

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170822002

基于 X 射线反射研究溅射工艺对 CrAlN/TiAlN 周期膜界面结构的影响

杜晓明¹, 郑凯峰¹, 王 燕², 李新喜², 张 罡¹, 黄朝强²

(1. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110159; 2. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为研究 X 射线反射技术在纳米多层膜界面微结构表征中的应用, 采用反应磁控溅射技术在单晶硅基片上制备 CrAlN/TiAlN 纳米周期膜, 利用 X 射线反射技术系统研究溅射工艺参数对 CrAlN/TiAlN 纳米周期膜界面微结构的影响规律。结果表明: 增加铝靶功率可提高膜层的溅射速率和降低膜层的界面粗糙度, 然而较高的铝靶功率会使膜层界面出现严重的弥散; 较大和较小的负偏压都不利于形成完整的周期膜调制结构和光滑的界面; 提高 Ti/Cr 靶电流可有效改善周期膜的调制界面结构, 但太大的靶电流会导致膜层间扩散加重, 形成弥散界面。N₂ 流量与 Ar 流量对膜层界面粗糙度具有相反的影响作用。试验得到的优化工艺参数为: 铝靶功率 80 W, 溅射负偏压 -200 V, Ti/Cr 靶电流 0.2 A, N₂ 流量 30 cm³/min, Ar 流量 10 cm³/min。

关键词: 磁控溅射; 纳米周期膜; CrAlN/TiAlN; X 射线反射; 界面微结构

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)01-0067-07

Effects of Sputtering Process on Interfacial Structure of CrAlN/TiAlN Nano-scale Multilayer by X-ray Reflectometry

DU Xiao-ming¹, ZHENG Kai-feng¹, WANG Yan², LI Xin-xi², ZHANG Gang¹, HUANG Chao-qiang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159; 2. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan)

Abstract: In order to study the application of X-ray reflectometry in the characterization of interface microstructures of nano-scale multilayer, CrAlN/TiAlN nano-scale multilayers were fabricated by RF-reactive magnetron sputtering. X-ray reflectometry method was used to investigate the effects of deposition parameters on interfacial structure of CrAlN/TiAlN nano-scale multilayer. The results show that the increase of the power of the aluminum target can improve the sputtering rate and reduce the interface roughness of the multilayers. However, the high power of the aluminum target causes serious dispersion of the interface. Larger and smaller negative bias is detrimental to the formation of the complete multilayers with good modulation structures and smooth interfaces. Optimizing the target current of Ti/Cr can effectively improve the modulation structure of the multilayers. While the higher target current will lead to diffusion between the films and form a diffusion interface. N₂ flow rate and Ar flow rate have opposite effects on the interface roughness. According to the experimental results, the optimized magnetron sputtering process parameters are obtained as: aluminum target power of 80 W, sputtering negative bias of -200 V, Ti/Cr target current of 0.2 A, N₂ flow rate of 30 cm³/min and Ar flow rate of 10 cm³/min.

Keywords: magnetron sputtering; nano-scale multilayer; CrAlN/TiAlN; X-ray reflectometry; interface microstructure

收稿日期: 2017-08-22; 修回日期: 2017-12-28

网络出版日期: 2018-01-05 14:49; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180105.1448.024.html>

通讯作者: 杜晓明 (1976—), 男 (汉), 副教授, 博士; 研究方向: 薄膜界面结构表征; E-mail: du511@163.com

基金项目: 辽宁省教育厅科研基金 (LG201620); 中国工程物理研究院中子物理学重点实验室开放基金 (2014BB05)

Fund: Supported by Research Fund of Education Bureau of Liaoning Province (LG201620) and Open Fund of Key Laboratory of Neutron Physics, Chinese Academy of Engineering Physics (2014BB05)

引文格式: 杜晓明, 郑凯峰, 王燕, 等. 基于 X 射线反射研究溅射工艺对 CrAlN/TiAlN 周期膜界面结构的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 67-73.
DU X M, ZHENG K F, WANG Y, et al. Effects of sputtering process on interfacial structure of CrAlN/TiAlN nano-scale multilayer by X-ray reflectometry[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 67-73.

