

# 离子轰击能量对 ZrN/TiAlN 纳米多层膜性能的影响\*

曹 猛 李 强 邓 湘 云 李 德 军

(天津师范大学物理与电子信息学院 天津 300387)

**摘 要** 使用超高真空离子束辅助沉积系统 (IBAD) 制备一系列具有纳米调制周期的 ZrN/TiAlN 多层膜, 研究了离子辅助轰击对薄膜性能的影响. 结果表明: 离子辅助轰击使大部分 ZrN/TiAlN 多层膜的纳米硬度和弹性模量值高于两种个体材料硬度的平均值; 离子的轰击和薄膜表面原子与轰击离子之间的动量传输提高了薄膜的致密度; 当轰击能量为 200 eV 时, 多层膜的硬度最高 (30.6 GPa), 弹性模量、表面粗糙度和摩擦系数等也明显改善.

**关键词** 无机非金属材料, 离子束辅助沉积 (IBAD), ZrN/TiAlN 纳米多层膜, 硬度, 辅助轰击能量

**分类号** TB383

**文章编号** 1005-3093(2007)06-0627-05

## Effect of ion bombarding energy on the properties of ZrN/TiAlN nanometer multilayered coatings

CAO Meng LI Qiang DENG Xiangyun\*\* LI Dejun

(College of Physics and Electronic Information Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50472026 and International Collaboration Project of Tianjin Science and Technology Plan No.07ZCGHHZ01500.

Manuscript received November 6, 2006; in revised form April 29, 2007.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(022)23766519, E-mail: xiangyund@gmail.com, dejunli@mail.tjnu.edu.cn

**ABSTRACT** ZrN/TiAlN multilayered coatings with nanoscale bilayer were synthesized by ion beam assisted deposition (IBAD). XRD, nano indenter, and multi-functional tester for material surface properties were employed to investigate the effect of ion bombarding energy on microstructure and mechanical properties of the coatings. All multilayered coatings almost reveal higher hardness and elastic modulus than the rule-of-mixtures value of monolithic ZrN and TiAlN coatings. At bombarding energy of 200 eV, the momentum transfer between surface atoms and bombarding ions causes an increase in the areal density of multilayered coating due to ion bombarding. ZrN/TiAlN multilayered coating prepared at this bombarding energy possesses the highest hardness (30.6 GPa). Its elastic modulus, surface roughness and friction coefficient are also improved obviously.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, ion beam assisted deposition (IBAD), ZrN/TiAlN nanometer multilayered coatings, hardness, bombarding energy

由两种材料交替沉积形成的纳米多层膜, 因呈现超模量效应和超硬效应而得到广泛关注. 纳米多层硬质涂层能减少工件的摩擦和磨损, 有效提高表面硬度、韧性、耐磨性和高温稳定性, 大幅度提高涂层产

品的使用寿命. 同时, 硬质薄膜材料也广泛应用于机械制造、汽车工业、纺织工业、地质钻探、模具工业, 航空航天等领域. 在纳米多层膜中, 由氮化物组成的超硬薄膜由于附着力强、化学稳定性高、摩擦系数低而成为目前的研究热点<sup>[1-10]</sup>. 离子束辅助沉积 (IBAD) 技术集薄膜沉积和离子注入于一体, 制备出的薄膜具有膜基结合力强、膜层致密、可控性好等优点. 离子束辅助沉积 (IBAD) 技术的关键是合理控制离子束的能量, 能量过高影响薄膜生长的质量, 能量

\* 国家自然科学基金 50472026 和天津市科技计划国际合作项目 07ZCGHHZ01500 资助项目.

2006 年 11 月 6 日收到初稿; 2007 年 4 月 29 日收到修改稿.

本文联系人: 邓湘云, 教授

过低没有增强界面混合的作用。

ZrN 薄膜具有良好的力学性能和抗腐蚀性。ZrN 具有仿金色, 在可见光的红外端接近紫外有高的反射系数, 在装饰市场占有重要地位<sup>[11,12]</sup>。TiAlN 薄膜中的 Al 加强了薄膜的抗氧化性, 使其适用于高温部件和切割、加工含铁材料<sup>[13]</sup>。但是, 单质薄膜的缺陷较多, 且随着薄膜厚度的增加, 薄膜中的柱状晶逐渐长大, 造成薄膜内应力过大, 使薄膜与基体的结合力较低, 影响使用寿命<sup>[14]</sup>。本文使用离子束辅助沉积系统制备由二者组成的 ZrN/TiAlN 纳米多层薄膜, 研究离子辅助轰击能量对薄膜性能的影响。

