS 技术已成为国内外表面工程材料领域的研究热点。

区别于单一金属涂层, 氧化物、氮化物、碳化物等化合物涂层物理化学性能丰富, 特别是过渡族金属氮化物涂层 (Transition metal nitride, TMN) 具有更优异的力学强化、电化学耐腐蚀、抗高温氧化等优点, 广泛用于航空航天、先进制造、海工装备等领域。TMN 涂层一般通过物理或化学气相沉积方法制备, 其中反应磁控溅射因易于实现涂层成分、结构的精确控制而尤为被重视^[5]。2003 年, EHIASARIAN 等^[6]最先将 HiPIMS 技术用于反应溅射制备 CrN_x 涂层, 此后越来越多的研究者致力于高功率脉冲反应磁控溅射技术 (Reactive HiPIMS, R-HiPIMS) 的涂层研究^[7-9]。例如, PURANDARE 等^[10]研究发现, 在不同的基体负偏压下 (65 V、75 V、95 V), R-HiPIMS 制备的 ZrN 涂层具有非常致密的柱状晶结构, 且无宏观大颗粒生长缺陷。ALAMI 等^[11]在保持平均电流不变的情况下, 研究了不同峰值电流制备的 CrN 涂层形貌, 发现随着峰值电流的增加, 致密柱状结构逐渐转变为球状的纳米晶结构, 但 CrN 涂层致密度和表面粗糙度基本保持不变。ANDERS^[12]研究指出, 与传统直流反应磁控溅射技术 (Reactive DCMS, R-DCMS) 相比, R-HiPIMS 的一个重要特点是到达靶表面的粒子种类不同, 前者的离子通量主要由惰性气体离子组成, 而后者除了惰性气体离子外, 还包括反应气体离子和金属离子。此外, 反应气体的通入还会严重影响靶表面的化学组成及溅射粒子的传输过程, 进而影响化合物

涂层的生成及其组分结构^[13]。可见, R-HiPIMS 等离子体放电特性及涂层材料的沉积过程极为复杂, 且受限于沉积过程实时在线诊断检测技术, 目前对于 R-HiPIMS 靶材放电特征、等离子体参数以及沉积粒子对涂层微结构性能的影响规律还尚不清晰。因此, 本文选择应用最广泛的 CrN_x 涂层作为材料对象, 结合等离子体诊断技术, 在恒定放电功率下, 研究不同 N₂ 反应气体流量下 R-HiPIMS 的放电特征和制备的 CrN_x 涂层组分结构的变化, 重点分析近基体区域的等离子体分布参数对涂层微结构演变的作用机理。

1 试验及方法

1.1 放电波形测试与等离子体诊断

本试验使用实验室自主研发的磁控溅射镀膜设备制备 CrN_x 涂层, 金属靶材选用尺寸为 400 mm×100 mm×7 mm 的矩形 Cr 单质靶 (纯度 99.99 wt.%)。设置 HiPIMS 电源 (SPIK 3000A, MELEC GmbH) 为 3 kW 恒功率输出模式, 脉宽为 100 μs, 频率 500 Hz, 亦即占空比为 5%。当腔室真空度低于 2 mPa 时, 将高纯 Ar、N₂ 气体分别通过流量控制器引入真空腔中, 腔室总压使用薄膜规 (Baratron 600, MKS) 进行测量并固定在 0.5 Pa。保持 Ar 气流量为 50 mL/min, 调节 N₂ 气流量分别在 10 mL/min、30 mL/min、55 mL/min 及 75 mL/min 四种参数下测试相应的放电波形及等离子体参数。沉积系统及等离子体诊断模块的示意图如图 1 所示。利用数字存储示波器 (Tektronix TDS 1012C-SC) 监测并记录 R-HiPIMS 过程中 Cr-N 的放电电流电压波形, 电流

