

非对称双极脉冲反应磁控溅射 制备 TiN/NbN 多层膜

TiN/NbN Multilayers Prepared by Asymmetrical
Bipolar pulsed Reactive Magnetron Sputtering

黑立富,徐俊波,陈良贤,李成明,吕反修

(北京科技大学 材料科学与工程学院,北京 100083)

HEI Li-fu, XU Jun-bo, CHEN Liang-xian, LI Cheng-ming, LU Fan-xiu

(School of Materials Science and Engineering, University
of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 采用非对称双极脉冲磁控溅射制备了一系列不同调制周期的 TiN /NbN 纳米多层膜,利用 X 射线衍射分析(XRD)、纳米压痕仪、扫描电子显微镜(SEM)表征了薄膜的微观结构、力学性能和断口形貌。结果表明,在调制周期为 19.86nm 时,纳米压痕硬度达到 43GPa。利用三点弯曲法形成裂纹的扩展,并观察到了裂纹的偏转特征。

关键词: 纳米多层膜;力学性能;调制周期

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)07-0092-05

Abstract: TiN /ZrN multilayers with different modulation periods were prepared by asymmetrical bipolar pulsed reactive magnetron sputtering. The microstructure, mechanical properties and fracture characteristics of multilayers were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and nanoindentation. The results show that the nanohardness reaches to 43GPa at modulation period 19.86nm. The fracture morphology of TiN/NbN multilayer was observed by SEM after three-point bending test, which reveals that the cracks in the multilayer have a tendency of deflection at the interfaces and thus a higher cracking resistance of the multilayer can be induced.

Key words: nanomultilayers; mechanical property; modulation period

自 1987 年 Helmersson^[1] 等报道在 TiN /VN 纳米多层膜中获得高达 50GPa 的硬度之后,与单组分薄膜相比,由两种材料交替沉积形成的纳米多层膜因超模量效应和超硬效应而得到广泛关注。目前,对氮化物多层膜的研究主要集中在 TiN, TaN, NbN, AlN, CrN 等体系^[2-5], TiN/NbN 是同构超点阵纳米超硬多层膜的典型。Barshilia 等人的研究表明^[6]: TiN/NbN 的纳米压入硬度会随着多层膜的调制周期而变化。当其调制周期为 4.8nm 时出现峰值硬度 40GPa,而单层 TiN 与 NbN 的硬度分别是 22GPa 和 18GPa。X. T. Zeng 等人同样研究了调制周期与 TiN/NbN 多层膜硬度的变化规律^[7]。他们的结论是:当调制周期在 7.5~8.5nm 范围时,多层膜获得最佳的力学性能表现,其硬度与结合力测试的临界载荷分别为 40GPa 和 42~50N。值得注意的是, X. T. Zeng 的研究结合了调制比对多层膜硬度的影响,调制比会很大程度上影响多层膜的硬度以及硬度与结合力之间的协调关系。另外, Barshilia 和 X. T. Zeng 对 TiN/NbN 纳米

多层膜的研究都是利用反应磁控溅射的方法制备样品的。本工作采用非对称双极脉冲磁控溅射制备了一系列不同调制周期的 TiN/NbN 纳米多层膜,研究了多层膜的结构和力学性能。

1 实验材料和方法

1.1 TiN/NbN 纳米多层膜的制备

TiN/NbN 纳米多层膜的制备是在 TSU-600 多功能镀膜机上采用 40kHz 非对称双极脉冲磁控反应溅射方法进行的。试验的基片为高速钢。试验采用金属 Ti 靶和 Nb 靶(纯度均为 99.99%)作为溅射源,靶直径 $\phi 50\text{mm}$,厚 4mm。在沉积之前,先在高速钢抛光处理后,分别用丙酮、无水乙醇、蒸馏水等溶液配合超声波对高速钢进行预清洗。真空室的本底真空为 $7.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。首先制备了 TiN 和 NbN 单层膜,以确定合适的沉积工艺。多层薄膜制备在 Ar(99.99%)和 N_2 (99.99%)的混合气氛中进行,工作气压为 0.3Pa。基

片与 Ti 靶和 Nb 靶的距离均为 60mm, 基片沉积温度为 200℃, Ti 靶和 Nb 靶的功率分别为 200W 和 100W。预先沉积 5min 的 Ti 过渡层, 通过旋转电机控制基片运动速度获得不同调制周期的 TiN/NbN 纳米多层膜。

