

TỔNG HỢP MÀNG CỨNG CrN BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ MẠ ION (SIP)

**Đinh Thị Mộng Cẩm, Nguyễn Hữu Chí, Lê Khắc Bình, Trần Tuấn,
Nguyễn Thị Hải Yến, Trần Quang Trung**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG – HCM

(Bài nhận ngày 09 tháng 11 năm 2006, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 26 tháng 05 năm 2007)

TÓM TẮT: *Màng CrN được dùng làm lớp phủ bảo vệ bề mặt vật liệu do có những tính chất đặc biệt như: độ cứng cao, nhiệt độ làm việc lớn, độ chống mài mòn và tính trơ hoá học cao. Màng CrN được tổng hợp trên đế inox bằng phương pháp phun xạ mạ ion với áp suất khoảng 9.10^{-3} torr. Màng thu được có cấu trúc tinh thể tốt với định hướng chủ yếu theo mặt (111) song song với bề mặt mẫu. Cấu trúc tinh thể và độ bám dính của màng phụ thuộc vào nồng độ khí N_2 và thế hiệu dịch trên đế. Màng có độ chống ăn mòn cao khi ngâm trong hai môi trường giả (môi trường acetat và môi trường mô hôi).*

I. GIỚI THIỆU

Ngày nay, màng cứng đang được các phòng thí nghiệm trên thế giới quan tâm nghiên cứu, bởi một số tính chất đặc biệt như: độ cứng cao, nhiệt độ làm việc lớn, chống mài mòn và tính trơ hoá học cao [1-12]. Trong các loại màng cứng thường gặp như CrN, TiN, TiCN, màng CrN ngày càng phổ biến và trở thành vật liệu công nghệ quan trọng do có độ cứng khá cao (độ cứng Vickers có thể lên đến 2000 HV), chịu được sự gia công nhiệt trên 700 °C [13-15], chống mài mòn, ăn mòn cao đặc biệt đối với Cl, F và có độ bám dính tốt trên đế inox [16],[17], đồng thời màng CrN ít giòn hơn các loại màng cứng khác nên nó phù hợp hơn trong việc bảo vệ bề mặt các vật liệu mềm (hợp kim Al, inox) [1],[17],[18]. Với những đặc tính nổi bật đó, màng CrN được ứng dụng dùng làm lớp phủ bảo vệ bề mặt dụng cụ cắt gọt, mũi khoan, các bộ phận máy móc ô trục, khuôn kéo sợi khuôn đúc... [1],[14],[19].

Tính chất của màng phụ thuộc rất lớn vào các phương pháp tạo màng, do đó trong những năm gần đây có nhiều công trình nghiên cứu tính chất của màng CrN được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau. Trong đó, phương pháp phun xạ mạ ion (SIP) được xem là phương pháp hữu hiệu nhất để tạo màng CrN vì có thể điều khiển được quá trình làm việc, nhiệt độ phủ thấp, cho độ bám dính tốt, mật độ màng cao.

Mục tiêu của công trình này là tổng hợp màng CrN bằng phương pháp phun xạ mạ ion, sau đó khảo sát cấu trúc tinh thể, độ bám dính, ứng suất và độ bền hoá học của màng theo thế hiệu dịch và nồng độ khí nito.

2. THỰC NGHIỆM

Màng CrN được tổng hợp bằng phương pháp phun xạ mạ ion trong hỗn hợp khí hoạt tính N_2 và khí làm việc Ar (cả hai có độ tinh khiết 99,99%). Khoảng cách bia đế không đổi là 4,5cm. Tất cả các màng được tạo từ bia kim loại Cr với độ tinh khiết 99,99%, kích thước 10x20cm. Để được chọn trong công trình này là inox 304 được làm sạch bằng hoá học, rửa trong máy siêu âm với acetone, ethanol trước khi đem vào buồng chân không để tẩy lớp oxit bằng plasma phóng điện 1000V ở áp suất 10^{-2} torr. Thời gian tổng hợp màng là 60 phút, cường độ 0,5A với áp suất 9.10^{-3} torr, nồng độ N_2 50%, 60% thế hiệu dịch thay đổi từ 0V đến -60V.

