

Ti/ZrN₂/Al 薄膜界面扩散反应的研究

A Study of Interface Diffusion and Reaction of Ti/ZrN₂/Al Film

朱永法, 殷木省, 王莉, 姚文清, 嵇世山, 曹立礼 (清华大学化学系, 北京 100084)

ZHU Yong-fa, YIN Mu-sheng, WANG Li, YAO Wen-qing, JI Shi-shan, CAO Lili
(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 利用直流磁控反应溅射法在 Al 基底上制备了 ZrN₂ 及 Ti 多层薄膜。利用扫描俄歇微探针的深度剖析和线形分析技术研究了真空热处理对 Ti/ZrN₂/Al 样品膜层之间的界面化学状态和相互作用的影响。研究结果表明, 真空热处理使 Ti/ZrN₂/Al 薄膜界面上发生了明显的界面扩散和化学反应, 生成了 TiN_x 物种, 并且薄膜内层发生了严重的氧化反应。

关键词: 界面扩散; ZrN₂; 俄歇电子能谱; 线形分析

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 07-0036-04

Abstract: ZrN₂ and Ti multilayer was deposited on aluminium using DC magnetron sputtering method. The interface diffusion and chemical states on interface were investigated using line shape analysis and depth profile analysis of Auger electron spectroscopy. The results show that the interface diffusion of Ti/ZrN₂/Al is intensified by vacuum heat treatment. The interface reaction also is promoted by heat treatment and TiN_x species are formed on the interface. Serious oxidation takes place in the film.

Key words: interface diffusion; ZrN₂; Auger electron spectroscopy; line shape analysis

氮化锆薄膜以其电阻率低、结晶度高和熔点高等良好的化学和热学性能以及漂亮的金黄色和较高硬度而被广泛应用^[1-4]。但由于氮化锆薄膜本身与金属基材在结构和性能上的差异, 导致薄膜与基材间的物理化学状态对氮化锆-金属复合材料的热稳定性、导电性、耐腐蚀性等性能有很大影响^[5-7]。对金刚石金属化的研究发现界面扩散反应是改善多层薄膜材料结合性能的有效方法^[8-11]。然而目前对金属/ZrN₂ 界面物理化学状态的研究还不是很清楚, 因此, 本工作利用磁控溅射技术在 Al 基底上制备了 ZrN₂ 薄膜, 而后又在薄膜上镀制了一层金属 Ti 层, 利用俄歇电子能谱研究了金属 Ti 与 ZrN₂/Al 薄膜之间的界面状态和界面相互作用。

1 实验方法

ZrN₂ 薄膜是采用锆靶和氮气通过直流磁控反应溅射技术制备的, 背底真空度低于 5×10^{-4} Pa; 锆靶的纯度是 99.9%, 在溅射前预溅射 5min 来清洗靶材, 衬底采用铝板, 经丙酮和无水乙醇清洗。溅射气体和反应气体均为 N₂, 其纯度为 99.99%。沉积过程中, N₂ 压力控制在 3×10^{-1} Pa, 溅射功率为 350W, 衬底采用

水冷。Ti 膜则是采用 Ti 靶和 Ar 气通过直流磁控溅射在 ZrN₂ 薄膜上制备的。Ti/ZrN₂/Al 薄膜样品在超高真空热处理装置中进行退火处理, 以增强薄膜与基材的结合力, 真空室的真空度优于 5×10^{-4} Pa。

俄歇电子能谱分析是在 PHI-610/SAM 扫描俄歇电子能谱仪上进行的。采用单通道 CMA 能量分析器, 能量分辨率为 0.3%, 同轴电子枪分析电压为 3.0kV, 电子束入射角为 60°, 分析室真空度优于 3×10^{-7} Pa。Ar 离子枪剥离速率经热氧化 SiO₂ 校准为 30nm/min。

2 结果与讨论

2.1 Ti/ZrN₂/Al 薄膜制备过程中的界面扩散反应

图 1 为未经真空热处理的 Ti/ZrN₂/Al 样品的俄歇深度剖析谱。原始样品 Ti 层的厚度约为 100nm, Ti/ZrN₂ 的界面宽度为 40nm, ZrN₂ 层厚度约为 90nm, ZrN₂/Al 层界面宽度为 60nm。两个界面均有一定程度的展宽, 表明在磁控溅射镀膜过程中有界面扩散作用存在。该界面扩散作用主要是由溅射粒子的荷能所引起的^[11]。此外, ZrN₂ 镀层与 Al 衬底之间的界面扩散作用明显大于金属 Ti 镀层与 ZrN₂ 膜之间的

