

磁控溅射法制备 Er_2O_3 薄膜及其力学性能研究

曹滢心¹, 吴宝珍¹, 杨朝明¹, 杨恒明¹, 罗栋威¹, 薛锐¹, 汪渊^{1, 2}

(1. 四川大学物理学院, 成都 610064;

2. 四川大学原子核科学与技术研究所辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 金属表面纳米化可以明显改善材料表面力学性能, 并能对原子的热扩散起到促进作用, 本文尝试采用材料表面纳米化技术改善 316L 不锈钢金属基底与 Er_2O_3 薄膜相结合的力学性能. 对 316L 不锈钢采用超音速微粒轰击法处理使得基底表面纳米化, 之后采用磁控溅射法在表面纳米化和粗晶粒的 316L 不锈钢基体上沉积 Er_2O_3 薄膜并进行 500 °C 和 700 °C 的退火. 发现薄膜在 500 °C 退火时相结构基本保持稳定, 在 700 °C 退火时 Er_2O_3 薄膜发生明显的单斜相向立方相的转变. 利用采用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)和纳米划痕测试对薄膜和基底的结合性能评价. 结果表明, 700 °C 退火后的薄膜的要比 500 °C 退火后的薄膜表面裂纹更少, 更平整, 且证得基底纳米化会使膜基结合性能得到提高.

关键词: Er_2O_3 薄膜; 表面纳米化; 膜基结合力

中图分类号: O469

文献标识码: A

DOI: 10.19907/j.0490-6756.2022.014002

Preparation of Er_2O_3 film by magnetron sputtering and its mechanical properties

CAO Ying-Xin¹, WU Bao-Zhen¹, YANG Zhao-Ming¹,

YANG Heng-Ming¹, LUO Dong-Wei¹, XUE Rui¹, WANG Yuan^{1, 2}

(1. College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Surface nanocrystallization can significantly improve the surface mechanical properties of metal materials and promote the thermal diffusion of atoms. This article attempts to use surface nanotechnology to improve the mechanical properties of the combination of 316L stainless steel metal substrate and Er_2O_3 thin film. The supersonic particle bombardment of 316L stainless steel was used to nanometerize the surface of the substrate, and then magnetron sputtering was used to deposit an erbium oxide film on the nanometerized and coarse-grained 316L stainless steel substrate and anneal at 500 °C and 700 °C. The phase structure of the thin film was basically stable when annealed at 500 °C. The erbium oxide film undergoes an obvious monoclinic to cubic phase transition when annealed at 700 °C. Using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (SEM) and friction test to evaluate the bonding properties of the film substrate. The results show that the annealed SEM image at 700 °C has fewer cracks and is smoother than that at 500 °C, and it is proved that the nanometerization of the substrate

收稿日期: 2021-06-04

基金项目: 国家自然科学基金(1177515)

作者简介: 曹滢心(1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为材料改性研究. E-mail: 542938442@qq.com

通讯作者: 汪渊. E-mail: wyuan@scu.edu.cn

will improve the bonding performance of the film substrate.

Keywords: Er₂O₃ film; Surface nanocrystallization; Membrane-based binding force

1 引言

在核能应用过程中,受控热核反应堆的主要燃料是氘,其可以通过β衰变产生热量,并在金属中以间隙原子的形式存在. 可以通过吸附扩散进入金属材料的晶格或缺陷中,促使金属材料发生相变或在缺陷部位产生高的应力而导致脆性化,同时氘是氢的同位素,会衰变并产生氦-3,对结构材料发生氢损伤^[1-6]. 所以在氘-氘(D-T)聚变装置中,降低材料的氘渗透性一直是一个关键问题^[1-8]. 316L 不锈钢是聚变反应堆的可选结构材料之一,但在 316L 不锈钢中,氘的渗透率很高. 因此,在不锈钢表面建立陶瓷薄膜可防氘渗透,这即可保证材料结构的性能,又可抑制氘渗透.