0 引言

由两种材料交替沉积形成的纳米多层薄膜, 由于其物理性质和力学性质的异常效应而成为近年来薄膜研究的热点之一。已有研究表明, 两种同构或异构单层膜层厚度相加组成的调制周期 (A) 一般不超过 20 nm, 纳米多层涂层的硬度为 30~50 GPa, 显著大于混合分布规律所决定的涂层硬度和相应单层膜硬度^[1-4]。这种在小调制周期情况下多层膜的硬度存在异常升高的现象, 称为超硬效应。研究多层膜的超硬效应及其强化机制可为刀具膜层体系提供一种纳米多层膜结构, 用于各类涂层的设计和组装制备, 促进工程应用。

众多研究结果^[5-8]表明, 多层膜的超硬效应与其界面微结构 (界面结构和调制结构) 和材料体系的组分密切相关。其中, 界面微结构是最关键的因素。Hu 等^[6]研究了 TiN/Si₃N₄ 纳米多层膜中 Si₃N₄ 与 TiN 的界面结构, 发现 Si₃N₄ 层在厚度小于 0.7 nm 时晶化, 实现共格外延生长, 而厚度超过 1 nm 后, 转为非晶, 共格结构遭到破坏, 硬度急剧下降。Chen 等^[8]研究了双层调制结构调制周期为 5 nm 和 9 nm 的 CrAlN/ZrN 多层膜界面结构对力学性能的影响, 发现调制周期从 9 nm 降到 5 nm 导致 CrAlN 和 ZrN 子层之间的界面结构从非外延界面到局部外延界面转变, 从而对硬度、粘附强度、热稳定性和抗氧化性具有积极的影响。现有的纳米多层膜强化理论 (模量差理论, Hall-Petch 强化理论, 界面应力效应) 认为纳米多层膜硬度主要受调制层界面微结构特性的调控。因此揭示纳米多层膜界面微结构对其超硬效应的影响机制极为关键。

目前, 用于表征纳米多层膜表/界面微结构的方法依据尺度层次主要有微米层次的共聚焦激光显微镜、扫描电子显微镜; 亚微米层次的多光束干涉法和椭圆偏光法; 纳米层次的原子力显微镜、透射电子显微镜、射线散射法等。其中 X 射线反射以其无损伤性、高精度以及测量速度快等特点被认为是目前测量薄膜厚度和表面粗糙度等参数的主要手段之一^[9]。X 射线反射是一种小角度 ($2^\circ\sim 15^\circ$) 的 $\theta/2\theta$ 测量方式, 扫描方式等同于 XRD 的 $\theta/2\theta$ 扫描。但 X 射线反射探测的是样品表面法向电子浓度分布的关联特性, 可获得有关薄膜和多层膜厚度、表面和界面平均粗糙度的关联特

性。该方法可以用来研究外延、多晶、非晶薄膜和多层膜的微结构。对于厚度为 2~200 nm 的试样, X 射线反射测量的精度可以达到 0.1~0.3 nm, 同时还能获得薄膜的界面粗糙度和组分密度等参数^[10]。在作者前期工作中^[11-13], 采用非极化中子和 X 射线反射对 CrN 与 CrAlN/TiAlN 纳米周期膜的厚度、膜层界面粗糙度、界面扩散等表面、界面结构和性质等进行了研究, 结果表明 X 射线反射更加适用于表征粗糙度较小的周期膜界面微结构。

文中采用反应磁控溅射技术制备了 CrAlN/TiAlN 纳米周期膜, 并采用 X 射线反射技术研究了制备工艺参数对其界面微结构演变过程的影响。

1 试验与方法

1.1 试样制备

纳米周期膜的制备在 QHV-JGP400B II 高真空多靶磁控溅射设备上上进行。基片为 P 型 (001) 单晶 Si 片, 直径为 50.8 mm, 厚度为 1 mm; 靶材选用纯度均为 99.999% 金属钛靶、铬靶和铝靶, 直径为 50.8 mm, 厚度为 3 mm。工作气体 Ar 和反应气体 N₂ 纯度均为 99.999%, 本底真空度为 6.0×10^{-4} Pa, 工作压强为 0.5 Pa, 基片温度为 350 ℃。硅片经丙酮和无水乙醇超声清洗烘干后装入真空室进行辉光清洗。采用三靶共溅法, 基片上第 1 层为 TiAlN 膜, 第 2 层为 CrAlN 膜, 始终保持周期膜的调制周期为 9 nm/9 nm, 膜层的总厚度为 90 nm, 具体沉积参数列于表 1。