界面扩散作用。在整个膜层中含有一定的氧, 这是由镀膜过程中真空室中残余氧造成的。ZrN₂/Al 界面处的氧化较为严重则是由于 Al 基底表面的自然氧化层引起的, 而表面的氧则主要是由所吸附的含氧杂质引起的。

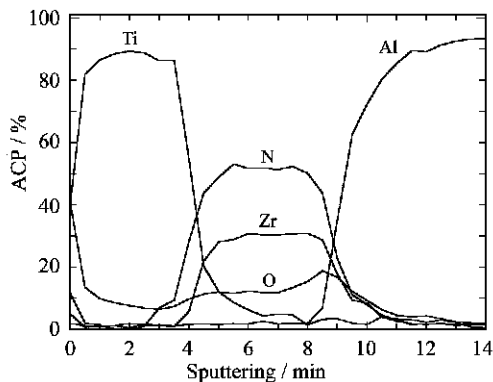


图1 Ti/ZrN₂/Al 原始样品的俄歇深度剖析谱

Fig. 1 The AES depth profile spectrum of deposited Ti/ZrN₂/Al film

图2为Ti/ZrN₂/Al 原始样品不同深度处的Zr MNN 俄歇线形谱。ZrO₂的俄歇线形为双峰, 俄歇动能分别为138.7eV和146.0eV。纯Zr的俄歇动能为146.0eV。ZrN₂的俄歇动能为141.8eV。Zr物种俄歇峰形的不同是由其电子壳层的电子排布不同所引起的, 金属Zr仅为单峰, 而氧化物和氮化物则为双峰^[12]。由图可见, 溅射深度从4.2min到11.1min时, 俄歇峰均向高能区移动(ZrO₂比较), 说明Zr在ZrN₂物种中虽然失去了部分价电子, 但由于N的电负性小于O, 所以失电子的程度也小, 其俄歇动能向高能区移动^[13]。

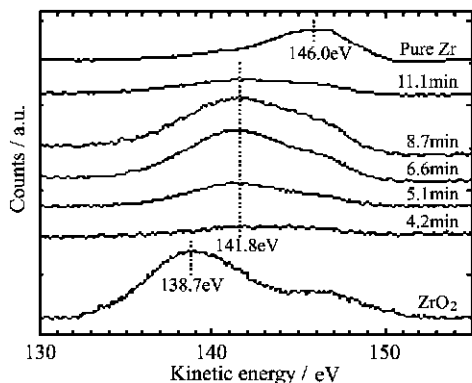


图2 不同溅射深度处的Zr MNN 俄歇线形谱

Fig. 2 The Zr MNN line shape spectra of deposited Ti/ZrN₂/Al film

图3为Ti/ZrN₂/Al 原始样品不同深度处O KLL 俄歇线形谱。结合深度剖析谱可知, 从表面到溅射深

度5.1min时, 氧元素主要以TiO_x形式存在, 俄歇动能为509.5eV; 溅射深度6.6min到8.7min时, 氧元素主要以ZrO_x形式存在, 俄歇动能为508.3eV; 溅射深度11.1min到12.9min时, 氧元素主要以AlO_x形式存在, 俄歇动能为505.9eV。

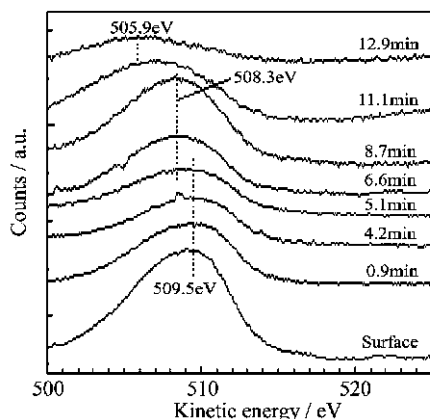


图3 不同溅射深度处的O KLL 俄歇线形谱

Fig. 3 The O KLL line shape spectra of deposited Ti/ZrN₂/Al film

2.2 真空热处理温度对Ti/ZrN₂/Al 薄膜样品界面状态的影响

Ti/ZrN₂/Al 薄膜样品分别经100, 200, 300, 400 真空热处理2h。图4为经100 真空热处理2h后的Ti/ZrN₂/Al 薄膜样品的俄歇深度剖析谱。由图可见, Ti层的厚度约为90nm, Ti/ZrN₂之间的界面宽度为60nm, ZrN₂层厚度约为150nm, ZrN₂/Al之间的界面宽度为90nm。同未经热处理的原始沉积样品比较, 两个界面层都明显加宽, 表明在真空热处理后有显著的界面扩散存在。同时整个膜层中的氧含量明显增加, 说明真空热处理能加剧膜层的氧化反应。