目前,主流的阻氘薄膜可分为氧化物薄膜、钛基陶瓷薄膜、硅化物薄膜、铝化物薄膜和复合材料等类别^[7-10]. 而 Er₂O₃ 薄膜可以在抑制氘的渗透的能力上,与 α-Al₂O₃ 薄膜相似,此外,当 Er₂O₃ 与其他材料接触时,在热载荷下表现出良好的力学稳定性和更低的吉布斯自由能,且其与 Li Pb 的相容性、Li(Er)的自愈性以及中等的辐射耐受能力等优点也使其成为研究对象.

制备 Er₂O₃ 薄膜的方法可分为物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)法,其中常用的有:金属有机物热分解(MOD)法和射频磁控溅射法等. 而粒子沉积速率快,衬底温升高,衬底与薄膜之间具有良好的粘附性等优点^[11,12]致使选择射频磁控溅射. 然而,金属基底与氧化物陶瓷薄膜间的线性热膨胀系数差异较大,热失配明显,会导致表面薄膜损坏或剥落. 使其阻氘能力下降,为了提高薄膜的使用寿命,通常采用热膨胀系数在 Al₂O₃ 和金属基体之间的中间过渡层来制备梯度复合薄膜^[13,14].

而本文采用基底表面纳米化的方式来增强薄膜与基底之间的结合力,从而提高薄膜的使用寿命. 金属表面纳米化可以显著改善金属材料的表面力学性能,促进原子的扩散,形成强韧性好、与基体结合牢固的转化层. 表面纳米化技术可为改善金属基体与薄膜的力学性能提供新途径.

2 实验方法

2.1 薄膜制备

试样为 10 mm×10 mm×1 mm 的 316L 不锈

钢片,砂纸逐级磨光到 3000#,然后用 10 μm 的金刚石膏抛光得到粗晶粒试样. 之后采用超音速微粒轰击处理 316L 不锈钢表面(微粒:280 目球形氧化铝,喷枪移送速率:2 mm/s,轰击道次:6)制得纳米化表面. 将经过纳米化后的不锈钢表面进行线切割,得到纳米化试样(10 mm×10 mm×1 mm 的 316L 不锈钢片). 对表面纳米化的不锈钢试样用 1500#砂纸轻轻磨光,除去表面粗糙层和污染层.

镀膜前将两种试样进行清洗,依次将其放入丙酮、酒精、去离子水中,用超声波清洗仪清洗分别清洗 5 min,之后压缩空气吹干. 本文采用 QX-500 超高真空反应磁控溅射设备制备 Er₂O₃ 薄膜. 靶材为纯度 99.99% 的纯钇,尺寸均为 φ 60 mm×5 mm. 以氩气为工作气体,氧气为反应气体,溅射方式为射频共溅. 靶材在镀膜前进行 15 min 预溅射,镀膜时氧气分压为 1.2×10⁻¹ Pa,氩气分压为 5.4×10⁻¹ Pa. 为了得到均匀的薄膜,在沉积过程中旋转试样夹头,钇靶与试样夹头之间的距离约 10 cm. 随后对两种不同基底 Er₂O₃ 薄膜进行 500 °C 和 700 °C 退火,退火前腔体真空度大于 1.0×10⁻⁴ Pa,之后不同基底 Er₂O₃ 薄膜在 500 °C 和 700 °C 退火 120 min,最后随真空系统自然冷却至室温.

表 1 不同温度退火后的 Er₂O₃ 薄膜

Tab. 1 Er₂O₃ films annealed at different temperatures

样品编号	基底	退火温度/°C
S1	316L	RT
S2	316L	500
S3	316L	700
S4	N	RT
S5	N	500
S6	N	700

2.2 薄膜表征

采用 X'Pert Pro MPD DY129 型号的 X 射线衍射仪对纳米化基底 Er₂O₃ 薄膜和非纳米化基底 Er₂O₃ 薄膜相结构进行研究. 用 JSM-5900LV 型号的扫描电子显微镜度纳米化基底 Er₂O₃ 薄膜和非纳米化基底 Er₂O₃ 薄膜表面的微观结构进行研究. 利用 MML 公司 NanoTest Vantage 纳米划痕仪器进行膜基结合力的研究.