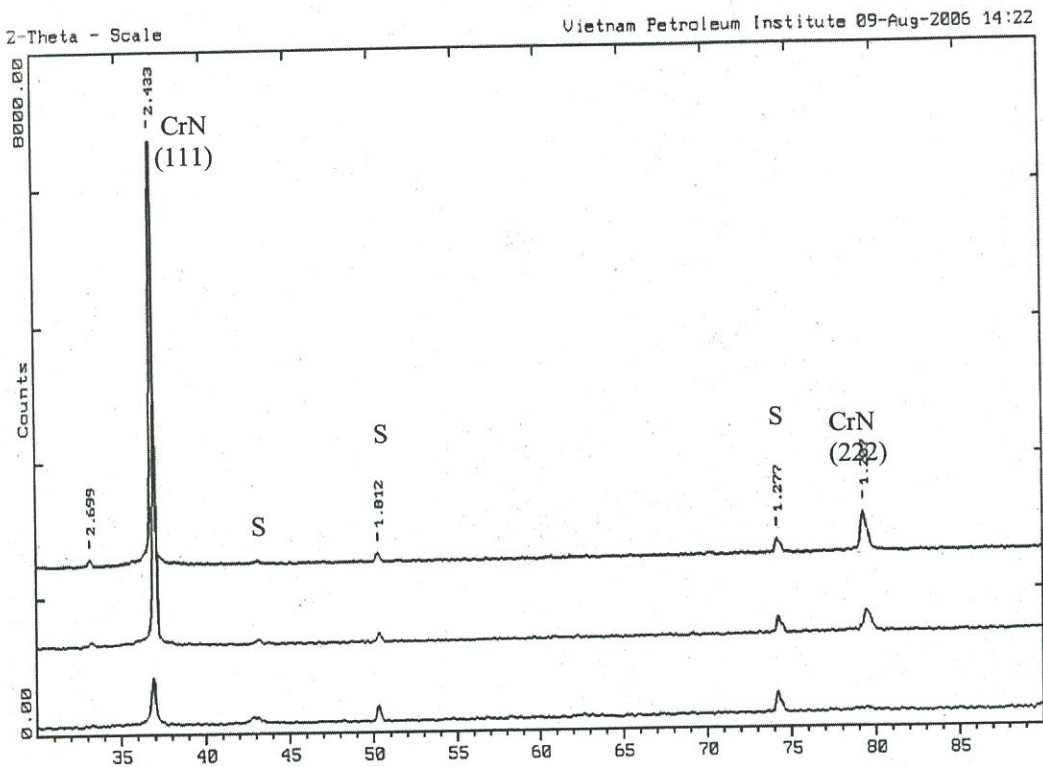
Cấu trúc tinh thể, sự định hướng của các mặt tinh thể, ứng suất màng được khảo sát từ phổ nhiễu xạ tia X. Độ dày của màng được đo bằng phương pháp Stylus, tại phòng thí nghiệm Công

nghe Nano. Độ bám dính được xác định bằng phương pháp rạch sau đó dùng kính hiển vi SM (Stereo microscope olympus) tại phòng Công nghệ Sinh học Phân tử Trường ĐHKHTN với độ phóng đại 200 lần, để quan sát. Dùng hai môi trường giả, môi trường mờ hôi và môi trường acetat, để kiểm tra độ bền hoá học của màng tạo được.

3. KẾT QUẢ – BÀN LUẬN

3.1. Cấu trúc tinh thể

Quan sát phổ nhiễu xạ tia X của tất cả các mẫu tạo được, ta nhận thấy, tất cả các màng đều có cấu trúc tinh thể tốt. Tinh thể của màng định hướng chủ yếu theo các mặt thuộc pha CrN có cấu trúc lập phương tâm mặt. Đỉnh phổ có cường độ mạnh nhất tương ứng với sự định hướng theo mặt (111) song song với bề mặt đế. Tuy nhiên, cường độ, vị trí của các đỉnh phổ thay đổi khi thay đổi các điều kiện tạo màng.

