

磁控溅射 ZrAlCuN 薄膜的微观组织与力学性能^{*}

杜 军^a, 杨班权^b, 孟凡军^a

(装甲兵工程学院 a. 再制造技术国家重点实验室, b. 机械工程系, 北京 100072)

摘 要: 采用磁控溅射技术制备不同原子比的 ZrAlCuN 薄膜。采用场发射扫描电镜 (FESEM) 观察截面形貌, 高分辨透射电镜分析微观组织结构, 纳米压入法测定薄膜的硬度, 压入法 (维氏压头) 测定薄膜的韧性。结果表明: $Zr_{0.36}Al_{0.15}Cu_{0.01}N_{0.48}$ 薄膜截面呈纳米尺度柱状晶, 沿沉积方向生长, 仅存在 [111]、[200]、[220]、[311] 取向的 5~10 nm ZrN 晶粒, 未发现 AlN 及 Cu 独立相, 硬度约 41.7 GPa (载荷 10 mN), 弹性模量约 257.8 GPa。 $Zr_{0.29}Al_{0.24}Cu_{0.08}N_{0.39}$ 薄膜呈纳米尺度柱状晶, 存在 10~20 nm ZrN 纳米晶以及 Cu[111] 纳米晶, 硬度约 27 GPa (载荷 10 mN), 弹性模量约 225.8 GPa。由于前者具备较高的硬度/弹性模量比, 从而表现出较好的韧性。

关键词: 磁控溅射; 薄膜; 硬度; 韧性; 微观组织

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2014)05-0109-06

Microstructure and Mechanical Properties of ZrAlCuN Films Prepared by Magnetron Sputtering

DU Jun^a, YANG Ban-quan^b, MENG Fan-jun^a

(a. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, b. Department of Mechanics, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: ZrAlCuN films with different atom ratios were deposited by magnetron sputtering method. The morphology and microstructure were investigated by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). Nanoindentation and Vicker's indentation methods were used to measure the hardness and toughness of the films, respectively. Results show that the $Zr_{0.36}Al_{0.15}Cu_{0.01}N_{0.48}$ film exhibits nano-columnar structure extending along the growth direction. Equiaxed ZrN (5~10 nm) nano crystals with [111], [200], [220] and [311] orientations other than AlN and Cu are found in this film. $Zr_{0.29}Al_{0.24}Cu_{0.08}N_{0.39}$ film shows nano-columnar structure, and there exist ZrN (10~20 nm) nano crystals and Cu[111] crystals. $Zr_{0.36}Al_{0.15}Cu_{0.01}N_{0.48}$ film possesses high hardness and higher H/E ($H=41.7$ GPa and $E=257.8$ GPa) than the $Zr_{0.29}Al_{0.24}Cu_{0.08}N_{0.39}$ film, resulting in the former better toughness.

Key words: magnetron sputtering; film; hardness; toughness; microstructure

0 引 言

具有高硬度和高韧性的新型超硬薄膜是最具有工程应用价值的薄膜材料体系^[1-2]。J. Musil^[3-4]提出了一种由氮化物/金属复合而成的超硬薄膜体系, 即 (nc-MeN)/metal, MeN 表示过渡族金属氮化物, metal 包括 Cu、Ni、Ag 等。Musil 制备的典型纳米复合 nc-ZrN/a-Cu 薄膜硬高达

55 GPa, Cu 的加入增加了薄膜的韧性。Musil 这样描述薄膜的微观结构: 少量 Cu 以非晶的形式在晶界偏析, 类似杂质原子强化晶界的作用提高了薄膜硬度, 并且仅当 ZrN 纳米晶取向一致, 且晶粒小于 35 nm 时才能得到最高硬度。其后不断有人开展这类薄膜的研究, 得到的结果不尽相同; M. Audronis^[5]制备含 8% Cu 的 ZrN 薄膜硬

收稿日期: 2014-07-22; 修回日期: 2014-09-07; 基金项目: * 国家自然科学基金(51102283)

作者简介: 杜军(1978-), 男(汉), 山东泰安人, 讲师, 博士; 研究方向: 材料表面改性、气相沉积

网络出版日期: 2014-09-28 14:51; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140928.1625.002.html>

引文格式: 杜军, 杨班权, 孟凡军. 磁控溅射 ZrAlCuN 薄膜的微观组织与力学性能 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 109-114.