3 结果与讨论

3.1 不同基底上氧化铒薄膜的表征

通过超音速微粒轰击法导致 316L 不锈钢表面粗糙度增加, 晶粒细化. 因此, 对 fcc-Fe 的反射剖面进行了 XRD 测试. 根据 fcc-Fe(111)和(200)两个布拉格反射峰的衍射线展宽计算纳米样品的平均晶粒尺寸. 从图 1 可以看出, 纳米样品的平均晶粒尺寸小于未纳米化平均尺寸. 并且基底纳米化之后的(111)和(200)方向的峰发生了峰的偏移. 表明经喷丸处理后的 316L 不锈钢, 在外荷载一直循环往复的作用下, 其表面的粗晶发生了强烈的塑性变形, 从而产生大量的缺陷, 如位错、层错等. 因此材料表面产生大量的残余应力. 由吕文博等人^[15]的实验可知经 X 射线衍射法测定材料表面的残余应力为压应力.

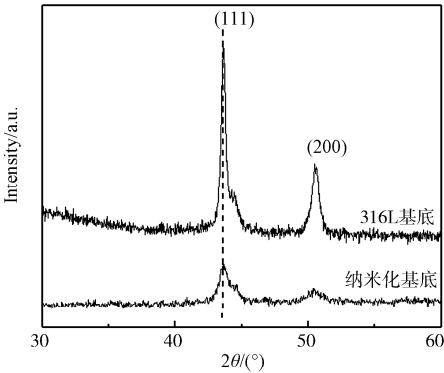


图 1 纳米化与未纳米化基底的掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 图
Fig. 1 Grazing incident X-ray diffraction technique (GIXRD) patterns of nano-and unnano-substrates

由实验结果可知, 使用超音速微粒轰击法使基底表面纳米化这一操作, 并不会影响 Er_2O_3 薄膜的相结构. 由图 2f, 2c 可知, 样品 S1 和 S4 的相结构相同且均为单斜相^[16].

用 SEM 观察样品 S1 和 S4 薄膜的表面形貌, 常温下, 316L 基底所制备的薄膜表面颗粒较大且疏散, 如图 3a 所示. 用超音速微粒轰击法改变基底形貌, 薄膜表面宏观形貌随基底形貌变化而变化, 表面颗粒较细小且紧密, 如图 3b 所示. 宏观上, 金属表面形成不可逆的凹坑, 形成塑性变形层. 微观下, 超音速微粒轰击法是用微粒以超高的动能轰击金属表面, 轰击过程中大部分转为热能, 小部分转为内应力, 并促使位错运动重排列, 形成小角度的晶界和亚晶界. 金属表面晶粒细化, 大幅度增加比表面积, 而比表面积大有利于 Er、O 等离子体在

316L 基底表面吸附, 但由于晶界密度高, 容易造成位错的堵塞, 所以并未增大薄膜的表面颗粒.

综上所述, 316L 基底表面纳米化能显著增加 Er_2O_3 薄膜的形核率, 并且能限制 Er_2O_3 薄膜颗粒长大的趋势.