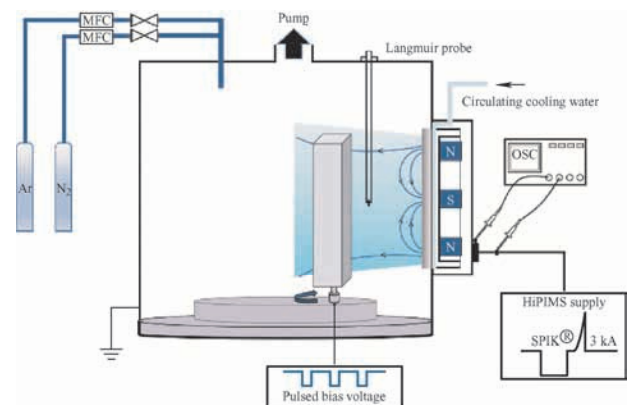


图 1 沉积系统及等离子体诊断模块示意图

Fig. 1 Schematic diagram of deposition system and plasma diagnosis

电压信号分别由组合式电流传感器 (LEM LT58-S7) 和高压探头 (UT-V23, UNI-T) 测得。使用 Langmuir 单探针系统 (ALP-150, Impedans Ltd), 在线诊断 Cr-N R-HiPIMS 近基体区域的等离子体参数。其中, 探针平行于靶面放置, 距靶面垂直距离为 100 mm, 通过收集的等离子体电流 I 与施加电压 V , 获得 $I-V$ 特征曲线, 对曲线中的信息进行提取和数值计算后, 可以得到电子密度 (n_e)、电子温度 (T_e)、电子能量分布函数 (EEDF) 等相关的等离子体参数^[14, 15]。

1.2 涂层制备与组分结构表征

在 431 不锈钢 ($\phi 17 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) 和无衍射硅基体上 ($R_a < 0.5 \text{ nm}$) 沉积 CrN_x 涂层, 涂层沉积时放电参数与前述等离子体诊断参数一致。在涂层沉积前, 将镜面抛光的 431 不锈钢基体分别在丙酮和乙醇中超声清洗 10 min, 随后将样品固定在样品架上, 置于溅射沉积腔室中。为增强沉积涂层与基体的结合力, 首先对基体表面进行 30 min 的 Ar 离子辉光刻蚀 (Pinnacle® Plus+, Advanced Energy), 此时直流脉冲偏压设置为 -350 V , 频率 350 kHz, 电压反向时间为 $1.1 \mu\text{s}$, 工作气压 2.0 Pa。样品架与金属靶之间的距离约 110 mm, 涂层沉积过程中, 保持样品架以 10 r/min 的速度顺时针自转。同时为降低残余应力, 获得更好的界面匹配, 首先在基体表面制备了约 200 nm 的 Cr 过渡层, 沉积时间为 8 min。此后开启反应气体 N_2 流量阀, 利用 HiPIMS 反应溅射制备 $2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 的 CrN_x 涂层, 为获得相同厚度的 CrN_x 涂层, N_2 流量为 10、30、55、75 mL/min 时的 CrN_x 涂层沉积时间分别为 73、92、102、107 min。沉积过程中同样设置 Ar 流量为 50 mL/min 不变, 调节 N_2 流量, 通过薄膜真空规数值反馈控制蝶阀的开合度以恒定腔室气压为 0.5 Pa。直流脉冲偏压参数与辉光刻蚀时保持一致, 偏压幅值调整至 -180 V 。所有涂层均在室温下沉积, 沉积结束时腔室温度小于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

在 4 kV 和 15 kV 的加速电压下, 通过扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800 和 Zeiss G300) 分别对沉积态 CrN_x 涂层的截面和表面形貌进行表征。采用扫描探针显微镜 (SPM, Veeco Dimension 3100) 对涂层表面形貌及表面粗糙度进行测定。使用透射电子显微镜 (TEM, Talos F200) 在 200 kV 工作电压下对聚焦离子束 (FIB, Auriga) 减薄的截面样品进行观察。利用辉光放电光谱仪 (GD-OES, Spectrum Analytik GmbH GDA 750HP) 测试涂层元素原子百分比 (at.%) 随厚度的变化。使用 X 射线衍射仪 (XRD, Brucker D8 Discover) 分析涂层的相结构, 测试采用 $\text{Cu K}\alpha$ 单色射线源, 扫描范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 Cr-N 放电特性

在 3 kW 恒功率模式下, 四种不同氮气流量下 (10、30、55、75 mL/min) 的电流电压波形及放电参数见图 2 和表 1。当反应气体氮气流量为 10 mL/min 时, 靶材溅射速率大于靶表面化合物生成速率, 靶表面无化合物生成或化合物生成很少 (靶面有化合物生成亦称为“靶中毒”)^[16], 溅射过程称为金属模式, 电流波形呈现一定的平台并略有下降。随着氮气流量的增加, 靶中毒现象开始出现并逐渐加重, 此时溅射过程变为化合物模式, 电流波形呈现出三角波形式^[17]。同时, 随着氮气流量的增加, 电压值逐渐上升, 这是因为靶表面氮化物 (CrN_x) 的二次电子发射小于 Cr 金属^[18], 在靶中毒程度逐渐严重的过程中, 脉冲段平均电流值逐渐下降, 因此在恒功率模式下平均电压值不断上升。值得注意的是, 随着氮气流量增加, 峰值电流和峰值功率密度均呈先上升后下降趋势, 在 55 mL/min 氮气流量下, 峰值电流和峰值功率密度最高, 分别为 184 A 和 320 W/cm^2 。