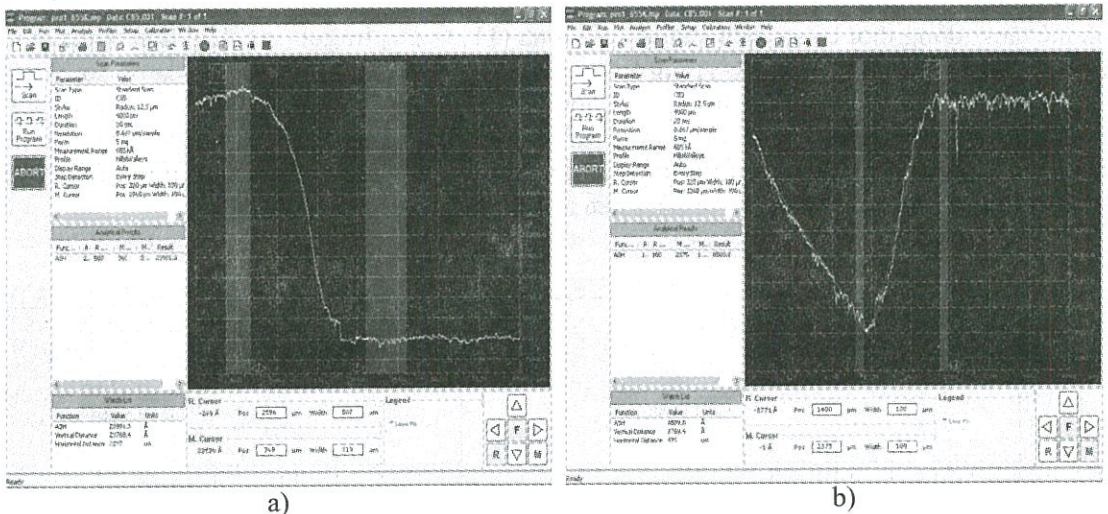


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu được tổng hợp với V_{hd} khác nhau, nồng độ $N_2 = 60\%$. (S – đỉnh nhiễu xạ của đế).

Từ phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu được tạo với thế hiệu dịch khác nhau: 0, -50V, -60V, tại nồng độ $N_2 = 60\%$ cho thấy, khi tăng thế hiệu dịch từ 0V đến -50V cường độ của đỉnh đặc trưng (111) tăng mạnh. Nhưng nếu tiếp tục tăng thế hiệu dịch trên -50V ($V_{hd} = -60V$) thì cường độ đỉnh phổ (111) bắt đầu giảm nhanh mặc dù tinh thể vẫn định hướng chủ yếu theo mặt (111).

Khi áp thế hiệu dịch $V_{hd} = -50V$, mật độ mầm được tạo ra trên đế dày đặc, do các hạt được gia tốc đến để nhiều hơn so với khi $V_{hd} = 0V$. Điều đó có nghĩa là tốc độ ngưng tụ trên màng lớn. Sự phát triển màng chủ yếu theo hướng vuông góc với mặt (111), do đó độ dày màng tăng và màng được tạo ra có cấu trúc sớ bó chặt, đồng nhất. Trong khi đó cường độ đỉnh phổ tỉ lệ các vi tinh thể trong màng có bề mặt mạng song song bề mặt đế. Như vậy, khi áp thế hiệu dịch $V_{hd} = -50V$, độ dày của màng tăng dẫn đến cường độ vạch phổ (111) tăng mạnh. Tuy nhiên, khi áp thế hiệu dịch cao hơn ($V_{hd} = -60V$), trong quá trình tăng trưởng màng, bề mặt màng bị bắn phá liên tục bởi các ion năng lượng cao, như vậy ngoài việc tăng trưởng màng, bản thân màng vừa được thành lập cũng bị tái phun xạ. Lúc này, tốc độ tái phun xạ lớn hơn tốc độ ngưng tụ trên màng. Do đó, độ dày của màng giảm. Theo như giải thích ở trên, thì độ dày của màng giảm sẽ dẫn đến cường độ chùm nhiễu xạ giảm. Để khẳng định lại lập luận trên, chúng tôi tiến hành đo độ dày của màng được tạo khi không có thế hiệu dịch và màng được tạo với thế hiệu dịch $-60V$, bằng phương pháp cơ với máy đo độ dày sử dụng stylus. Từ kết quả đo (Hình 2) cho thấy, độ dày của màng khi áp thế hiệu dịch $-60V$ (850,9 nm) nhỏ hơn gần 3 lần so với khi không áp thế hiệu dịch (2399 nm).

Như vậy chúng tỏ rằng, trong trường hợp thế hiệu dịch $-60V$, màng bị tái phun xạ nên độ dày của màng giảm.