1.2 TiN/NbN 多层膜的特征

利用 D/max-rB 型掠角和高角 X 射线衍射仪分别测定 TiN/NbN 多层膜的调制周期和相结构, 并根据电子能量色散谱(EDX)测量 Ti 和 Nb 的含量计算多层膜的调制比。利用扫描电子显微镜表征 TiN/NbN 多层膜的断口形貌; 利用 MTS 公司的 XP 型纳米压痕仪, 采用连续刚度方式测量多层膜的硬度和弹性模量随压入深度的变化, 最大压入深度均为 400nm。对沉积后的样品进行线切割与基底磨薄处理, 制成矩形

长条样品, 尺寸约为 10mm×1mm×0.5mm(0.5mm 为厚度)。利用三点弯曲的方式将试样压弯, 诱使薄膜产生裂纹。然后进行镶样处理, 对样品的横截面粗砂和精抛, 利用扫描电镜观察裂纹在多层膜中的扩展行为。

2 结果与讨论

2.1 多层膜的断口形貌

当调制周期比较小时, 即使是场离子电镜也难以分辨层间特征, 本工作将调制周期 Λ 为 144.7nm 的多层膜进行了截面形貌观察, 如图 1 所示。图 1 中可以清晰地看到 TiN/NbN 多层膜的形貌, 可以看到各层的薄膜很均匀, 每个调制周期内的薄膜厚度清晰可见。

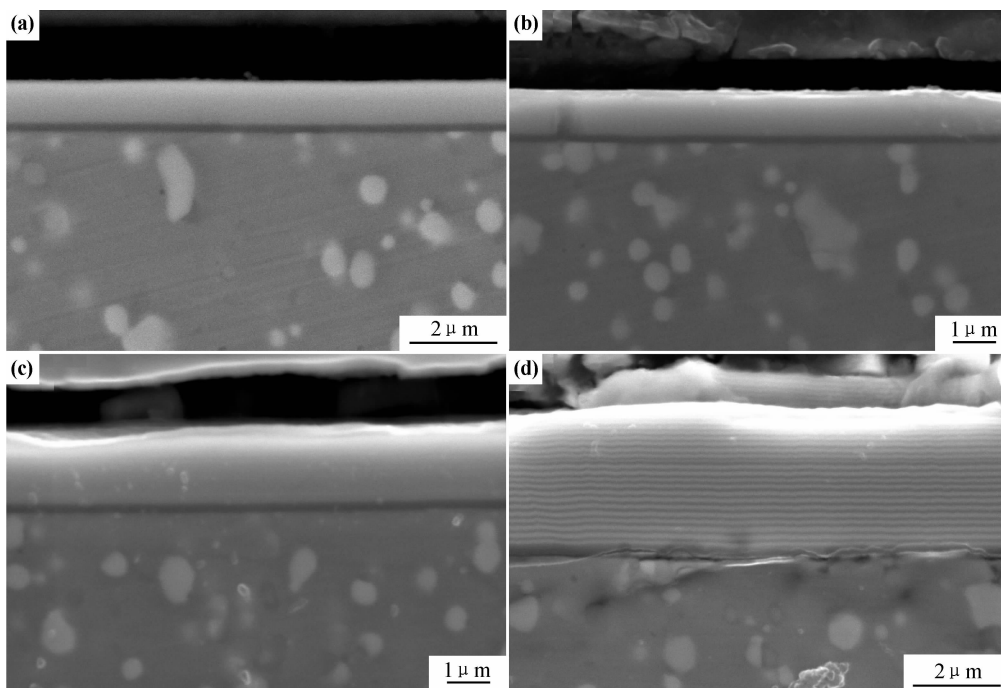


图 1 TiN/NbN 多层膜及其过渡层 Ti-TiN 的截面 SEM 形貌

(a) $\Lambda=0.99\text{nm}$; (b) $\Lambda=3.52\text{nm}$; (c) $\Lambda=19.86\text{nm}$; (d) $\Lambda=144.70\text{nm}$

Fig. 1 Cross section SEM photographs of the Ti-TiN interlayer and TiN / NbN multilayers with different modulation periods

(a) $\Lambda=0.99\text{nm}$; (b) $\Lambda=3.52\text{nm}$; (c) $\Lambda=19.86\text{nm}$; (d) $\Lambda=144.70\text{nm}$