## 1 实验方法

使用 FJL560CI2 型超高真空射频磁控与离子束联合溅射系统制备薄膜。该系统有两个考夫曼离子源, 一个可旋转水冷六工位样品台, 一个可旋转水冷四工位靶台, 沉积过程可由微机控制。实验中使用 (100) 的单晶硅片, 依次用丙酮、乙醇超声清洗 15 min, 吹干后立即送入真空沉积室中。在沉积薄膜前, 先用 500 eV, 5 mA 的 Ar<sup>+</sup> 将单晶硅片清洗 5 min。沉积薄膜时, 可将高纯度 Zr(99.9%) 和 Ti(50%)Al(50%) 靶交替地旋转至溅射位置并精确控制每个靶材的溅射时间。在用 Ar 离子交替溅射 Zr 和 TiAl 靶的同时, 用低能 N<sup>+</sup> 进行辅助轰击, 得到 ZrN/TiAlN 多层薄膜。溅射离子源工艺参数: 溅射能量 1.4 keV, 溅射束流 25 mA。辅助离子源工艺参数: 辅助能量 100–500 eV, 辅助束流 5 mA。在辅助能量为 200 eV 的条件下, 还制备了 ZrN、TiAlN 单层薄膜。本底真空高于  $3.0 \times 10^{-4}$  Pa, 镀膜时工作气压约为  $2.0 \times 10^{-2}$  Pa。每个调制周期内 ZrN 和 TiAlN 的厚度比例保持为 2/3。

用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX 2500) 分析样品的物相和晶体结构, 用波长为 0.154056 nm 的 CuK $\alpha$  (40 kV, 40 mA) 的 X 射线照射样品。采用美国 Ambios 公司的表面轮廓仪 (XP-2) 测量薄膜的厚度、应力和粗糙度。用美国 MTS 公司 XP 型纳米压痕仪测试薄膜的纳米硬度。用多功能材料表面性能实验仪 (MS-T3000) 测试薄膜样品的摩擦系数, 直径为 2 mm 的 AISI 52100 球在 2 N 的载荷下在试样上高速旋转, 转速为 200 r/min。

## 2 结果与讨论

离子的轰击能量会对薄膜的生长速率有一定的影响。在每个周期沉积时间相同的情况下, 不同轰击能量制备出的纳米多层膜的调制周期如表 1 所示。随着辅助能量的增加, 多层膜的沉积速率逐渐减慢。因为轰击离子能量太大造成薄膜的反溅, 过高的能量还产生离子的刻蚀作用。

图 1 为辅助能量为 200 eV 的 ZrN/TiAlN 多层膜的小角度 XRD 图谱。可以看出, 多层膜的小角度 XRD 图谱显示多级衍射峰, 表明其具有良好的周期性和清晰的界面结构。多层膜的小角度 XRD 衍射遵循修正的 Bragg 定律, 计算出的卫星峰的峰位分布证明了该多层膜的调制周期  $\Lambda$  约为 6.5 nm。

由图 2 可以看出, ZrN 薄膜具有典型的面心立方晶体结构, 呈现出强 ZrN(220) 和 (111) 择优取向。已有的研究表明, (Ti,Al)N 的晶体结构为 Al 原子取代

表 1 不同轰击能量的 ZrN/TiAlN 多层薄膜的调制周期

Table 1 Modulation periods for the ZrN/TiAlN coatings synthesized at bombarding energy

| Coatings              | ZrN/TiAlN |     |     |     |     |
|-----------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|
| Bombarding energy/eV  | 100       | 200 | 300 | 400 | 500 |
| Modulation periods/nm | 6.5       | 6.5 | 6.4 | 6.2 | 5.9 |

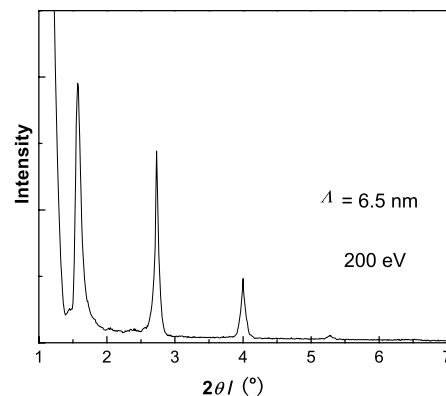


图 1 ZrN/TiAlN 薄膜的小角度 XRD 衍射谱

Fig.1 Low angle XRD pattern for ZrN/TiAlN coating

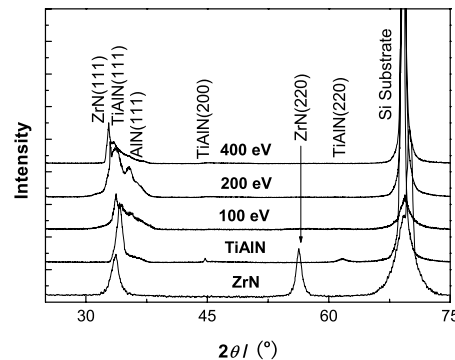


图 2 不同轰击能量的 ZrN/TiAlN 薄膜高角度 XRD 图谱

Fig.2 High-angle XRD patterns of ZrN/TiAlN coatings with different bombarding energies