表 1 不同溅射工艺参数下的 CrAlN/TiAlN 周期膜

Table 1 CrAlN/TiAlN multilayers under different sputtering parameters

No.	Bias voltage / V	Current of Ti/Cr target / A	N ₂ flow rate / (cm ³ · min ⁻¹)	Ar flow rate / (cm ³ · min ⁻¹)	Al target power / W
1	-200	0.2	30	10	40
2	-200	0.2	30	10	80
3	-200	0.2	30	10	120
4	-200	0.2	15	10	80
5	-200	0.2	45	10	80
6	-200	0.2	30	5	80
7	-200	0.2	30	20	80
8	-100	0.2	30	10	80
9	-300	0.2	30	10	80
10	-200	0.1	30	10	80
11	-200	0.3	30	10	80

1.2 表征与分析

利用日本理学 Rigaku Ultima IV 薄膜衍射仪 (Cu K α 靶, 加速电压 40 kV, 电流 40 mA) 对纳米周期膜界面微结构进行分析。该设备使用交叉束光学 (Cross beam optics, CBO) 系统将聚焦光转换为高强度高分辨的平行光。入射光路的发散狭缝为 1 mm, 接收狭缝和防发散狭缝均为 10 mm, 探测器扫描范围 0.5°~3.5°, 步长 0.04°, 速度 2°/min。

X 射线反射数据处理采用 Parratt32 软件包^[14]。首先建立材料的结构模型, 计算模拟反射曲线, 然后将其与试验曲线进行拟合从而获得材料厚度、密度和粗糙度等数据。模拟采用 Fresnel 反射定律的 Parratt 循环公式来计算入射光在多层材料上的反射波波幅, 从而得到反射光的强度。拟合时, 计算机调整模型的结构参量, 同时利用遗传算法减小试验强度和模拟强度的对数偏差, 直到模拟曲线和试验曲线处于最佳的拟合状态。

2 结果与讨论

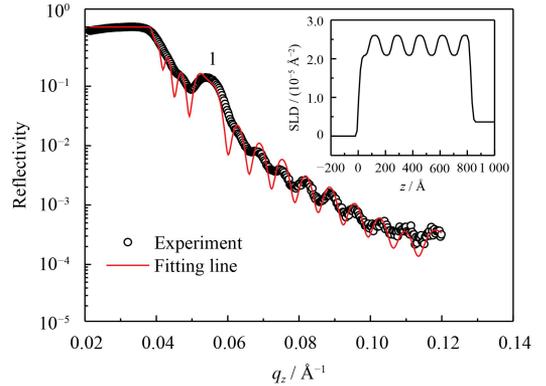
2.1 铝靶功率的影响

图 1 是射频铝靶的功率分别为 40、80 和 120 W 的样品 1、样品 2 和样品 3 的 X 射线反射率曲线和电子散射长度密度 (Scattering length density, SLD) 图谱。由图 1 可见, 3 种纳米周期薄膜的反射率曲线都出现了典型的 Kiessig 干涉峰, 表明薄膜厚度较为均匀。将 Parratt 多层膜模型拟合到反射率试验数据可知, 模型理论值与试验数据符合的较好, 拟合参数列于表 2。另外, 样品 1 和 3 的反射率曲线仅有一级反射峰, 而样品 2 出现了二级反射峰。这是由于 Al 靶功率的增加使薄膜的溅射速率提高, 进而使膜层的完整性提高。对于纳米周期膜而言, 会逐渐呈现出超晶格薄膜特征。然而 Al 靶功率的增加也会促使 Cr 靶和 Ti 靶溅射出的原子扩散能力增加, 从而会引起膜层间的原子扩散加重, 产生界面弥散, 反而会不利于形成超晶格薄膜。因此较小和较高的 Al 靶功率都不利于获得完整的超晶格薄膜。

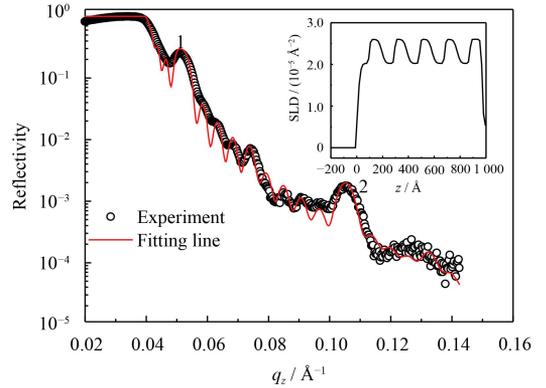
由 Bragg 衍射可知, 在极小入射角下, 可根据多级反射数来确定超晶格薄膜周期厚度, 即:

$$d \approx 2\pi/\Delta q_z \quad (1)$$

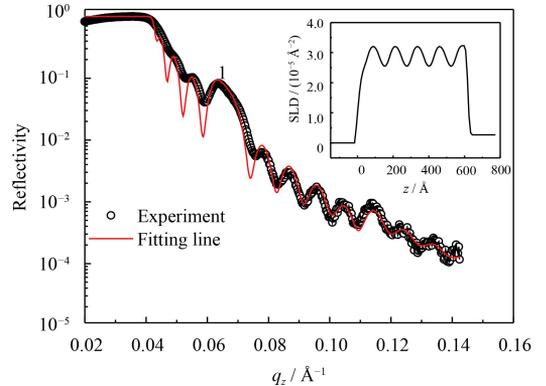
式中, d 为薄膜周期厚度, $\Delta q_z (q_z = 4\pi \sin\theta/\lambda)$



(a) 40 W



(b) 80 W



(c) 120 W

图 1 不同 Al 靶功率的 X 射线反射率曲线和电子散射长度密度 (SLD) 图谱

Fig.1 X-ray reflectivity curves and SLD patterns with different Al power

为相邻两个反射峰的散射矢量差。由式 (1) 可估算出图 1(b) 中周期膜的平均周期厚度为 16.3 nm。要比表 1 中的设计厚度值 (18 nm) 偏小 9.4%。而表 2 中的拟合厚度值 (17.03 nm) 比设计厚度值偏小 5.4%。由此可知, Parratt 多层膜模型对纳米周期膜周期厚度的计算精度更优于 Bragg 公式。这是由于 Bragg 公式仅适用于低 q_z 值范围 (即极小的入射角 θ), 在高 q_z 值范围会出现较大偏差。从表 2

表2 CrAlN/TiAlN 周期膜 X 射线反射率拟合参数

Table 2 Fitted parameters of CrAlN/TiAlN multilayers from X-ray reflectometry

No.	Films	Thickness / nm	SLD / (10 ⁻⁵ Å ⁻²)	Roughness / nm
1	TiAlN	5.71	2.475	1.83
	CrAlN	6.66	2.085	1.58
2	TiAlN	8.56	2.605	1.40
	CrAlN	8.47	3.245	1.11
3	TiAlN	9.86	2.022	1.02
	CrAlN	9.57	2.601	0.73
4	TiAlN	5.07	1.505	0.75
	CrAlN	4.92	2.573	0.42
5	TiAlN	10.2	2.303	1.20
	CrAlN	11.4	2.766	0.30
6	TiAlN	7.59	2.15.80	1.79
	CrAlN	8.99	2.770	1.26
7	TiAlN	6.98	2.060	1.49
	CrAlN	7.22	2.660	0.96
8	TiAlN	7.38	1.852	1.94
	CrAlN	7.84	2.576	1.61
9	TiAlN	9.26	2.651	2.15.8
	CrAlN	9.74	3.245	1.82
10	TiAlN	7.69	2.281	1.22
	CrAlN	7.95	2.798	0.75
11	TiAlN	10.56	1.627	2.69
	CrAlN	10.78	2.556	3.02

可以看出, Al 靶功率为 40、80 和 120 W 时, CrAlN/TiAlN 周期膜的周期厚度分别为 12.37、17.03 和 19.43 nm。与设计厚度的偏差值分别为 31.3%、5.4% 和 7.9%。由此可见 Al 靶功率对薄膜的周期厚度影响较为明显。此外, 随 Al 靶功率的增加, CrAlN 和 TiAlN 膜层的 SLD 呈现先增加后降低的变化趋势。这一点反映出 Al 靶功率对膜层实际密度 (即化学成分) 也有显著影响。膜层的 SLD 与其实际密度之间的关系为^[15]:

$$SLD = r_e \sum_i N_i(Z)(Z_i + f_i') \quad (2)$$

式中, Z_i 为第 i 个元素的电荷数, f_i' 为第 i 个元素的实际色散因子, r_e 为经典原子半径 2.818×10^{-15} m, N_i 为单位体积内各组分数量密度, 与物质的密度有关。

$$N_i = \rho_{ie} \left(\frac{A_i}{A} \right) = \frac{\rho}{A_i} N_A \left(\frac{A_i}{A} \right) \quad (3)$$