从图 1(d)中可以看出 TiN 与 NbN 交替生长的多层化形貌, 由于 NbN 的二次电子发射系数高于 TiN, 所以 NbN 具有更明亮的衬度。通过仔细观察图 1(d)还可以得到两点启示: 第一, TiN 与 NbN 在交替生长过程中具有比较清晰的界面, 说明沉积过程中引入适量的离子辅助轰击不会造成调制层间界面较大区域的混融。第二, 虽然多层膜中各处调制层的厚度都是一致的, 但其调制层具有非平面的生长形貌, 而且这种波纹状特征会从最先沉积的调制层开始向外重复。多层膜

的这种非平面生长形貌被认为是薄膜形核过程中受到应力场作用的结果^[4]。这一点支持了由于调制层间界面共格错配导致的多层膜中交变应力场存在的理论。

2.2 单层与多层膜的相结构分析

2.2.1 多层膜的低角 X 射线衍射分析

多层膜不同调制层中化学成分的周期性变化会导致其电子密度的周期性变化^[8]。如果不同调制层的化学成分差异越明显, 调制层间的界面越清晰, 其电子密度的周期性变化就越显著, 从而在低角 XRD 的图谱

上出现尖锐的衍射峰。所以低角 XRD 衍射峰的强弱可以反映出多层膜界面的平整性以及不同调制层在界面处的混融程度。

从图 2 中可以看到调制周期为 2.13, 3.10, 6.22nm 的 TiN/NbN 多层膜均显示出了清晰的一级衍射峰,这说明多层膜产生了局部的超点阵结构。但是图谱中没有显示出多级衍射峰,这表明多层膜化学成分的周期性变化不够明显,调制层间的界面存在一定区域的互扩散与混融现象,导致其超点阵结构不具有长程性。相比之下,调制周期为 3.10nm 的 TiN/NbN 衍射峰最尖锐,说明其界面结构比较平整,这将有利于多层膜界面效应的发挥。而调制周期为 2.13nm 和 6.22nm 的 TiN/NbN 的衍射峰相对更宽,反映出多层膜的界面不够清晰。对于其他四套不同调制周期的 TiN/NbN 多层膜,均没有看到明显的衍射峰,说明多层膜的调制周期只有在一定范围时才有利于超点阵结构的形成。

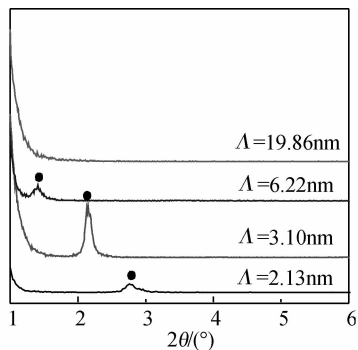


图 2 具有不同调制周期的 TiN/NbN 多层膜低角 XRD 衍射图谱

Fig. 2 Low-angle X-ray diffraction of TiN/NbN multilayers with different modulation periods

2.2.2 多层膜的高角 X 射线衍射分析

TiN 晶体属于立方 NaCl 结构,典型的生长取向包括立方(111), (200), (220), (311)以及(400)。Nb 和 N 组成的相图包括稳定的六方 Nb₂N 相和亚稳的立方 NbN 相^[9],对于沉积立方 NbN 的过程要远比沉积立方 TiN 难于控制^[10]。有研究指出^[11],在较低的 N₂ 分压沉积环境中,六方 β-Nb₂N 相与面心立方 δ-NbN 相会同时存在于 NbN 薄膜中。Barshilia^[6] 和 Geyang Li^[11] 的研究都曾指出:在相同的氮气分压下,沉积立方相 δ-NbN 要远比沉积 TiN 立方相困难。这是因为形成具有面心立方结构的 δ-NbN 存在特定的化学计量范围(氮原子比例为 42%~46%),这个范围要小于立方 TiN 的范围(38%~50%)。另外,立方 NbN 的形成焓(−235.3 kJ/mol)低于立方 TiN 的形成焓(−338.3 kJ/mol),即在热力学上立方 NbN 的形

成比较困难。

图 3 展示了单层 TiN、NbN 以及不同调制周期的 TiN/NbN 多层膜的 XRD 衍射图谱。单层 TiN 显示了立方 NaCl 结构,其中(111)取向生长尤其突出。单层 NbN 则显示出具有六方结构的 Nb₂N 与具有立方结构的 NbN 的两相并存。对应不同调制周期的 TiN/NbN 多层膜,可以看出两个变化趋势:第一,不同调制周期的多层膜衍射峰与单层膜相比更加漫散,这反映出薄膜在多层化交替生长过程中纳米亚晶的形成;第二,随着调制周期的增加,立方 NbN 的(111)和(200)取向逐渐削弱,而六方 Nb₂N 的(100)和(101)取向逐渐增强。