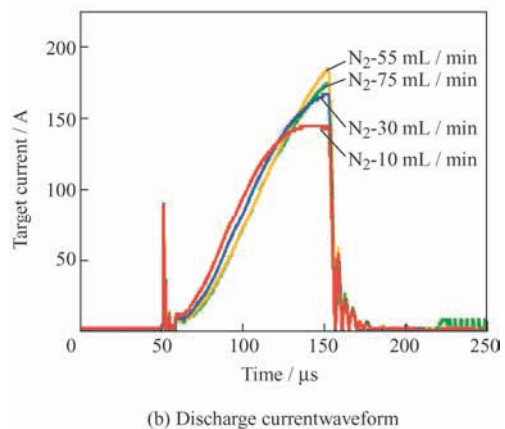
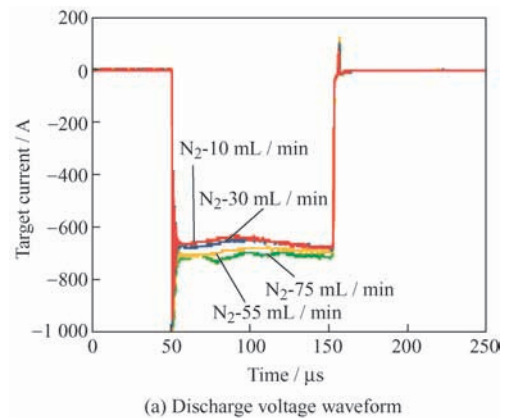


图 2 不同氮气流量下 Cr-N R-HiPIMS 放电波形测量
Fig. 2 Discharge waveform of Cr-N R-HiPIMS under different N_2 flow rate

表 1 不同氮气流量下 Cr-N 放电参数

Sample	N_2 -10	N_2 -30	N_2 -55	N_2 -75
Average current of pulse on / A	84	83	79	78
Average voltage of pulse on / V	677	692	727	738
Peak current / A	144	166	184	174
Peak power density / (W / cm^2)	245	286	320	313

2.2 Cr-N 放电等离子体诊断

R-HiPIMS 沉积涂层时, 离子通量尤为重要, 其电离基础来源于粒子碰撞^[19], 主要取决于电子密度、电子能量的大小和变化。在反应溅射产生的准中性等离子体中, 离子密度可近似等于电子密度($n_i \approx n_e$)。图 3 给出使用 Langmuir 探针技术测试步长为 $10 \mu\text{s}$ 时, 获得的不同脉冲时间下电子密度 (10 次测量数据的平均值) 的变化规律。发现电子密度均在脉冲关闭时达到峰值, 而放电电流 (图 2b) 只在较高氮气流量下 ($55 \text{ mL} / \text{min}$ 和 $75 \text{ mL} / \text{min}$) 脉冲关闭时达到峰值, 这表明峰值电流与峰值电子密度之间没有直接关联。另一方面, 电子密度在脉冲关闭的几百微秒内才下降到一个较低值, 而放电电流在脉冲关闭后迅速降至零, 这是因为即使脉冲关闭后, 放电腔室中的电子不会很快湮灭, 等离子体余辉中的电子扩散到探针。电子密度没有出现双峰值, 证明溅射放电过程中自溅射程度非常低, 即当前放电参数下, 放电过程主要是以气体离子占主导^[20]。四种不同氮气流量下近基体处峰值电子密度的数量级均达到了 $10^{17} / \text{m}^3$, 分别为 $3.9 \times 10^{17} / \text{m}^3$ 、 $3.6 \times 10^{17} / \text{m}^3$ 、 $2.6 \times 10^{17} / \text{m}^3$ 、 $2.2 \times 10^{17} / \text{m}^3$, 这与文献^[21]中的 $(1 \sim 8) \times 10^{17} / \text{m}^3$ 数量级的等离子体密度相当。氮气流量从 $10 \text{ mL} / \text{min}$ 增加到 $75 \text{ mL} / \text{min}$, 电子密度逐渐降低, 电子密度的降低主要与靶表面状态相关。在 0.5 Pa 的恒定腔室气压下, 随着反应气体占溅射气体的比例不断升高, 有着更低相对原子质量的 N^+ 相较于 Ar^+ 具有更低的金属溅射产额, 因此由于金属溅射所产生的初级电子及二次电子数均会出现明显下降; 另外在靶表面形成的 CrN_x (靶中毒) 的二次电子发射产额低于 Cr 金属^[18], 在靶中毒愈加严重的过程中, 探针检测到的电子密度 减少。