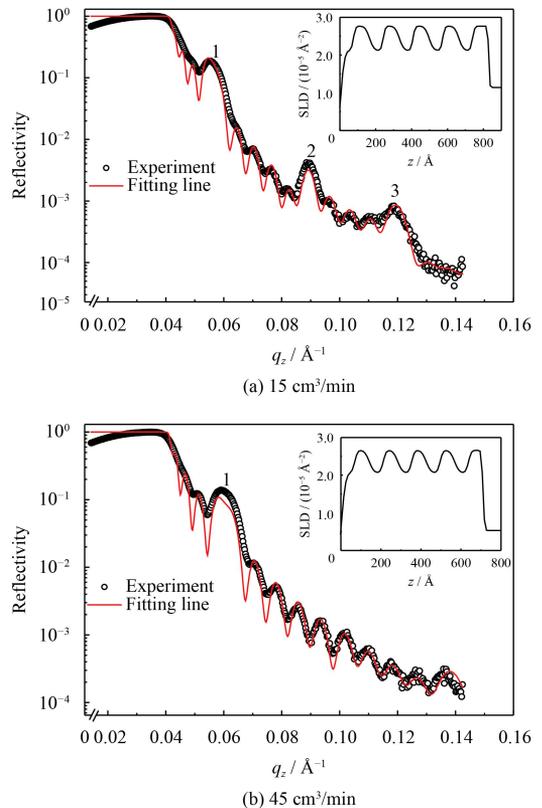
式中, ρ_{ie} 为 i 元素的电子密度, ρ 为 i 元素组成单质的密度 (g/cm^3), N_A 为阿伏伽德罗常数, A_i/A 为原子的摩尔质量比。

由式 (2)(3) 和表 2 可计算出 Al 靶功率为 80 W 时 TiAlN 和 CrAlN 膜层的密度分别为 $4.55 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $5.65 \text{ g}/\text{cm}^3$, 与 TiAlN 和 CrAlN 密度的试验值^[16] $4.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $5.32 \text{ g}/\text{cm}^3$ 非常接近。

由表 2 也可知, 膜层的粗糙度随着 Al 靶功率的增大而减小。铝靶功率为 40 W 时, Al 原子溅射产额低, 原子的轰击作用差, 扩散不充分, 膜层的粗糙度以膜层间的粗糙度为主 (因为原子扩散能力弱); 随铝靶功率的增大, 轰击作用变大, 进而使原子扩散能力增强, 粗糙度减小。从 SLD 图谱中也可以看出, 随 Al 靶功率的增加, 周期膜的膜层结构更加清晰。

2.2 N₂ 流量的影响

图 2 是 N₂ 流量为 15 cm³/min 和 45 cm³/min 的

图2 不同 N₂ 流量的 X 射线反射率曲线和 SLD 图谱Fig.2 X-ray reflectivity curves and SLD patterns with different N₂ flow rate

样品 4 和样品 5 的 X 射线反射率曲线和电子 SLD 图谱。通过与样品 2(图 1(b)) 的反射率曲线进行比较, 可以发现, 随 N_2 流量增加, 反射率曲线衍射峰的数量和强度下降, 表明周期膜的膜层界面结构随 N_2 流量的增加而变得模糊。这是因为增大 N_2 流量, 薄膜的沉积速率会降低, 导致膜层的完整性变差。但 N_2 流量对膜层的 SLD 没有明显的影响。

此外, 由表 2 可知, 随 N_2 流量增加, 膜层间的界面粗糙度增加。 N_2 流量较大时, Ar 分压较小, 溅射出来的粒子能量小, 扩散也不充分, 所以粗糙度较大, 膜层结构清晰度下降。

2.3 Ar 流量的影响

图 3 是 Ar 流量分别为 $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ 和 $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ 的样品 6 和样品 7 的 X 射线反射率曲线和电子 SLD 图谱。通过与样品 2(图 1(b)) 的反射率曲线进行比较, 可以发现, 增加 Ar 流量, 反射率曲线衍射峰的数量和强度增加, 这一变化趋势与增加 N_2 流量的相反。这是因为 Ar 气流量增加, 氮气

分压相应减小, 电离的 Ar^+ 和轰击靶材的 Ar^+ 数目都增加, Ar^+ 运动过程中与氮气分子碰撞, 使溅射出来的金属离子大大增加, 促使周期膜的完整性进一步提高。同时也使膜层厚度增加(表 2)。因此 Ar 气流量对薄膜溅射速率的影响非常明显。