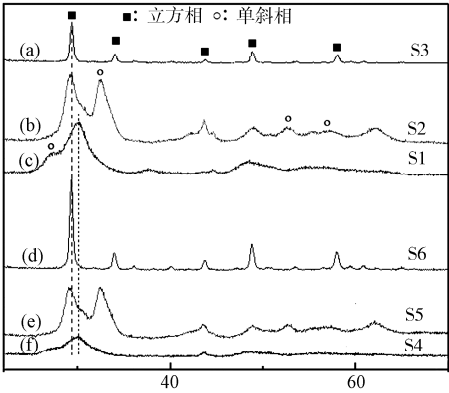


图 2 常温, 500 °C 和 700 °C 下退火纳米化与未纳米化基底 Er_2O_3 薄膜的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of erbium oxide films annealed and unannealed at ambient temperature, 500 °C and 700 °C

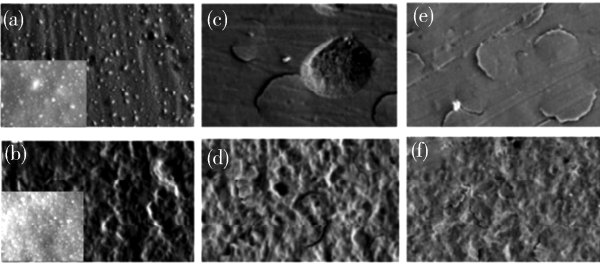


图 3 常温, 500 °C 和 700 °C 下退火纳米化与未纳米化基底 Er_2O_3 薄膜的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of erbium oxide thin films annealed and unannealed at room temperature, 500 °C and 700 °C

3.2 不同退火温度下氧化铒薄膜的表征

由图 2c, 2f 可知, 在常温下所镀 Er_2O_3 薄膜为亚稳态的单斜相. 这是因为用磁控溅射法制备薄膜, 粒子沉积到基底上并与其结合吸附. 在薄膜材料中, 由于粒子本身自带能动性和晶界的可动性, 除理想的外延生长情况外, 在其他情况下所生成的薄膜, 其结构不可避免地是亚稳定的.

将 S1, S4 样品放入真空退火炉中, 进行 500 °C 和 700 °C 退火, 保温 2 h. 如图 2 所示, 从退火后的 Er_2O_3 薄膜样品 (S2, S5) 的 XRD 图可以发现, 在 500 °C 退火条件下, Er_2O_3 薄膜的相结构衍射峰主要为单斜相的(401)衍射峰, 且含有少量立方相衍射峰. 当退火温度为 700 °C 时, Er_2O_3 薄膜中 (S3, S6) 除立方相结构外并未发现其他相, 这很可能是

单斜相 Er_2O_3 获得能量越过势垒, 从而导致单斜相向立方相的转化. 所以在本文中 与 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 相比单相纳米晶 Er_2O_3 (222) 薄膜生长的最佳条件是 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h .

由于 316L 不锈钢的热膨胀系数与 Er_2O_3 的热膨胀系数相差 4 倍左右, 因此在退火过程中, 基底与 Er_2O_3 薄膜的热应力不匹配, 产生薄膜剥落, 卷翘等现象, 如图 3c~3f 所示. 由图 3 可以得知相较于常温下所制备的薄膜表面, 退火后的薄膜表面更加平滑, 这是因为随着退火温度的升高, 粒子的动能和扩散速率逐渐增大, 这种现象导致小粒子的聚结产生为较大的粒子.

图 3e, 3f 为薄膜 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 SEM 图, 与图 3c, 3d $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 SEM 图片相比, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 SEM 图片的裂纹和剥落情况明显较 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时少, 这与薄膜的相结构有着密切的联系. 可能是因为不锈钢衬底与立方相 Er_2O_3 的晶格匹配度大于其与单斜相 Er_2O_3 的匹配度, 所以, 立方相的 Er_2O_3 不易与 316L 不锈钢衬底分离. 再者, 基底通过超音速微粒轰击法之后使不锈钢表面变得粗糙, 大量提高了比表面积, 和未纳米化光滑的基底比, 在溅射的过程中粒子与基底充分接触, 粘附力更强, 与 Petean 等^[17] 所研究的结果一致.