电子能量分布函数 (Electron energy distribution function, EEDF) 可以由 $I-V$ 特性曲线的二次微分获得, 从图 4 中可以看出, 峰值电子密度处, 即脉冲结束时刻, 电子能量分布低能部分出现扭曲, 高能部分存在信息丢失, 整体呈现类 Druyvesteyn 分布。

随着氮气流量的增加, EEDF 峰值逐渐向高能方向移动, 如前所述, 靶电压随着氮气的不断通入而逐渐上升, 在更高的靶电压下, 电子在等离子体鞘层中获得能量更高。并且在更高的氮气流量下, 出现更多高能的拖尾, 在 $55 \text{ mL} / \text{min}$ 氮气流量下高能电子 ($>8 \text{ eV}$) 布居数明显高于其他氮气流量下高能电子布居数, 这是因为在该流量下具有最高的峰值功率密度, 靶面发射的二次电子在鞘层区域加速获得高能量。显然高能电子的布居数远远低于低能电子的布居数, 这表明在脉冲结束时, 大部分电子与中性粒子发生碰撞, 将能量传递给其它原子或基团, 使其激发或电离。

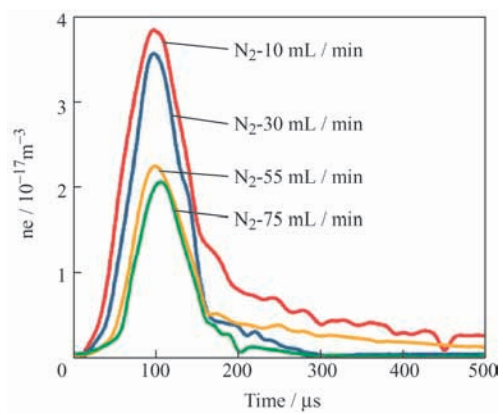


图 3 不同氮气流量下 Cr-N 放电时间分辨电子密度
Fig. 3 Time resolved electron density under different N_2 flow rate

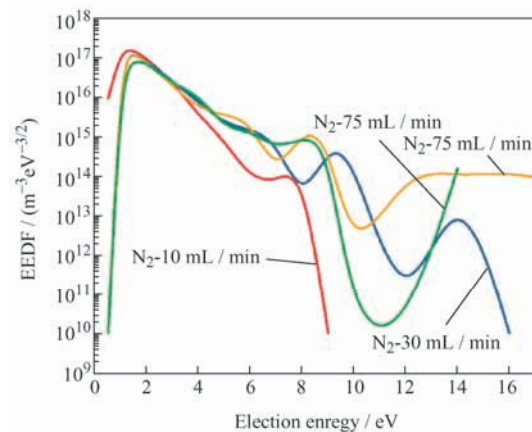


图 4 不同氮气流量下 Cr-N 放电峰值电子密度处电子能量分布函数

Fig.4 The EEDF at $t=100 \mu\text{s}$ (pulse end) under different N_2 flow rate electron density

2.3 等离子体参数对 CrN_x 涂层形貌、组分及结构影响

图 5 给出由 SEM 及 SPM 测得的 4 种氮气流量下 CrN_x 涂层的表面、截面形貌及表面粗糙度。可以清晰地观察到, CrN_x -10、 CrN_x -30 涂层表面致密光