从图 3、图 1(b) 以及表 2 中的电子 SLD 图谱比较可知, Ar 流量由 $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ 增加到 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, TiAlN 层和 CrAlN 层的 SLD 值明显增加, 然而 Ar 流量进一步增加到 $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, TiAlN 层和 CrAlN 层的 SLD 值增加幅度很小。表明进一步增加 Ar 流量对周期膜的成分和完整性的影响不明显。此外, 对比图 3 和图 1(b) 中的 SLD 图谱的峰型可知, 较低 Ar 流量下 SLD 图谱的峰型接近于三角形, TiAlN 层与 CrAlN 层间的过渡界面较宽, 形成弥散界面的倾向大。随 Ar 流量进一步增加, SLD 图谱的峰型转变为梯形状, 表明周期膜层的成分趋于稳定且膜层界面宽度变小, 膜层界面结构趋于清晰。

由表 2 可知, 随着 Ar 气流量增加, 周期膜的界面粗糙度减小。氩气流量较小时, 溅射出的粒子数少, 且能量较低, 导致到达膜层表面生长时扩散能较低, 膜层以柱状晶方式生长, 膜层的粗糙度较大。随氩气流量增加, 电离的 Ar^+ 增多, 溅射出的粒子产额增高, 能量增大, Ar^+ 轰击膜层使粒子的扩散能力增强, 薄膜的粗糙度降低。

2.4 负偏压的影响

图 4 是负偏压分别为 -100 V 和 -300 V 的样品 8 和样品 9 的 X 射线反射率曲线和电子 SLD 图谱。通过与样品 2(图 1(b)) 的反射率曲线进行比较, 可以发现, 仅样品 2 的反射率曲线出现二级衍射峰, 表明较大和较小的负偏压都不利于形成完整的周期膜调制结构。

负偏压对粗糙度的影响较为明显, 随着负偏压增加, 膜层的界面粗糙度呈现先减小后增大的趋势。较小的负偏压, 溅射粒子的能量较低, 膜层完整性差, 膜层间界面粗糙度较大。随负偏压增加, 溅射粒子的能量提高, 膜层完整性增加, 膜层间界面光滑。过大的负偏压使反溅射现象严重, 薄膜成型不均匀, 使得粗糙度增大, 负偏压为 -300 V 时, 粗糙度已经达到 2 nm , 从 SLD 图谱分布可以看出, 样品 9 的膜层结构已变得模糊。

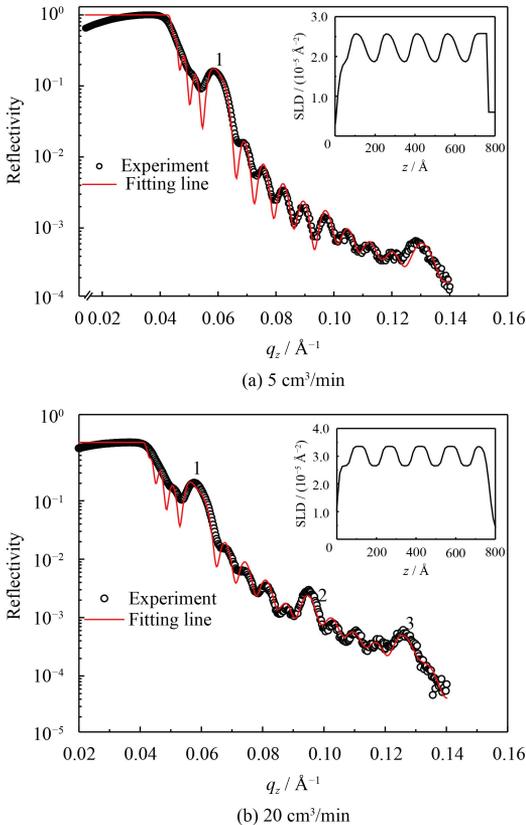
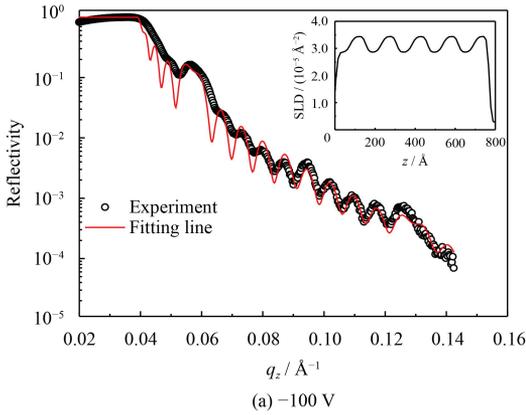
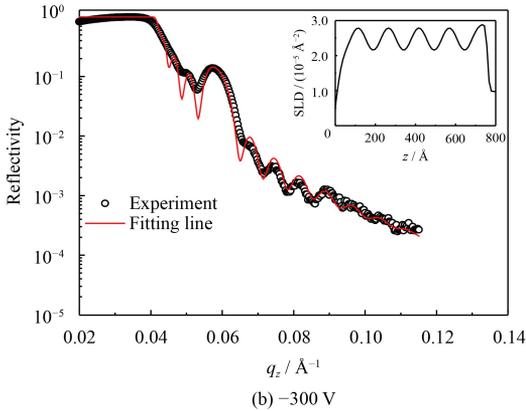