3.3 700 °C 退火后的膜基结合力

实验中, 纳米划痕的压头在法向载荷 F_N 作用的同时, 其向前运动将表面薄膜划开. 本实验采用纳米划痕法, 应用三段式划痕(划前扫描—划刻扫描—划后扫描)和斜坡加载的方式开展实验. 临界载荷数据是通过划动速率以及加载速率得到的, 经过测试系统以便于确定划动过程中的负载以及残余深度.

薄膜在载荷的作用下, 由图 4a 大致可以判断当划痕长度为 1.08 mm 时, 此时薄膜已从基底上完全脱离, 相应的光学显微镜照片图 4b 也证实了界面断裂的发生, Pd 曲线出现了较大的跳跃, 得其临界载荷 $\text{Lc1}=3.69\text{ N}$. 同理图 4c 可以大致断定划痕长度为 0.78 mm 时, 结合显微镜图像可知该处薄膜完全脱落, 此时 $\text{Lc2}=2.48\text{ N}$. 随着划痕长度的增长, 划痕曲线跳跃得更加剧烈, 说明界面断裂随划痕长度的增大而增加. 在划后扫描阶段, Rd 并不是连续高于 Pd, 而是与划痕曲线交错, 这说明在划后扫描阶段出现了已发生薄膜的局部剥离, 使得扫描头出现跳跃. 图 4 分别表征了 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后 Er_2O_3 薄膜 316L 与基体间的结合强度值, 由 Lc1 , Lc2 可知 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后基底纳米化所制的薄膜结合力优于基底未纳米化的薄膜. 所以使用超音速微粒轰击法致使 316L 表面纳米化可以提高薄膜与基底的结合力.