TiN 晶格中的部分 Ti 原子并保持 TiN 的结构<sup>[15]</sup>. 在本文实验条件下, 所有的 (Ti,Al)N 试样皆由面心立方晶格 (fcc) 的 (Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)N 相组成, 有很强的 TiAlN(111) 面择优取向和微弱的 (200) 和 (220) 结构. 也有的 TiAlN 单层膜具有微弱的 AlN(111) 取向. 多层膜都显示了 ZrN(111), TiAlN(111), 和 AlN(111) 择优取向, 说明 ZrN 与 TiAlN 层之间匹配良好, 形成共格生长. 因为 ZrN 与 TiAlN 同为面心立方结构, 且晶格常数十分接近 ( $a_{\text{ZrN}}=0.459$  nm,  $a_{\text{TiAlN}}=0.434$  nm), 晶格错配很低, 满足共格生长的热力学条件. 但是 ZrN(220) 峰在多层膜中几乎消失, 可能是 TiAlN 的周期性插入抑制了 ZrN(220) 峰的生长. 在 100 eV 轰击能量下制备的多层膜衍射峰较宽, 表明薄膜中 ZrN(111) 和 TiAlN(111) 的晶粒尺寸很小, 而且 AlN(111) 不明显. 随着能量增加到 200 eV, 多层薄膜中出现了明显的 ZrN(111)、TiAlN(111) 和 AlN(111) 织构, 说明多层膜形成了很好的调制结构, 晶体完整性得到提高, 这种多晶结构会对多层膜硬度和模量的增强有很大贡献. 而轰击能量过高, 例如 400 eV, 导致了多层膜 ZrN(111) 的峰变窄, TiAlN(111) 和 AlN(111) 被抑制, 因为高能量的离子束轰击会导致沉积原子排序混乱, 也使晶粒容易穿越层界面而长大, 从而破坏了界面的完整. 而且持续高能轰击产生的反溅作用将使薄膜不够致密, 这将影响薄膜的力学性能.

薄膜中残余应力越小, 越适合实际的要求. 可以用表面轮廓仪测量应力  $\sigma$ , 其值可由 Stoney 公式计算:

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6t_c(1-\nu_s)R}$$

其中  $E_s$ ,  $t_s$  和  $\nu_s$  分别代表基材的弹性模量, 厚度和泊松比;  $t_c$  为薄膜的厚度;  $R$  为曲率半径, 可以用下式来进行修正:

$$R = \frac{L^2}{8D} \quad (L \gg D)$$

其中  $D$  为弦间距, 既扫描的弯曲轨迹与弦的最大间距;  $L$  为扫描长度.

多层膜的残余应力均比单层薄膜有所降低, 与基底结合更好, 更加适合实际需要. 图 3 表明, 在较低的轰击能量下 (100–300 eV), 薄膜的应力无明显变化, 轰击能量较高时, 随着能量的增大, 应力迅速减小. 在较高的能量范围内, 辅助能量对薄膜中界面的原子混合起到促进作用, 从而缓解了建立在界面当中的压应力, 导致薄膜的应力随着辅助能量的增加而降低.

图 4 中的每一值均代表样品 15 个不同测试点的平均值. ZrN 和 TiAlN 单层膜硬度值分别为 22.5

GPa 和 26.6 GPa. 当轰击能量较低时,  $\text{N}^+$  通过碰撞将携带的能量部分传递给样品表面和亚表面沉积的原子, 使靶原子在表面的迁移运动适合促进薄膜中晶体的形核和生长, 但是不足以破坏所形成的 ZrN 和 TiAlN 的明显界面, 从而使薄膜的硬度和弹性模量较高. 当轰击能量为 200 eV 时, 薄膜的硬度和弹性模量均达到最大, 分别为 30.6 GPa 和 361 GPa. 继续增大轰击能量, 溅射刻蚀加大使薄膜生长成核困难, 同时入射离子引起的薄膜原子间的级联碰撞会导致原子排列的无序化, 很大程度上抑制了晶粒的生长, 而且高的能量也会使界面的原子混合加剧. 这些因素, 均造成了薄膜的硬度和弹性模量的下降. 实验结果表明, 合适的轰击能量能够获得硬度较高的 ZrN/TiAlN 薄膜.