滑、表面粗糙度低, 呈现菜花状结构, 柱状晶不明显; 而 CrN_x -55、 CrN_x -75 涂层表面菜花状结构消失,

局部呈现尖锥状结构, 表面粗糙度较高, 柱状晶粗大且呈现贯穿性特征, 并伴随着明显的针孔缺陷。

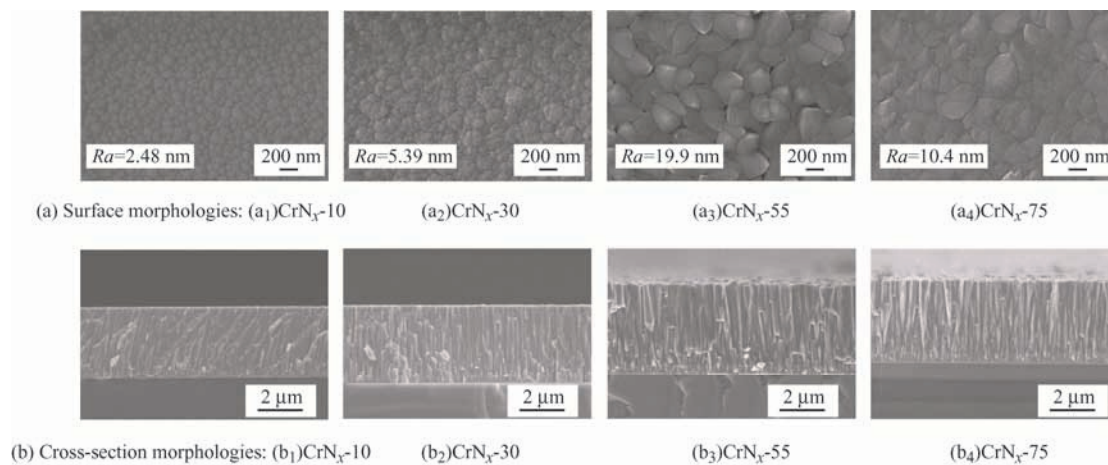


图5 不同氮气流量下 CrN_x 涂层表面、截面形貌, (a) 表面形貌; (b) 截面形貌

Fig. 5 SEM surface and cross-section morphologies of CrN_x coatings, (a): surface morphologies; (b): cross-section morphologies

选取生长特征明显不同的 CrN_x -10, CrN_x -75 涂层进行 SPM 和 TEM 深入分析。对比图 6a₁、b₁ 的 SPM 表面形貌, 发现在 CrN_x -75 中的粗大柱状晶粒主要由多个柱状晶团簇合并长大而来。进一步对比图 6a₂、6b₂ 两者的 TEM 截面形貌, CrN_x -10 呈现致密无序的柱状结构, 而 CrN_x -75 呈现贯穿性有序的柱状结构, 粗大柱状晶由多个细小柱状晶发育长大, 并存在一定的孔隙。导致上述形貌差异的主要原因是这两者间的等离子体参数存在较大区别, 如图 3 所示, 不同参数下的电子密度可以分为两个阶段, CrN_x -75 相比于 CrN_x -10 放电等离子体中电子密度发生了大幅度的下降, 而在准中性等离子体中, 电子密度近似等于离子密度。在氮气流量为 10 mL/min 时, 电子密度高, 即离子密度高, 在同样的偏压作用下, 离子轰击作用强, 沉积粒子热扩散迁移率高, 涂层呈现柱状致密生长; 而在氮气流量为 75 mL/min 时, 离子密度低, 离子轰击热效应降低, 此时离子自身能量 (图 4) 不足以支持高扩散无缺陷生长, 反而使得原本柱状晶团簇合并长大, 形成非致密的粗大柱状晶。在 Anders 优化的结构区域相图中, 着重关注离子轰击所携带的动能和势能对涂层生长的影响^[22], 离子轰击对促进吸附原子在基体的重排具有重要作用。在氮气流量较低时, 更多的离子轰击引起涂层表面原子尺度的加热效应, 提升“局域有效温度”, 从而促进成膜原子的扩散与已有缺陷的愈合, 涂层倾向于形成致密无缺陷的结构。这种致密无明显缺陷的涂层有望在减少磨损、抵抗冲蚀、腐蚀环境中减少腐蚀通道等应用场景下发挥重要作用。

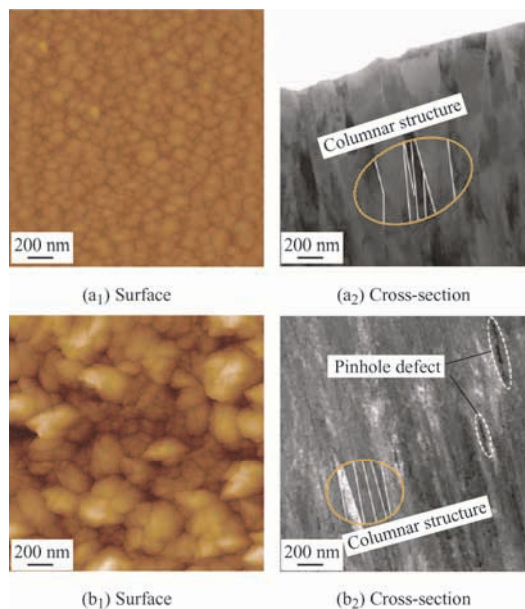


图6 CrN_x -10 和 CrN_x -75 涂层 SPM 表面形貌及 TEM 截面形貌, (a) CrN_x -10; (b) CrN_x -75

Fig. 6 SPM surface and TEM cross-section morphologies of CrN_x coatings, (a) CrN_x -10; (b) CrN_x -75