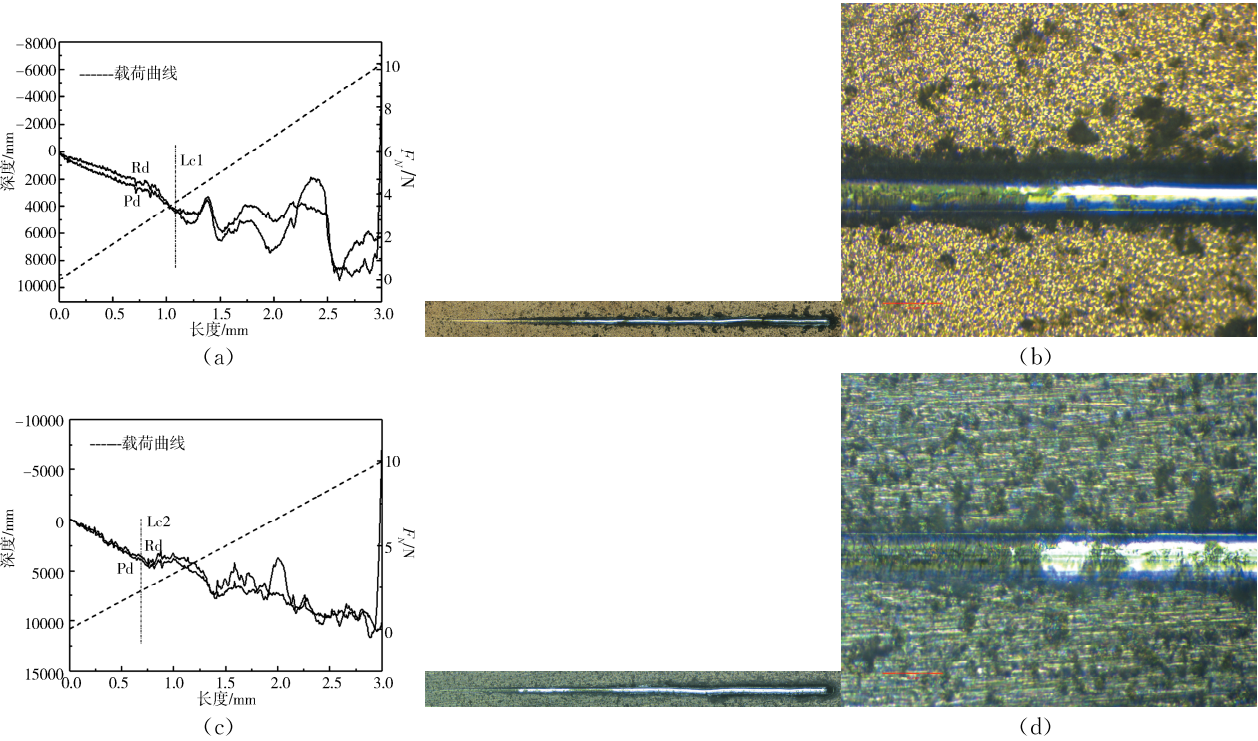


图 4 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后 Er_2O_3 薄膜的纳米划痕行为图和显微镜照片: (a, b) 基底纳米化; (c, d) 316L 基底
Fig. 4 Nano scratch behavior of Er_2O_3 films annealed at $700\text{ }^\circ\text{C}$ and micrographs: (a, b) substrate nanocrystallization; (c, d) 316L substrate

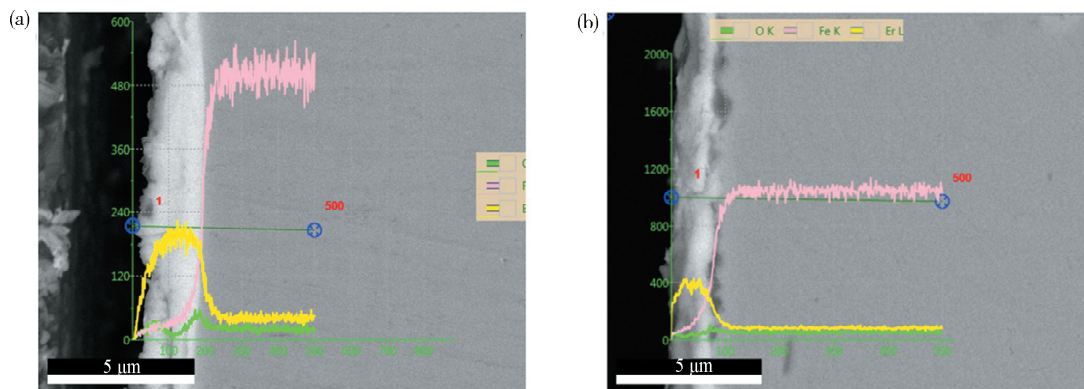


图 5 700 °C 退火后 Er_2O_3 薄膜截面 SEM 图: (a) 316L 基底; (b) 纳米化基底

Fig. 5 SEM images of cross section at Er_2O_3 film annealed at 700 °C: (a) 316L substrate; (b) nano substrate

从图 5 中线扫可以看出元素分布含量情况。由图 5a, 5b 所示, 在薄膜与基底的界面处, 两者出现差别, 316L 基底在交界处 Fe 含量迅速上升, Er, O 粒子含量急速减小。反观纳米化基底, Fe 含量也迅速上升, 但是 Er 含量相较于 316L 基底下降缓慢, O 含量还有小幅度的增加随后下降。从而侧面证明纳米化之后的基底结合性能好。

通过纳米划痕实验可以得出薄膜与基底的结合力大小。根据文献所知, 实验会对显示的数据进行校正, 目的是减小小划动过程中的误差, 这样在划痕载荷和最小扫描力(卸载后)下显示的是真实的深度数据。

4 结 论

本文采用磁控溅射方法制备了 Er_2O_3 薄膜并对薄膜进行了不同温度(500 °C、700 °C)的退火处理。结果表明随退火温度升高, Er_2O_3 薄膜相结构发生改变。常温下薄膜为单斜相, 500 °C 退火薄膜存在两种相结构, 分别为单斜相和立方相, 700 °C 退火薄膜中的相结构全部转变为立方相。从 SEM 图可知, 薄膜通过 500 °C 退火时的脱落程度明显 700 °C 退火。