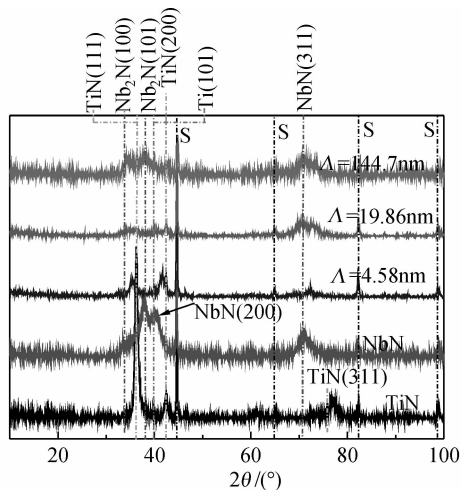


图 3 单层 TiN、NbN 以及不同调制周期的 TiN/NbN 多层膜的 XRD 衍射图谱(S 代表来自基底的衍射峰)

Fig. 3 XRD spectra of single-layer TiN, NbN and TiN/NbN multilayers with different modulation periods (S stands for the peaks of the substrate)

2.3 TiN/NbN 多层膜的纳米压痕硬度与弹性模量

有研究指出:限于目前的金刚石压头端部半径的加工水平,接触深度在 20nm 以内所测的硬度和弹性模量并不可靠^[12],所以图 4 显示压入深度从 20nm 开始的硬度与模量的连续变化曲线。

图 4 比较了单层 NbN 和具有调制周期分别为 19.86nm 和 82.33nm 的 TiN/NbN 多层膜的硬度与模量。整个过程中,薄膜的硬度与模量是随压入深度的增加而连续变化的函数。图中可以看到,调制周期为 82.33nm TiN/NbN 多层膜与单层 NbN 的硬度差别很小,在实际测量中调制周期为 144.7nm TiN/NbN 多层膜的硬度更接近于单层 NbN 硬度,因此生长取向对硬度的影响较小。

图 4(a)显示了三种薄膜的硬度随压入深度的变化规律:首先,在较小的压入深度下,硬度随着压入深度的增加而迅速上升。原因主要是:在这一阶段三种

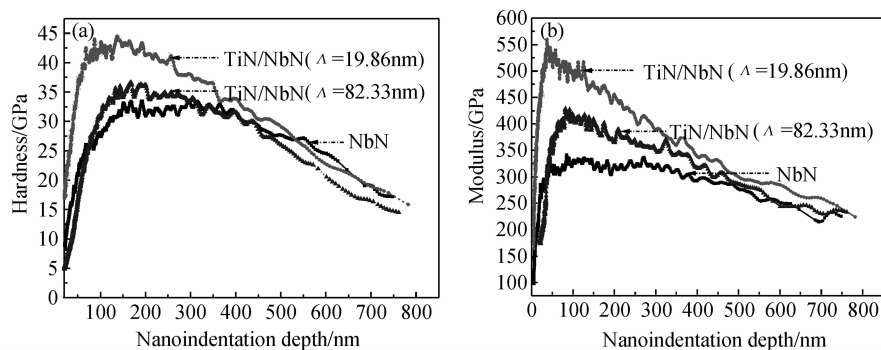


图 4 不同调制周期的 TiN/NbN 多层膜的硬度(a)和弹性模量(b)随压入深度的变化

Fig. 4 Microhardness (a) and modulus (b) of TiN/NbN multilayers with different modulation periods as a function of the indentation depth

薄膜的变形正在经历由弹性变形向塑性变形的转变,因为硬度通常体现了材料抵抗塑性变形的能力,所以这一阶段不能充分体现薄膜的硬度性能表现。其次,在第一阶段结束后,三种薄膜的硬度停留在一个稳定值,曲线出现一个短暂的平台,在这个阶段薄膜与压头的接触是完全塑性变形的,此时的硬度能够真实反映薄膜抵抗塑性变形的能力,而且不受基底材料的影响^[13]。最后硬度曲线进入第三个阶段,硬度随着压入深度的增加而下降。这说明测量硬度开始受到基底材料的影响(高速钢基底的硬度明显低于多层膜的硬度)。值得注意的是,调制周期为 19.86nm 的 TiN/NbN 多层膜由于具有最好的刚度与硬度,在相同的变形量下,会出现更大的应力扩张,所以更早地出现基底效应,即所测硬度是薄膜与基底的混合硬度^[14]。