对于脉冲系统, 加速带电粒子的等离子体鞘层是动态变化的, 等离子体鞘层在脉冲开启时建立, 在脉冲关闭时坍塌^[12]。因此, 分析等离子体对涂层组分的影响, 是理解等离子体主导涂层制备的重要内容。硅基体上制备不同氮气流量下 CrN_x 涂层元素原子百分比随着涂层厚度的变化如图 7 所示。在 R-HiPIMS 放电过程中, 微秒级周期性变化的等离子体参数并不影响涂层的稳定制备, 相反放电产生的高密度等离子体带来的高能粒子轰击作用能够有效促进界面的互扩散 (图 7 中所示不尖锐的界面过渡), 从而提高基体与涂层, 金属过渡层与氮化物层

之间的结合力。此外, 随着氮气流量的增加, 涂层中氮含量逐渐增加, 但是即使在最高氮气流量 (75 mL/min) 下 Cr : N > 1, 推测主要源于反应气体 N₂ 与 Cr 的化学反应活性较低^[23]。

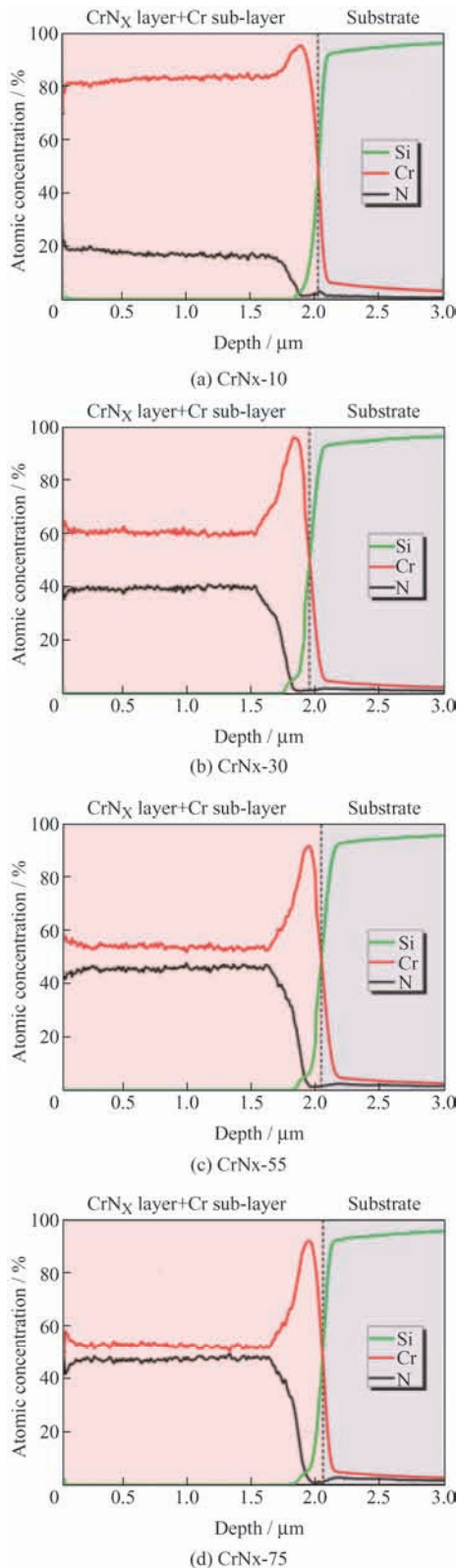


图 7 不同氮气流量下 CrN_x 涂层 GD-OES 分析

Fig. 7 GD-OES analysis of CrN_x coatings under different N₂ flow rate

为了进一步揭示不同氮气流量下 CrN_x 涂层的结构变化, 对四种 CrN_x 涂层进行 XRD 测试分析 (图 8)。结果表明沉积的 CrN_x 涂层的相结构变化强烈依赖于氮气流量, 随着氮气流量从 10 mL/min 增加到 75 mL/min, 涂层的相结构发生了显著变化。在 10 mL/min 氮气流量下, 涂层以 Cr 和 Cr₂N 相为主, 此时溅射过程对应如前所述的金属模式, 金属靶表面未中毒或中毒程度较低, 沉积粒子中 Cr 粒子占主导。随着反应气体的不断通入, 靶中毒程度愈趋严重, 溅射过程向化合物模式过渡, 涂层逐渐以 CrN 相为主。氮气流量从 30 mL/min 增加到 75 mL/min, CrN (220) 主衍射峰变得尖锐, 表明 CrN 结晶性增强。同时, 更多 N 原子填充在 Cr 晶格面心立方点阵的八面体间隙中, 导致产生晶格畸变时晶格膨胀, 在 XRD 图谱中表现为衍射峰向小角度偏移, 且氮气流量越高, 偏移角度越大。