通过纳米划痕方法测量了 700 °C 退火后的 Er_2O_3 薄膜与基体间的临界值, 证得 316L 不锈钢经过纳米化处理后会增加薄膜与基底之间的结合力。可能是因为基底表面晶粒尺寸减小, 比表面积增大, 表面活性增强, 在溅射的过程中粒子与基底充分结合, 粘附性更强。所以可以采用基底纳米化的方式来提高基底与薄膜之间的结合力。

参考文献:

[1] Fischer F D, Svoboda J. Formation of bubbles by

hydrogen attack and elastic-plastic deformation of the matrix [J]. *Int J Plasticity*, 2014, 63: 110.

[2] San Marchi C, Somerday B P, Robinson S L. Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2007, 32: 100.

[3] 方文玉, 王晓雯, 郑勤, 等. Co-Mo 共掺杂 Al_2O_3 电子结构及透射率的第一性原理计算[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2020, 57: 135.

[4] 张艳丽, 成钢, 许小宗, 等. Ag 层厚度对 FePd 薄膜的结构和磁性能的影响[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 609.

[5] Sezgin J G, Bosch C, Montouchet A, *et al.* Modeling of hydrogen induced pressurization of internal cavities [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2017, 42: 15403.

[6] Khomenkova L, Chauvat M P, Marie P, *et al.* Thermally induced evolution of optical and structural properties of Er_2O_3 films grown on Si substrates by thermal atomic layer deposition [J]. *Mater Lett*, 2020, 263: 127216.

[7] Park J H, Domenico T, Dragel G, *et al.* Development of electrical insulator coatings for fusion power applications [J]. *Fusion Eng Des*, 1995, 27: 682.

[8] Luo L M, Liu Y L, Liu D G, *et al.* Preparation technologies and performance studies of tritium permeation barriers for future nuclear fusion reactors [J]. *Surf Coat Tech*, 2020, 403: 126301.

[9] Liu Z, Yang B, Tian L, *et al.* Development and outlook of advanced nuclear energy technology [J]. *Energy Strat Rev*, 2021, 34: 100630.

[10] Devia D M, Restrepo-Parra E, Arango P J. Comparative study of titanium carbide and nitride coatings grown by cathodic vacuum arc technique [J].

Appl Surf Sci, 2011, 258: 1164.

[11] Houben A, Rasiński M, Gao L, *et al.* Tungsten nitride as tritium permeation barrier [J]. Nucl Mater Energy, 2020, 24: 100752.

[12] Zhang G K, Chen C A, Luo D L, *et al.* An advance process of aluminum rich coating as tritium permeation barrier on 321 steel workpiece [J]. Fusion Eng Des, 2012, 87: 1370.

[13] Wu Y, He D, Li S, *et al.* Deuterium permeation properties of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ composite coating prepared by MOCVD on 316L stainless steel [J]. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41: 7425.

[14] Liu S, Ju X, Qiu J, *et al.* Tritium-permeation-barrier properties of erbium oxide (TPB) coating on CLAM steel [J]. Fusion Eng Des, 2019, 138: 347.

[15] 吕文博, 张海, 韩俊豪, 等. 微粒子喷丸的残余应力场和表面粗糙度仿真[J]. 金属热处理, 2018, 43: 227.

[16] 李新连, 吴平, 邱宏, 等. 脉冲磁控溅射法制备单斜相氧化钬涂层 [J]. 物理学报, 2011, 60: 036805.

[17] Petean P G C, Aguiar M L. Determining the adhesion force between particles and rough surfaces [J]. Powder Technol, 2015, 274: 67.

引用本文格式:

中文: 曹溱心, 吴宝珍, 杨朝明, 等. 磁控溅射法制备 Er_2O_3 薄膜及其力学性能研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59: 014002.

英文: Cao Y X, Wu B Z, Yang Z M, *et al.* Preparation of Er_2O_3 film by magnetron sputtering and its mechanical properties [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2022, 59: 014002.