图 4(b)显示了三种薄膜的弹性模量随压入深度的变化规律,与硬度曲线类似,也可以分为三个阶段。有所不同的是,在更小的压入深度时,模量曲线即出现了平台,而且平台很短暂。产生这个现象的原因是:模量是刚度的量度,刚度反映出材料抵抗弹性变形的能力。这样,在更小的压入深度下,压头下的弹性场便延伸到了基底,从而使基底的性能开始更早地影响薄膜

模量的测量。这一点对于调制周期为 19.86nm 的多层膜比调制周期为 82.33nm 的多层膜更为明显,因为其膜层更薄。单层膜的硬度和弹性模量对多层膜的硬度和弹性模量影响是基点值,多层膜的硬度和弹性模量的增加来源于调制层间界面共格错配所导致的应力场,密切相关于两种单层膜晶格常数的错配度,调制周期在一定范围这中作用达到最大影响,可获得最大硬度。

2.4 TiN/NbN 多层膜的裂纹偏转特征

利用三点弯曲法对多层膜试样进行弯曲试验,观察裂纹的扩展行为。从图 5(a)中可以看到,虽然多层膜由于加载力偏大已经发生了膜体的断裂,但基体部分还未萌生裂纹。可以从断口处引入的裂纹走势看出多层膜的裂纹偏转特征。从图 5(b)的局部放大图中可以看到,在裂纹扩展区范围内,多层膜条纹明显弯曲,暗示着裂纹的扩展引起了多层膜内较大区域的应变协调,这一过程所吸收的额外能量对抵制裂纹扩张有利。然而需要指出的是,这一迹象也有可能是由于膜层的断裂错位所导致。即便如此,还是可以从局部放大图中看出,在裂纹右侧的多层膜边缘,膜层明显弯折并有凸起,这个过程导致的多层膜结构的变化同样需要大量的裂纹扩张功。

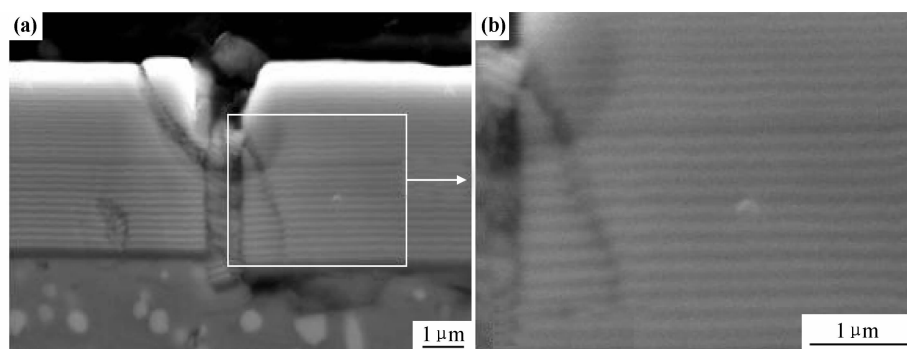


图 5 调制周期为 144.7nm 的 TiN/NbN 多层膜的裂纹偏转特征(a)和局部放大图(b)

Fig. 5 Crack deflection characteristics presents in the TiN/NbN multilayers at a modulation period of 144.7nm (a) and the image obtained at higher magnification (b)

不论这条裂纹的形成是源自多层膜的弯曲还是多层膜的断裂,它的走势是弯折而存在偏转特征的。TiN 与 NbN 属于过渡族金属氮化物,都属于脆性物质,尤其是脆性相 NbN。TiN 与 NbN 单层膜的裂纹扩展是平直并终止于基底的^[15]。而 TiN/NbN 多层膜却表现出与 TiN 与 NbN 单层膜截然不同的特征,这正是多层化结构中存在大量界面所产生的贡献。当裂纹扩展到界面处时,需要经历弹性性能与膜层结构的改变,这一过程增加了裂纹偏转或分支的几率,而裂纹的偏转能够缓解裂纹尖端的应力集中,并导致整个薄膜的韧化。另外,界面会促进两侧调制层的再结晶作用,细化晶粒降低缺陷密度,提高薄膜的内在韧性。