由图 5 可见, 表面粗糙度随着辅助轰击能量的增加表现出先减小后增大的趋势, 当轰击能量为 400 eV 时, 表面粗糙度仅为 2.2 nm. 其原因是, 当辅助轰击能量适中时, 离子轰击引起的表面原子的运动使薄膜

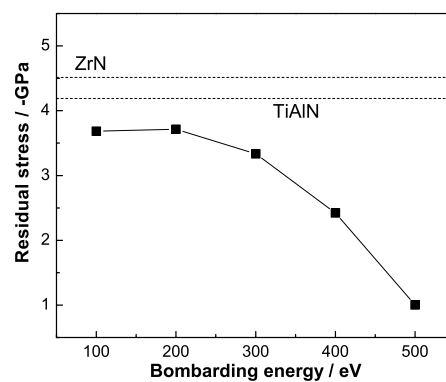


图 3 ZrN/TiAlN 薄膜残余应力与轰击能量的关系

Fig.3 Relationship between residual stress of the ZrN/TiAlN coatings and bombarding energy

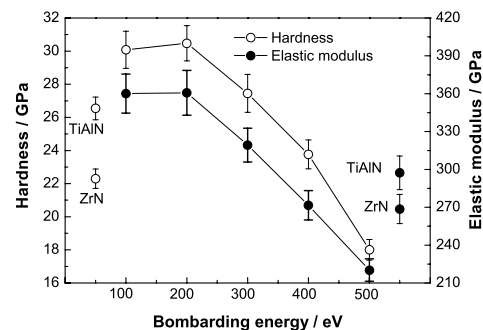


图 4 ZrN/TiAlN 多层薄膜的硬度和弹性模量与轰击能量的关系

Fig.4 Relationship between nanoindentation hardness and elastic modulus of the ZrN/TiAlN coatings and bombarding energy

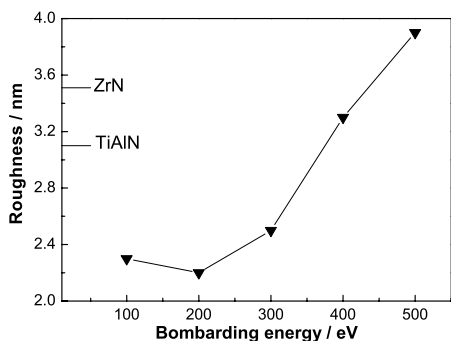


图5 ZrN/TiAlN 多层薄膜的表面粗糙度随轰击能量的变化关系

Fig.5 Relationship between surface roughness of the ZrN/TiAlN coatings and bombarding energy

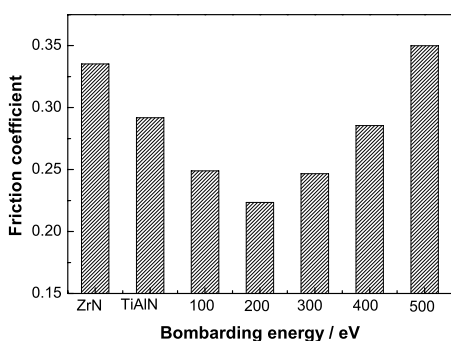


图6 ZrN/TiAlN 多层膜的摩擦系数随轰击能量的变化关系

Fig.6 Relationship between friction coefficient of the ZrN/TiAlN coatings and bombarding energy

表面趋于平滑, 导致表面粗糙度减小. 但是, 当辅助轰击能量太高时, 离子对薄膜表面的溅射刻蚀作用又会使表面粗糙度增大.

ZrN 和 TiAlN 单质膜的摩擦系数分别为 0.33 和 0.29, 大部分多层膜的摩擦系数低于单层薄膜. 从图 6 可见, 表面粗糙度与摩擦系数的变化是一致的, 具有较低表面粗糙度的薄膜同时具有较低的摩擦系数. 另外, 硬度与弹性模量较高的多层膜具有更低的摩擦系数, 当离子辅助轰击能量为 200 eV 时, 多层膜的摩擦系数达到最低约为 0.22, 因为具有较高弹性模量的薄膜能够更有效地承载, 减小薄膜的弹性形变, 从而减少薄膜和摩擦小球之间的接触面积, 降低了摩擦系数.