图 3 不同 Ar 流量的 X 射线反射率曲线和 SLD 图谱

Fig. 3 X-ray reflectivity curves and SLD patterns with different Ar flow rate



(a) -100 V



(b) -300 V

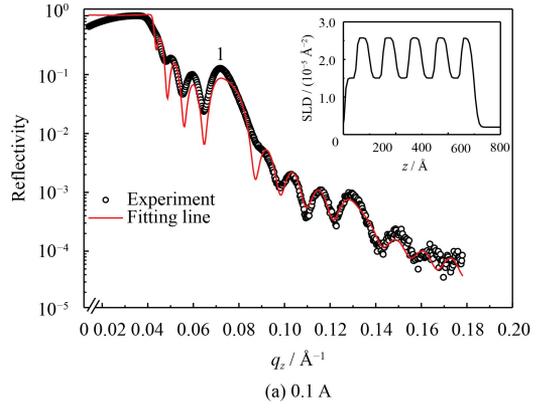
图4 不同负偏压的X射线反射率曲线和SLD图谱

Fig.4 X-ray reflectivity curves and SLD patterns with different negative bias

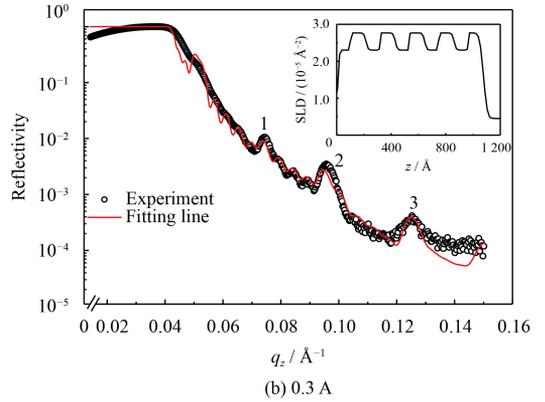
2.5 Ti/Cr 靶电流的影响

图5是Ti/Cr靶电流分别为0.1 A和0.3 A的样品10和样品11的X射线反射率曲线和电子SLD图谱。通过与样品2(图1(b))的反射率曲线进行比较,可以发现,随Ti/Cr靶电流增加,周期膜的反射率曲线的衍射峰数量增加(样品2和样品11),Ti/Cr靶电流为0.1 A时仅有一级衍射峰(图5(a)),当Ti/Cr靶电流增加到0.2 A和0.3 A时,相应的反射率曲线分别出现了2级和3级衍射峰(图1(b)和图5(b))。表明提高Ti/Cr靶电流可有效改善周期膜的调制结构。此外,Ti/Cr靶电流增大时,反射率曲线中的Kiessig峰明显减少。根据Bragg方程 $\sin\theta = m\lambda/d$ (d 为薄膜总厚度, m 为反射级数),当相邻两个Kiessig峰的间距 $\Delta\theta$ 减小,薄膜厚度增加(表2)。表明Ti/Cr靶电流对薄膜的生长起主导作用。

从图5中的SLD图谱可见,当Ti/Cr靶电流为0.1 A时,TiAlN膜层的电子SLD与CrAlN膜层相差较大,可以看出非常清晰的膜层界面结



(a) 0.1 A



(b) 0.3 A

图5 不同Ti/Cr靶电流的X射线反射率曲线和SLD图谱

Fig.5 X-ray reflectivity curves and SLD patterns with different Ti/Cr target current

构。当靶电流为0.3 A时两种膜层的电子SLD差别较小。表明太大的靶电流会导致膜层间扩散加重。此外,周期膜的界面粗糙度随靶电流的增加而变大,主要是由膜层间逐渐加重的扩散引起的。

3 结论

采用反应磁控溅射技术在单晶硅基片上制备了CrAlN/TiAlN纳米周期膜,利用X射线反射技术系统研究了溅射工艺参数对CrAlN/TiAlN纳米周期膜界面微结构的影响规律。结果表明,铝靶功率、负偏压和溅射电流对周期膜的界面微结构的形成具有关键作用。