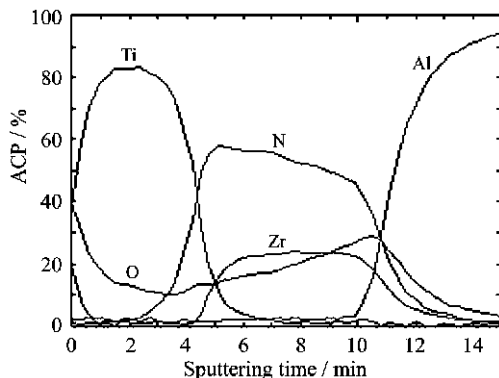


图4 经100 热处理2h Ti/ZrN₂/Al样品的俄歇深度剖析谱

Fig. 4 The AES depth profile spectra of Ti/ZrN₂/Al film annealed at 100 for 2h

图5为经300℃真空热处理2h后的Ti/ZrN₂/Al薄膜样品的俄歇深度剖析谱。由图可见,Ti层的厚度约为110nm,主要是Ti层的部分氧化使得膜层厚度增加。Ti/ZrN₂之间的界面宽度为70nm,ZrN₂层厚度约为130nm,ZrN₂/Al之间的界面宽度为110nm。可见两界面宽度较100℃真空热处理2h样品有一定增加,说明提高真空热处理温度,有利于界面扩散的进行。N含量明显降低,可能与N和Ti在界面发生反应生成TiN_x物种有关。

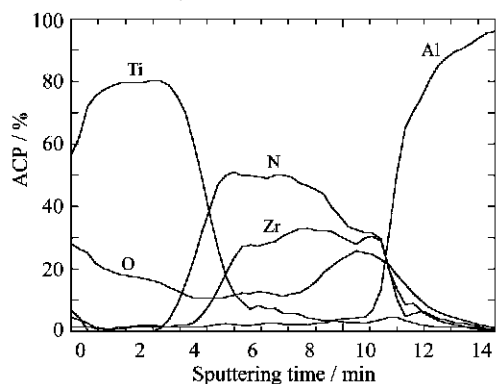


图5 经300℃热处理2h Ti/ZrN₂/Al薄膜样品的俄歇深度剖析谱

Fig. 5 The AES depth profile spectra of Ti/ZrN₂/Al film annealed at 300℃ for 2h

2.3 真空热处理时间对Ti/ZrN₂/Al薄膜样品的界面作用的影响

Ti/ZrN₂/Al薄膜样品在400℃分别进行了1h, 2h, 4h, 6h真空热处理。图6为经400℃真空热处理

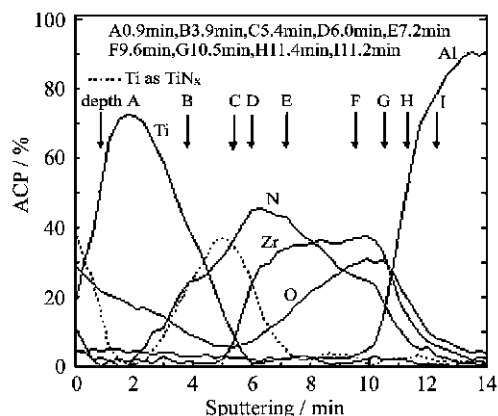
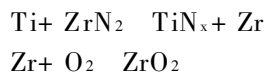


图6 经400℃热处理6h Ti/ZrN₂/Al薄膜样品的俄歇深度剖析谱

Fig. 6 The AES depth profile spectra of Ti/ZrN₂/Al film annealed at 400℃ for 6h

6h后的Ti/ZrN₂/Al薄膜样品俄歇深度剖析谱。由图可见,Ti元素及N元素的俄歇峰平台消失,发生了明

显的相互扩散作用。氧在Ti层及ZrN₂/Al界面处明显增多。对Ti元素进行最小二乘法拟合发现在Ti/ZrN₂界面处有TiN_x生成。说明在此条件下真空热处理能促进如下界面反应的进行:



随着TiN_x与ZrO₂物种的形成,O向着ZrN₂/Al之间的界面处扩散,而N则向Ti层扩散。

图7为经400℃真空热处理6h后的Ti/ZrN₂/Al薄膜样品不同深度处Ti CVV俄歇线形谱。各Ti物种的CVV俄歇线形均含两个以上的峰,但物种不同,峰的位置略有差异^[13]。纯Ti的俄歇峰为22.2eV,TiO₂的俄歇峰为18.7eV。结合深度剖析观察谱图可知,薄膜表面Ti元素主要以TiO₂形式存在。溅射深度0.9min(depthA)时,整个俄歇峰均向高能区移动,仍为三峰结构,可知Ti元素主要以纯Ti及少量的TiO_x形式存在。溅射深度3.9min(depthB)时,峰形发生变化,为双峰结构,且22.2eV俄歇峰明显增强,说明此处Ti元素主要以纯Ti形式存在。溅射深度5.4min(depthC)时,峰形又出现三峰结构,且15~20eV之间的俄歇峰向低能区移动(与表面比较),说明Ti元素氧化程度又加强了,结合深度剖析谱可以看出,氧含量明显较表面氧含量少,Ti被氧化的程度不可能大于表面的氧化程度,推断是形成了这种TiN_x物种,这也与深度剖析谱最小二乘法拟合得出的结论相吻合。溅射深度6.0min(depthD)和溅射深度7.2min(depthE),Ti元素则主要以TiN_x形式存在。由此可知,在薄膜样品界面处发生了明显的界面扩散反应,界面产物为TiN_x。

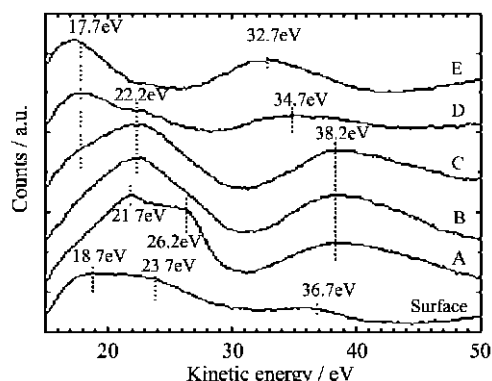


图7 热处理后不同溅射深度处的Ti CVV俄歇线形谱
Fig. 7 The Ti CVV line shape spectra of Ti/ZrN₂/Al film annealed at 400℃ for 6h

图8为上述经400℃真空热处理6h后的Ti/ZrO₂/Al薄膜样品O KLL俄歇线形分析。对峰进行

指认, 506.8eV 为 TiO₂ 俄歇峰, 507.8eV 为 TiO_x ($x < 2$) 俄歇峰, 507.0eV 为 ZrO_x 俄歇峰, 502.7eV 为 AlO_x 俄歇峰。由图可见, 表面和溅射深度 0.9min (depthA) 处, 氧元素主要以 TiO₂ 形式存在。溅射深度 3.9min (depthB) 到溅射深度 6.0min (depthD) 时, 氧元素主要以低价氧化钛形式存在, 结合深度剖析谱, 此时氧含量明显低于表层氧含量, 没有充分氧化。溅射深度 7.2min (depthE) 到溅射深度 9.6min (depthF), 氧元素主要以 ZrO_x 形式存在, 结合深度剖析谱可知, 从深度 E 到深度 G 氧含量逐渐增多, 说明氧化程度加剧。当到达溅射深度 10.5min (depthG) 时, 峰形发生变化, 低能区俄歇峰变为一宽峰, 推断此处氧元素除主要以 ZrO_x 形式存在外还含有少量的 AlO_x 形式。溅射深度超过 11.4min (depthH) 后, 氧元素主要以 AlO_x 形式存在。