实际上,如果裂纹在多层膜中的扩张能够导致膜层的分离,这一过程所吸收的应变能会远高于裂纹偏转或分叉所吸收的应变能^[16]。在图 5 中没有观察到明显的膜层分离现象,可能是由于裂纹的扩张并不是垂直于膜层方向,或是由于调制层的厚度偏大。但裂纹偏转也会产生更大区域的新表面,这个过程吸收的应变能同样不可忽视。另外,从图 5 中还可以观察到,裂纹在自上而下的扩展过程中,其间隙并不是逐渐缩小的,这可能与裂纹尖端在界面处的钝化有关。

3 结论

(1)TiN/NbN 纳米多层膜体系中,调制周期影响着薄膜的生长取向,在调制周期比较小的时候, TiN/NbN 纳米多层膜和单层膜生长取向差不多,(111)生长最快,随着调制周期的增加, TiN/NbN 纳米多层膜的(200)生长逐渐加快,(111)生长减慢。

(2)TiN/NbN 纳米多层膜的硬度和弹性模量在调制周期较小时低于单一 TiN 和 ZrN 的硬度和弹性模量,随着调制周期的增加,有先增加后减少的趋势,在调制周期为 19.86nm 时,硬度和弹性模量达到一个较高值,达到了 43GPa 和 550GPa。

(3)利用三点弯曲法,观察到了裂纹的偏转特征。

参考文献

- [1] HELMERSSON U, TODOROVA S, BARNETT S A, et al. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness [J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 62(2): 841—844.
- [2] SOE W H, YAMAMOTO R. Mechanical properties of ceramic multilayers: TiN/CrN, TiN/ZrN, and TiN/TaN [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1997, 50(2):176—181.
- [3] MADAN A, YASHAR P, SHINN M, et al. An X-ray diffraction study of epitaxial TiN/NbN superlattices [J]. *Thin Solid Film*, 1997, 302(1—2): 147—154.
- [4] BOUTOS T V, SANJINES R, KARIMI A. Effects of deposition temperature and bilayer thickness on the mechanical properties of AlN/TiN multilayer thin films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 188—189: 409—414.
- [5] BARSHILIA H C, PRAKASH M S, POOJARI A, et al. Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering processes [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 460(1—2): 133—142.
- [6] HARISH C B, RAJAM K S. Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 183(2—3):174—183.
- [7] ZENG X T, MRIDHA S, CHAI U. Properties of unbalanced magnetron sputtered TiN/NbN multilayer coatings [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 89—90:528—531.
- [8] YANG G H, ZHAO B, GAO Y, et al. Investigation of nanoindentation on Co/Mo multilayers by the continuous stiffness measurement technique [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 191(1): 127—133.
- [9] ETTMAYER P, LENGAUER W. *Encyclopaedia of Inorganic Chemistry*[M]. West Sussex:John Wiley, 1994.
- [10] LARSSON M, HOLLMAN P, HEDENQVIST P, et al. Deposition and microstructure of PVD TiN-NbN multilayered coatings by combined reactive electron beam evaporation and DC sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 86—87(1): 351—356.
- [11] HAN Z H, HU X P, TIAN J W, et al. Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 179(2—3):188—192.
- [12] LI X, BHUSHAN B. Development of continuous stiffness measurement technique for composite magnetic tapes [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 42(10):929—935.
- [13] AN J, ZHANG Q Y. Structure, morphology and nanoindentation behavior of multilayered TiN/TaN coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(7):2451—2458.
- [14] LOGOTHETIDIS S, KASSAVETIS S, CHARITIDIS C, et al. Nanoindentation studies of multilayer amorphous carbon films [J]. *Carbon*, 2004, 42(5—6):1133—1136.
- [15] WIKLUND U, HEDENQVIST P, HOGMARK S. Multilayer cracking resistance in bending [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 97(1—3):773—778.
- [16] TOMASZEWSKI H, WEGLARZ H, WAJLER A, et al. Multilayer ceramic composites with high failure resistance [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(2—3):1373—1377.

基金项目:国家自然科学基金项目(51102013)

收稿日期:2011-02-15;修订日期:2012-01-06

作者简介:黑立富(1979—),男,讲师,硕士,研究方向为超硬涂层制备及应用,联系地址:北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学材料学院(100083),E-mail:lifu_hei@163.com