(1) 增加铝靶功率,周期膜层的周期厚度增加,界面粗糙度降低,然而太高的铝靶功率会使层界面出现严重的弥散。

(2) 增加 N_2 流量,薄膜的沉积速率降低,导致膜层的完整性变差,界面粗糙度增大;Ar流量与 N_2 流量作用相反。

(3) 较大和较小的负偏压都不利于形成完整的周期膜调制结构,随负偏压的增加,膜层界面粗

糙度呈现先减小后增大的变化趋势。

(4) Ti/Cr 靶电流对薄膜的生长起主导作用, 提高 Ti/Cr 靶电流可有效改善周期膜的调制界面结构, 但太大的靶电流会导致膜层间扩散加重, 形成弥散界面。

(5) 根据 X 射线反射结果得到的磁控溅射优化工艺参数为: 铝靶功率 80 W, 溅射负偏压-200 V, Ti/Cr 靶电流 0.2 A, N₂ 流量 30 cm³/min, Ar 流量 10 cm³/min。

参考文献

- [1] BAGCIVAN N, BOBZIN K, THEIB S. Synthesis of nanostructured HPPMS CrN/AlN coatings[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(8): 084001-8.
- [2] LI P, CHEN L, WANG S Q, et al. Microstructure, mechanical and thermal properties of TiAlN/CrAlN multilayer coatings[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 40(9): 51-57.
- [3] CHEN W L, LIN Y, ZHENG J, et al. Preparation and characterization of CrAlN/TiAlSiN nano-multilayers by cathodic vacuum arc[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 265(4): 205-211.
- [4] BARSHILIA H C, DEEPTHI B, SELVAKUMAR N, et al. Nanolayered multilayer coatings of CrN/CrAlN prepared by reactive DC magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Sciences*, 2007, 253(11): 5076-5083.
- [5] LAO J, SHAO N, MEI F. Mutual promotion effect of crystal growth in TiN/SiC nanomultilayers[J]. *Applied Physics Letter*, 2005, 86(1): 011901-1-3.
- [6] HU X, ZHANG H, DAI J. Study on the superhardness mechanism of Ti-Si-N nanocomposite films: Influence of the thickness of the Si₃N₄ interface phase[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2005, 23(1): 114-117.
- [7] DONG Y, ZHAO W, YUE J. Crystallization of Si₃N₄ layers and its influences on the microstructure and mechanical properties of ZrN/Si₃N₄ nanomultilayers[J]. *Applied Physics Letter*, 2006, 89(12): 121916-1-3.
- [8] CHEN L, XU Y X. Influence of interfacial structure on the mechanical and thermal properties of CrAlN/ZrN multilayer coatings[J]. *Materials & Design*, 2016, 106: 1-5.
- [9] KRUMERY M, HOFFMANN M, ULM G. Thickness determination for SiO₂ films on Si by X-ray reflectometry at the Si K edge[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 459(1): 241-244.
- [10] CHASON E, MAYER T M. Thin film and surface characterization by specular X-ray reflectivity[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 1997, 22(1): 1-67.
- [11] DU X M, WANG M P, WANG Y, et al. Neutron reflectometry study of CrAlN/TiAlN nanostructured multilayers[J]. *Surface & Interface Analysis*, 2016, 48(9): 1012-1016.
- [12] DU X M, WANG M P, WANG Y, et al. X-ray reflectometry investigation of interfacial structure of CrAlN/TiAlN multilayers[J]. *MRS Communications*, 2016, 6: 408-415.
- [13] DU X M, ZHENG K F, WANG Y, et al. Neutron and X-ray reflectometry for the investigation of nano-scale hard multilayers[J]. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2017, 12(2): 265-272.
- [14] CHRISTIAN B. The reflectivity tool: Parratt32 [G/OL]. Berlin: Hahn-Meitner-Institute, 1999. <http://parratt32.software.informer.com/>
- [15] SINGH S, BASU S, GUPTA M, et al. Growth kinetics of intermetallic alloy phase at the interfaces of a Ni/Al multilayer using polarized neutron and x-ray reflectometry[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2010, 81(23): 1842-1851.
- [16] INAMURA S, NOBUGAI K, KANAMARU F. The preparation of NaCl-type Ti_{1-x}Al_xN solid solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1987, 68(1): 124-127.

(责任编辑: 黄艳斐)