Hình 2. Màn hình kết quả đo độ dày màng, a) $V_{hd} = 0V$, b) $V_{hd} = -60V$

Ngoài sự thay đổi cường độ, đỉnh phổ (111) còn dịch chuyển đến vị trí góc 2θ thấp hơn khi tăng thế hiệu dịch, nguyên nhân là do ứng suất nén của màng tăng, bởi vì khi có thế âm áp trên đế trong suốt quá trình phủ sẽ gia tăng sự bắn phá của ion năng lượng cao lên bề mặt màng, các ion này dễ dàng chèn vào giữa các nút mạng, dòn các nguyên tử lân cận ra ngoài và kết quả cuối cùng là mạng nở rộng. Ứng suất của màng CrN tại đỉnh (111) được ước tính trực tiếp thông qua công thức[20]:

$$\sigma_f = -\frac{E}{2\nu} \frac{(d - d_0)}{d_0} \quad (1)$$

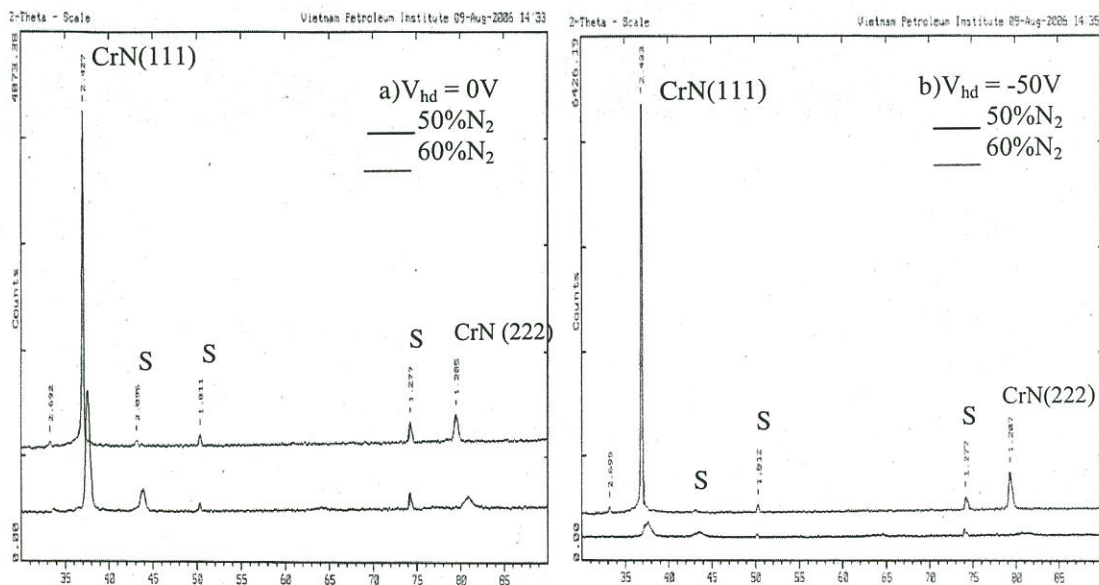
trong đó, $E = 400GPa$: modul Young; d : khoảng cách mặt mạng trong màng chứa ứng suất; $d_0 = 2,394A^0$: khoảng cách mặt mạng trong mạng khối không có ứng suất, được xác định từ phổ

nhieu xạ; $\nu = 0,28$: hệ số Poisson. Từ kết quả tính toán Bảng 1, cho thấy, rõ ràng khi tăng thể hiệu dịch thì ứng suất nén của màng tăng.

Bảng 1. Ứng suất của các mẫu tổng hợp với các thông số tạo màng khác nhau.

P(Ar+N ₂) (torr)	N ₂ (%)	Thế hiệu dịch (V)	d(A ⁰)	σ_f (GPa)
9.10 ⁻³	50	0	2,393	0,298
		-50	2,405	-3,282
9.10 ⁻³	60	0	2,427	-9,846
		-50	2,433	-11,636