值得注意的是, 随着 N₂ 流量增加, CrN (111) 峰强度呈现先增大后减小的趋势, 这主要是因为 CrN (111) 是单原子极性面, 也是 N 原子的密排面, 氮气流量的增加有利于 CrN (111) 容纳更多的 N 原子, 表现为衍射峰强度增强; 当氮气流量增加一定程度后, CrN (111) 面逐渐又被其他择优取向取代, 衍射峰强度下降。CrN (200) 相比于其他择优取向具有最低的表面能^[24, 25], 而本研究在室温沉积的 CrN_x 涂层以 CrN (220) 取向最为择优, 如前所述, 更高氮气流量下, 有着较低的离子轰击作用, 使得热扩散效应减弱, 涂层生长过程主要受动力学而不是热力学控制, CrN (220) 较短的晶面间距 (0.146 513 nm), 即较短扩散长度可能更利于粗大柱状结构的形成和生长。

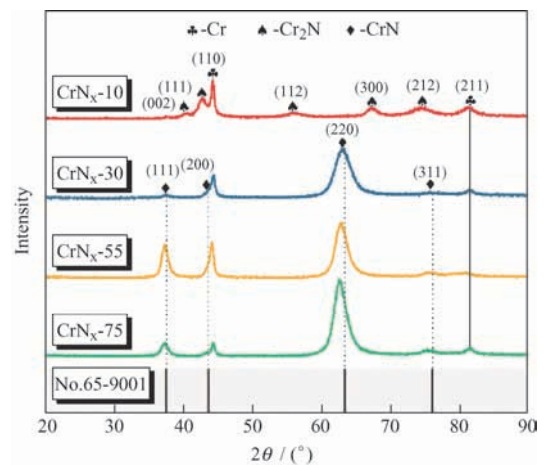


图 8 不同氮流量下 CrN_x 涂层 XRD 图谱

Fig. 8 XRD spectra of the CrN_x coatings under different N₂ flow rate

3 结论

本文聚焦高功率脉冲反应磁控溅射(R-HiPIMS)技术,采用R-HiPIMS制备CrN_x涂层,探究不同反应气体流量下放电等离子体特性及其对涂层组分结构的影响。研究结果表明:

(1) 在相同溅射功率下,随着氮气流量从10 mL/min增加至75 mL/min,放电电压值不断上升,而峰值电流和峰值功率密度先上升后下降,在55 mL/min流量下达到最高值,分别为184 A和320 W/cm²。

(2) 氮气流量增加,氮气作为溅射气体所占比例提高,溅射产生的初级和二次电子减少,此外靶表面生成的CrN_x相较于Cr金属二次电子发射系数低,两者共同导致峰值电子密度从 $3.9 \times 10^{17} / \text{m}^3$ 逐渐下降至 $2.2 \times 10^{17} / \text{m}^3$ 。峰值电子密度处电子能量分布函数呈现类Druyvesteyn分布,高氮气流量下出现更高比例的高能电子。

(3) R-HiPIMS放电过程中,对涂层形貌结构起关键性作用的是离子轰击效应,且轰击离子的绝对数量与通量决定着涂层形貌结构的差异,更高通量的离子提升涂层表面局域有效温度,促进吸附原子重排和缺陷愈合,有利于涂层致密无缺陷生长。