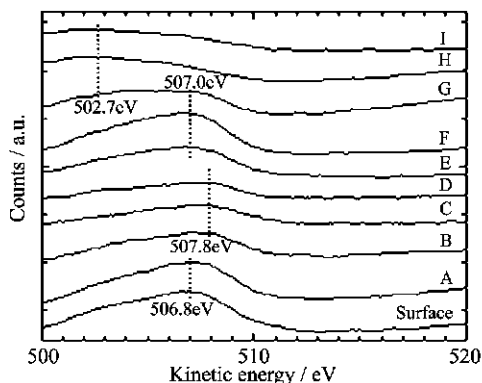


图 8 热处理后不同溅射深度处的 O KLL 俄歇线形谱

Fig. 8 The O KLL line shape spectra of Ti/ZrN₂/Al annealed at 400 °C for 6h

真空热处理时间对界面扩散反应的影响在 2h 之内不明显, 当超过 4h 后, 纯 Ti 层和纯 ZrN₂ 层逐渐变薄, Ti 明显往内层扩散, 时间超过 6h 时, 纯 Ti 层和 ZrN₂ 层完全消失, 同时界面处 TiN_x 增多。随着时间的延长, 氧在整个膜层中的含量增加。说明延长处理时间能有效地促进界面扩散反应的进行, 但同时导致薄膜的氧化程度的加剧。

3 结论

采用磁控溅射技术制备的 Ti/ZrN₂/Al 复层薄膜在沉积过程中存在界面扩散, 并发生了界面化学反应, 在 Ti/ZrN₂/Al 界面处生成了 TiN_x。适当的真空热处理过程可以促进 Ti/ZrN₂ 薄膜样品界面扩散和界面化学反应的进行, 有利于 Ti、ZrN₂、Al 膜层间形成良好的化学结合。提高真空热处理温度和延长处理时间有利于 Ti/ZrN₂/Al 薄膜样品界面扩散反应的进

行, 但同时导致薄膜氧化的加剧。

参考文献

- [1] L Krusin Elbaum, M Wittmer, C Y Ting and J J Cuomo. Thin Solid Films, 1983, 104: 81-87.
- [2] M Ostling, S Nygren, C S Petersson, H Norstrom, P Wiklund, R Buchta, H O Blom and S Berg. J Vac Sci Technol, 1984, A2: 281-290.
- [3] Y Igarashi, T Yamaji and S Nishikawa. JPN J Appl Phys, 1990, 29: L2337-2342.
- [4] E Budke, J Krempel Hesse, H Maidhof, H Schussler. Sur & Coat Technol 1999, 112: 108-113.
- [5] 朱永法. 物理化学学报, 1993, 9 (2): 211-217.
- [6] 臧建兵. 人工晶体学报, 1996, 25 (4): 330-334.
- [7] 高巧君. 磨料磨具与磨削, 1991, 1 (61): 2-8.
- [8] Zhu Y F, Zheng B, Yao W Q, et al. Diamond And Related Materials, 1999, 8 (6): 1073-1078.
- [9] Zhu Y F, Zheng B, Yao W Q et al. Surface And Interface Analysis, 1999, 28: 254-257.
- [10] Zhu Y F, Wang L, Yao W Q, et al. Applied Surface Science, 2001, 171 (1/2): 143-150.
- [11] ZHU Yong-Fa, WANG Li, YAO Wen-Qing, CAO Li-Li. The Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2000, 21 (8): 1269-1272.
- [12] Zhu Y F, Cao L L. Applied surface Science, 1998, 133: 213-220.
- [13] Yong fa Zhu, Li Wang, Wenqing Yao, Lili Cao. The Interface Diffusion and Reaction Between Ti and Si₃N₄ Multilayers During Metallization [J]. Surface and Interface Analysis, in press.

收稿日期: 2001-03-21

作者简介: 朱永法 (1964-), 男, 理学博士, 副教授, 从事超硬薄膜材料的制备及摩擦化学、表面与界面物理化学以及环境催化等方面的研究, 联系地址: 北京清华大学化学系 (100084)

* * * * *

用定向柱晶合金 CM 186 生产单晶涡轮叶片

CM 186LC 是发展用于定向柱晶叶片的一个含 3% Re 的高合金化的镍基高温合金。合金含有最佳量的 C, B, Hf 和 Zr。用 CM 186 生产单晶铸件的生产试验证明该合金可以较容易地铸造为航空涡轮的带多叶片的扇形段。为此, Cannon-Muskegon 公司和 Rolls-Royce 公司联合发展成功了用于 RRA 涡轮风扇发动机的 CM 186LC 单晶叶片扇形段。所做的评定包括: 生产单晶叶片扇形段的单晶“籽晶”技术; 不改变含铼定向柱晶 CM 186LC 化学成分的高蠕变强度和韧性; 具有宽裕晶粒缺陷规范的低成本高涡轮效率的单晶叶片扇形段。

(全宏声)