Quan sát phổ nhiễu xạ của các mẫu được tổng hợp với nồng độ N₂ khác nhau 50% và 60% trong cả hai trường hợp: V_{hd} = 0V (Hình 3a), V_{hd} = -50V (Hình 3b), cho thấy: khi tăng nồng độ N₂ cường độ đỉnh phổ (111) tăng mạnh; độ rộng phổ hẹp lại chứng tỏ kích thước hạt tăng, bậc tinh thể tăng; đồng thời có sự dịch chuyển của đỉnh (111) về vị trí góc 2 θ thấp hơn nghĩa là ứng suất nén của màng tăng (Bảng1). Trong trường hợp này, nguyên nhân chủ yếu là do sự bắn phá của hạt trung hoà nitrogen năng lượng cao. Ion N⁺ được gia tốc bằng sụt thế katốt (400V), sau khi trung hoà chúng phản xạ từ bia và bay thẳng đến đế, bắn phá màng. Năng lượng bắn phá càng lớn khi nồng độ N₂ càng lớn. Đây cũng là nguyên nhân để giải thích kích thước hạt và ứng suất nén tăng khi tăng nồng độ N₂ từ 50% đến 60%.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X với nồng độ N₂ khác nhau, a) V_{hd}=0V, b) V_{hd}= -50V (S – đỉnh nhiễu xạ của đế)

$$b = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

với $\lambda = 1,5406\text{\AA}$; θ là vị trí góc nhiễu xạ, được lấy từ số liệu đo phổ nhiễu xạ; B độ rộng vạch nhiễu xạ ở vị trí $\frac{1}{2}$ cường độ cực đại.

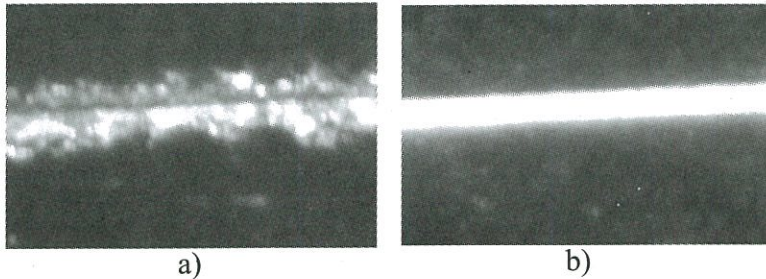
Kết quả tính toán trình bày trong Bảng 2 cho thấy kích thước hạt tăng khi nồng độ N₂ tăng.

Bảng 2 Kích thước hạt của các màng CrN có nồng độ N₂ khác nhau

V _{hd} (V)	N ₂ (%)	B	θ	b(nm)
0	50	0,4947	37,565 ⁰	35,359
	60	0,2502	37,023 ⁰	69,411
-50	50	0,8336	37,619 ⁰	21
	60	0,2306	36,917 ⁰	75,206

3.2. Độ bám dính

Độ bám dính của màng được khảo sát bằng phương pháp rạch, trong trường hợp màng được tạo khi không áp thế hiệu dịch và khi áp thế hiệu dịch -50V. Sau đó quan sát vết rạch qua kính hiển vi SM (Stereo microscope olympus) với độ phóng đại 200 lần.



Hình 4. Ảnh vết rạch của các màng CrN với N₂ = 60%; a) V_{hd} = 0V, b) V_{hd} = -50V

Từ ảnh vết rạch trên màng cho thấy, vết rạch trên màng tạo khi không áp thế hiệu dịch (Hình 4a) có hình răng cưa, không đều, hai bên bờ vết rạch có hiện tượng bong tróc, trong khi vết rạch trên màng phủ với thế hiệu dịch -50V (Hình 4b) rất sắc nét, đều, hai bên bờ vết rạch thẳng và đều.

Kết quả đó chứng tỏ độ bám dính giữa màng và đế khi có thế hiệu dịch áp trên đế trong suốt quá trình phủ tốt hơn khi không áp thế hiệu dịch. Trong trường hợp có thế hiệu dịch, các ion được gia tốc đến đế và năng lượng ion đạt đến đế cũng chính bằng thế dịch âm đó, do đó ion khí làm việc và ion nguyên tử phún xạ có thể đâm sâu vào bề mặt đế, làm biến thể cấu trúc và sản sinh sai hỏng bên trong. Sự sản sinh sai hỏng và tái phún xạ bề mặt đế sẽ làm nhoe lớp phân giới, được gọi là quá trình giả khuếch tán, chính quá trình này làm cho độ bám dính giữa màng và đế tốt hơn.