参 考 文 献

- [1] KOUZNETSOV V, MACAK K, SCHNEIDER J M, et al. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 122(2-3): 290-293.
- [2] GUDMUNDSSON J T, BRENNING N, LUNDIN D, et al. High power impulse magnetron sputtering discharge[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2012, 30(3): 030801.
- [3] ZHOU G, WANG L, WANG X, et al. Deposition of nanostructured crystalline alumina thin film by twin targets reactive high power impulse magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 310-317.
- [4] 李玉阁, 刘伟阳, 雷明凯. 高功率脉冲磁控溅射轮辐特征等离子体研究综述[J]. *中国表面工程*, 2022, 35(1): 1-9.
LI Yuge, LIU Weiyang, LEI Mingkai. Research review of the plasma with spoke characteristic for high power impulse magnetron sputtering[J]. *China Surface Engineering*, 2022, 35(1): 1-9. (in Chinese)
- [5] KUBART T, GUDMUNDSSON J T, LUNDIN D. Reactive high power impulse magnetron sputtering[M]. Amsterdam: High Power Impulse Magnetron Sputtering. Elsevier, 2020: 223-263.
- [6] EHIASARIAN A P, MUNZ W D, HULTMAN L, et al. High power pulsed magnetron sputtered CrN_x films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 163: 267-272.
- [7] EHIASARIAN A P, VETUSHKA A, GONZALVO Y A, et al. Influence of high power impulse magnetron sputtering plasma ionization on the microstructure of TiN thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(10): 104314.
- [8] MENDIZABAL L, BAYÓN R, G-BERASATEGUI E, et al. Effect of N₂ flow rate on the microstructure and electrochemical behavior of TaN_x films deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 610: 1-9.
- [9] PURANDARE Y P, EHIASARIAN A P, SANTANA A, et al. ZrN coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and cathodic arc techniques[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2014, 32(3): 031507.
- [10] PURANDARE Y P, EHIASARIAN A P, HOVEPIAN P E. Structure and properties of ZrN coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering technology[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2011, 29(1): 011004.
- [11] ALAMI J, SARAOKINOS K, USLU F, et al. On the relationship between the peak target current and the morphology of chromium nitride thin films deposited by reactive high power pulsed magnetron sputtering[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(1): 015304.
- [12] ANDERS A. Tutorial: reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(17): 171101.
- [13] PURANDARE Y P, EHIASARIAN A P, EH HOVSEPIAN P. Target poisoning during CrN deposition by mixed high power impulse magnetron sputtering and unbalanced magnetron sputtering technique[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2016, 34(4): 041502.
- [14] 曲帅杰, 郭朝乾, 代明江, 等. 物理气相沉积中等离子体参数表征的研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(10): 140-146, 185.

- QU Shuaijie, GUO Chaoqian, DAI Mingjiang, et al. Research progress of plasma parameter characterization in physical vapor deposition [J]. Surface Technology, 2021, 50(10): 140-146, 185. (in Chinese)
- [15] ZUO X, ZHANG D, CHEN R, et al. Spectroscopic investigation on the near-substrate plasma characteristics of chromium HiPIMS in low density discharge mode[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2020, 29(1): 015013.
- [16] GAO F, LI G, XIA Y. Influence of hysteresis effect on properties of reactively sputtered TiAlSiN films[J]. Applied Surface Science, 2018, 431: 160-164.
- [17] LUNDIN D, GUDMUNDSSON J T, BRENNING N, et al. A study of the oxygen dynamics in a reactive Ar / O₂ high power impulse magnetron sputtering discharge using an ionization region model[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(17): 171917.
- [18] DEPLA D, MAHIEU S, DE GRYSE R. Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(9): 2825-2839.
- [19] GUDMUNDSSON J T. Ionization mechanism in the high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) discharge[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2008, 100(8): 082013.
- [20] 韩明月, 李刘合, 李花, 等. 高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 等离子体放电时空特性研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 20-52.
- HAN Mingyue, LI Liuhe, Li Hua, et al. Temporal / spatial characteristics of plasma discharge by high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS)[J]. Surface Technology, 2019, 48(9): 20-52. (in Chinese)
- [21] VETUSHKA A, EHIASARIAN A P. Plasma dynamic in chromium and titanium HiPIMS discharges[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(1): 015204.
- [22] ANDERS A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(15): 4087-4090.
- [23] DEPLA D, DE GRYSE R. Target voltage measurements during DC sputtering of silver in a nitrogen / argon plasma[J]. Vacuum, 2003, 69(4): 529-536.
- [24] ZHANG D, ZUO X, WANG Z, et al. Comparative study on protective properties of CrN coatings on the ABS substrate by DCMS and HiPIMS techniques[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 394: 125890.
- [25] KONG Q, JI L, LI H, et al. Composition, microstructure, and properties of CrN_x films deposited using medium frequency magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(6): 2269-2274.

作者简介: 祁宇星, 男, 1997 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为等离子体表面工程。

E-mail: qiyuxing@nimte.ac.cn

汪爱英 (通信作者), 女, 1975 年出生, 博士, 研究员, 博士研究生导师。主要研究方向为表面强化涂层材料与功能改性。

E-mail: aywang@nimte.ac.cn