### 3 结 论

使用超高真空离子束辅助沉积系统制备的 ZrN/TiAlN 纳米多层膜具有周期性良好的调制结构. 在轰击能量为 200 eV 时, 多层膜体系的硬度可

达 30.6 GPa, 弹性模量、摩擦系数和残余应力等都达到最佳效果. 用 IBAD 技术沉积 ZrN/TiAlN 多层膜, 存在一个有利于薄膜中晶体形核和生长的最佳的辅助轰击能量范围, 适当的  $N^+$  轰击样品表面可以促进原子在表面的运动, 显著提高晶体完整性, 从而合成出具有高硬度和优良力学性能的纳米多层膜.

### 参 考 文 献

- 1 K.J.Martin, A.Madan, D.Hoffman, J.Ji, S.A.Barnett, Mechanical properties and thermal stability of TiN/TiB<sub>2</sub> nanolayered thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **23**, 90(2005)
- 2 D.J.Li, M.X.Wang, J.J.Zhang, Structural and mechanical responses of (Zr,Al)N/ZrB<sub>2</sub> superlattice coatings to elevated-temperature annealing, *Mater. Sci. Eng. A*, **423**, 116(2006)
- 3 D.J.Li, F.Liu, M.X.Wang, J.J.Zhang, Q.X.Liu, Structural and mechanical properties of multilayered gradient CrN/ZrN coatings, *Thin Solid Film*, **506-507**, 202(2006)
- 4 D.J.Li, M.X.Wang, J.J.Zhang, J.Yang, Working pressure induced structural and mechanical properties of nanoscale ZrN/W<sub>2</sub>N multilayered coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **24**, 966(2006)
- 5 K.W.Lee, Y.H.Chen, Y.W.Chung, L.M.Keer, Hardness, internal stress and thermal stability of TiB<sub>2</sub>/TiC multilayer coatings synthesized by magnetron sputtering with and without substrate rotation, *Surf. Coat. Technol*, **177-178**, 591(2004)
- 6 C.H.Hsu, M.Li.Chen, K.L.Lai, Corrosion resistance of TiN/TiAlN-coated ADI by cathodic arc deposition, *Mater. Sci. Eng. A*, **421**, 182(2006)
- 7 Q.Luo, P.Eh.Hovsepian, Transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy on the worn surface of nano-structured TiAlN/VN multilayer coating, *Thin Solid Films*, **497**, 203(2006)
- 8 HU Xiaoping, Li Geyang, Gu Mingyuan, Influence of the growth of c-AlN on the mechanical properties of AlN/(Ti,Al)N nanomultilayers, *Chinese Journal of Materials Research*, **17**(3), 326(2003)  
(胡晓萍, 李戈扬, 顾明元, c-AlN 的生长对 AlN/(Ti,Al)N 纳米多层膜力学性能的影响, *材料研究学报*, **17**(3), 326(2003))
- 9 WEI Lun, SHAO Nan, MEI Fanghua, Li Geyang, The effects of crystallization of SiO<sub>2</sub> layers on the growth structure and mechanical properties of TiN/SiO<sub>2</sub> nanomultilayers, *Chinese Journal of Materials Research*, **19**(5), 478(2005)  
(魏 仑, 邵 楠, 梅芳华, 李戈扬, SiO<sub>2</sub> 层晶化对 TiN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜结构和性能的影响, *材料研究学报*, **19**(5), 478(2005))
- 10 Y.Y.Chang, D.Y.Wang, C.Y.Hung, Structural and mechanical properties of nanolayered TiAlN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 1702(2005)
- 11 J.V.Ramana, S.Kumar, C.David, A.K.Ray, V.S.Raju, Characterisation of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering, *Mater. Lett*, **43**, 73(2000)

- 12 C.P.Liu, H.G.Yang, Deposition temperature and thickness effects on the characteristics of dc-sputtered  $ZrN_x$  films, *Mater. Chem. Phys.*, **86**, 370 (2004)
- 13 A.Madan, I.W.Kim, S.C.Cheng, P.Yashar, V.P.Dravid, S.A.Barnett, Stabilization of cubic AlN in epitaxial AlN/TiN superlattice, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1743(1997)
- 14 H.Holleck, M.Lahres, P.Woll, Multilayer coatings influence of fabrication parameters on constitution and properties, *Surf. Coat. Technol.*, **41**, 179(1990)
- 15 Y.Setsuhara, T.Suzuki, Y.Makino, Phase variation and properties of (Ti, Al)N films prepared by ion beam assisted deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **97**, 254(1997)