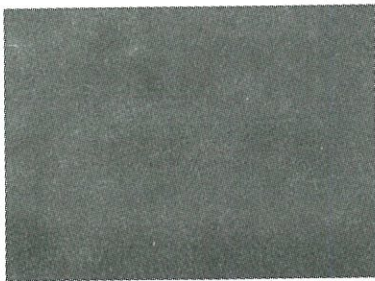
Kết hợp những kết quả khảo sát về cấu trúc tinh thể của màng cho thấy với thế hiệu dịch -50V màng thu được có cấu trúc tinh thể và độ bám dính tốt nhất.

3.3. Độ bền hoá học

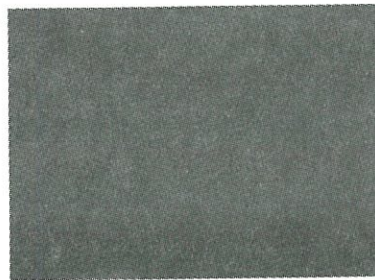
Áp dụng tiêu chuẩn về độ bền chống ăn mòn, công trình này đã tiến hành thử nghiệm tính chất bảo vệ của màng CrN bằng cách ngâm mẫu trong hai môi trường ăn mòn (môi trường giả): môi trường acetat và môi trường mồ hôi (Bảng 3).

Bảng 3. Thành phần và điều kiện thử nghiệm của 2 môi trường giả

Môi trường	Thành phần	Điều kiện thử nghiệm	
		Thời gian (h)	Nhiệt độ (°C)
Acetat	Acid acetic (CH ₃ COOH) :25% Tinh thể Natri acetat (CH ₃ COONa) :50% Nước :25%	24	20 ± 2
Mồ hôi	NaCl :20g/l Amoniclorua :17,5g/l Ure (CO(NH ₂) ₂) :5g/l Acid acetic (CH ₃ COOH) :2,5g/l Acid lactic (CH ₃ .CHOH.COOH) :15g/l NaOH. pH = 4,7	24	40 ± 2

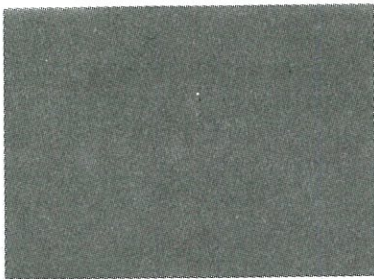


a)

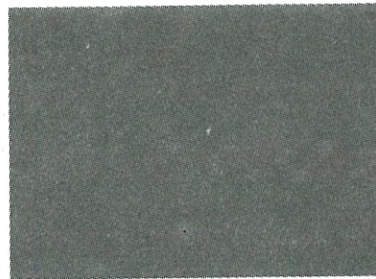


b)

Hình 5. Ảnh bề mặt màng được tạo với N₂ = 60%, V_{hd} = 0V, a) trước khi ngâm, b) sau khi ngâm.



a)



b)

Hình 6. Ảnh bề mặt màng được tạo với N₂ = 60%, V_{hd} = -50V, a) trước khi ngâm, b) sau khi ngâm.

Hình 5 và Hình 6 là ảnh chụp bề mặt màng được tạo ở các điều kiện khác nhau khi đưa vào kính hiển vi soi nổi. Quan sát bề mặt màng của các mẫu trước khi ngâm và sau khi ngâm trong

hai môi trường giả nhận thấy bề mặt mẫu sau khi ngâm không thay đổi, không có điếm ăn mòn, lóc (tróc), bong thành lớp và xây xác. Như vậy, màng CrN trơ trong hai môi trường ăn mòn. Căn cứ theo tiêu chuẩn đánh giá về tính chất bảo vệ của lớp phủ thì tất cả các màng CrN tạo được trong công trình này có độ bền chống ăn mòn rất tốt hay màng có độ bền hoá học cao.

4. KẾT LUẬN

Công trình này đã tổng hợp được màng CrN bằng phương pháp phun xạ mạ ion có cấu trúc tinh thể tốt với một pha duy nhất và định hướng mạnh theo mặt (111) song song với bề mặt đế. Một số kết luận thu được thông qua việc khảo sát ảnh hưởng của thế hiệu dịch (V_{hd}), nồng độ N_2 , đến cấu trúc tinh thể, độ bám dính, độ bền hoá học của màng:

1. Khi tăng thế hiệu dịch thích hợp ($V_{hd} = -50V$ khi nồng độ $N_2 = 60\%$) hoặc tăng nồng độ N_2 (60%), cường độ đỉnh phổ (111) tăng mạnh, màng có cấu trúc tinh thể tốt hơn, bó chặt hơn đồng thời ứng suất nén của màng tăng. Tuy nhiên, màng bị tái phun xạ khi thế hiệu dịch $> -50V$.
2. Độ bám dính của màng có áp thế hiệu dịch tốt hơn trường hợp không có thế hiệu dịch.
3. Màng CrN tạo được có độ bền hoá học cao đối với hai môi trường giả.

SYNTHESIS OF CrN HARD COATINGS BY SPUTTER ION PLATING

Dinh Thi Mong Cam, Nguyen Huu Chi, Le Khắc Bình, Tran Tuan,
Nguyen Thi Hai Yen, Tran Quang Trung
University of Natural Sciences, VNU- HCM

ABSTRAC: CrN film is used as a protective coating on material surfaces for its special properties such as high hardness, high thermal stability, high corrosion and wear resistance. CrN thin films were deposited by sputter ion plating on stainless steel substrates at deposition pressure of 9.10^{-3} torr. Thin films have good crystal structure, with preferred orientation on (111) planes parallel to sample surface. Crystal structure and adherence of CrN coatings depend on the nitrogen content in the sputtering gas and substrate bias. Thin films have high corrosion resistant in imitative mediums (acetate medium, sweaty medium).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Shokouhy, M.M. Larijani, M. Ghoranneviss, S.H. Haji Hosseini G, M. Yari, A.H. Sari, M. Gholipur Shahraki, *Thin Solid Films* 515(2), pp. 571-575 (2005).
- [2]. N. Frangis, D. Papapetros, I. Tsiaoussis, S. Logothetidis, *Surf. Coat. Technol.*200(22-23), pp. 6201-6205(2005).
- [3]. A. Barata, L. Cunha, C. Moura, *Thin Solid Films* 398, 501 (2001).
- [4]. G. Wei, A. Rar, J.A. Barnard, *Thin Solid Films* 398, 460 (2001).
- [5]. Sanjiv Kumar, V.S. Raju, R. Shekhar, J. Arunachalam, A.S. Khanna, *Thin Solid Films* 388, 195 (2001).
- [6]. Fan-Bean Wu, Jeng-Jen Li, Jenq-Gong Duh, *Thin Solid Films* 377, 354 (2000).
- [7]. G. Bertrand, H. Mahdjoub, C. Meunier, *Surf. Coat. Technol.* 126, 199 (2000).
- [8]. C. Mendibide, P. Steyer, C. Esnouf, P. Goudeau, D.Thiaudiere, M.Gaihanou, J.Fontaine, *Surf. Coat. Technol.* 200, 165 (2005).
- [9]. C. Mendibide, P. Steyer, J.-P. Millet, *Surf. Coat. Technol.* 200, 109 (2005).
- [10]. X.T. Zeng, S. Zhang, C.Q. Sun, Y.C. Liu, *Thin Solid Films* 424, 99 (2003).
- [11]. P. Hones, R. Consiglio, N. Randall, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* 125, 179 (2000).
- [12]. P. Hones, R. Sanjinés, F. Lévy, *Thin Solid Films* 332, 240 (1998).
- [13]. A. Lippitz, Th. Hubert, *Surf. Coat. Technol.* 200, 250 (2005).
- [14]. SangYul Lee, *Surf. Coat. Technol.* 193, 55 (2005).
- [15]. Da-Yung Wang, Jian-Hong Lin, Wei-Yu Ho, *Thin Solid Films* 332, 295 (1998).
- [16]. E. Martinez, R. Sanjinés, O. Banakh, F. Lévy, *Thin Solid Films* 447, 332 (2004).
- [17]. Lars – Erik Gustavsson, *Hollow Cathode Deposition of Thin Film*, Uppsala University, Sweden (2006).
- [18]. S. K. Pradhan, C. Nouveau, A. Vasin, M.-A. Djouadi, *Surf. Coat. Technol.* 200, 141(2005).
- [19]. Peter Wilhartitz, Sabine Dreer, Peter Ramminger, *Thin Solid Films* 447, 289 (2004).
- [20]. Nguyễn Hữu Chí. *Giáo trình vật lý màng mỏng*, Trường ĐHKHTN TP. Hồ Chí Minh.