度为 22.5 GPa,并用 Zr-Cu-N 表示,因为其中的 Cu 没有形成第二相,而是“Cu 替换固溶到 ZrN 晶粒中,或随机位于晶界等缺陷处”。到目前为止,研究者对于(纳米晶/金属基体)这一类纳米复合结构的认识还十分模糊,对于该类薄膜的性能,尤其对硬度和韧性影响及机理并不明确。总体看,影响该类薄膜性能的因素有如下几种^[6-7]:首先是金属元素(如 Cu)的含量。少量的 Cu 即可显著提高 ZrN 薄膜的硬度并改善韧性,如果添加过量的 Cu 反而降低薄膜的硬度;其次是 Cu 在薄膜中的存在状态,如 Cu 是固溶到氮化物晶格中还是以独立相存在。加入 Cu 后,薄膜的组织结构(如晶粒大小、晶粒取向等)会发生显著变化,这是影响薄膜性能的另一原因。

目前针对氮化物/金属复合薄膜的研究,氮化物往往是单一相(如 ZrN 或 TiN),而很少见到针对多相氮化物(如 ZrAlN)的研究。ZrAlN 薄膜已经得到广泛深入的研究,当 Al 固溶到 ZrN 中时,ZrAlN 薄膜具备较高的硬度和较好的性能^[8-9]。而向 ZrAlN 中添加金属 Cu 元素,可形成氮化物/金属复合薄膜,利用形成复杂界面和元素掺杂的效果,进一步改善薄膜的性能。而当前向 ZrAlN 薄膜中添加 Cu 元素的研究报道较少。

文中在 ZrN 薄膜的基础上,添加 Al、Cu 等元素,研究多相氮化物 ZrAlN/金属 Cu 复合薄膜的微观结构和力学性能。该薄膜具备高硬度、高韧性的潜力,在学术研究和工程应用中具有重要意义。

1 试验方法

1.1 薄膜的制备

基体材料为 Si 单晶片。以质量分数 99.2% Zr、99.9% Al、99.5% Cu 金属条拼成复合平面靶(200 mm×126 mm×8 mm)。

薄膜的成分设计依据以下思路:Al 含量不超过其在 ZrN 中的固溶度(43%^[10]);Cu 含量逐渐增大,研究其对薄膜性能的影响。

靶与工件距离约 120 mm,基体在真空室内经 Ar 气辉光离子放电清洗(−1 000 V, 15 min)、离子源溅射清洗(−100 V, 15 min)。为提高结合强度,沉积 Zr-Al-Cu 中间层 10 min(过渡区),然后通入 N₂ 并逐步增大到 0.31 Pa(Ar 分压 0.3 Pa,N₂ 分压 0.01 Pa),沉积时间 120 min。此时磁控溅射电源 375 V、3 A,离子源 107 V、

5.7 A;偏压电源为正负脉冲,正脉冲 70 V、0.21 A、占空比 15%,负脉冲 100 V、0.51 A、占空比 40%。镀膜完后真空室气压 3×10^{−3} Pa。

1.2 薄膜的表征

利用 JSM-6301F 场发射扫描电镜观察薄膜截面形貌,利用附带的 EDX 分析薄膜成分;利用 Tecnai F30 场发射透射电镜分析微观组织结构并分析物相;采用 Nanotest 600 多功能纳米测试仪测定硬度(载荷 10 mN)。采用 MH-5 型显微硬度计,分别以 1.96、2.94、4.9 和 9.8 N 载荷压入 Si 基体 ZrAlCuN 薄膜,扫描电镜观察压痕形貌,同过对比压痕对角线裂纹扩展长度定性比较薄膜的韧性。1.96~9.8 N 是压入法测试薄膜韧性的常用载荷。每组随机选择 5 点做加载卸载试验,取 5 次测试平均值。

1.3 薄膜的选取

选取性能差异显著的两组典型薄膜进行组织结构及性能分析。得到薄膜成分见图 1,所选薄膜的硬度和弹性模量等数据见表 1。

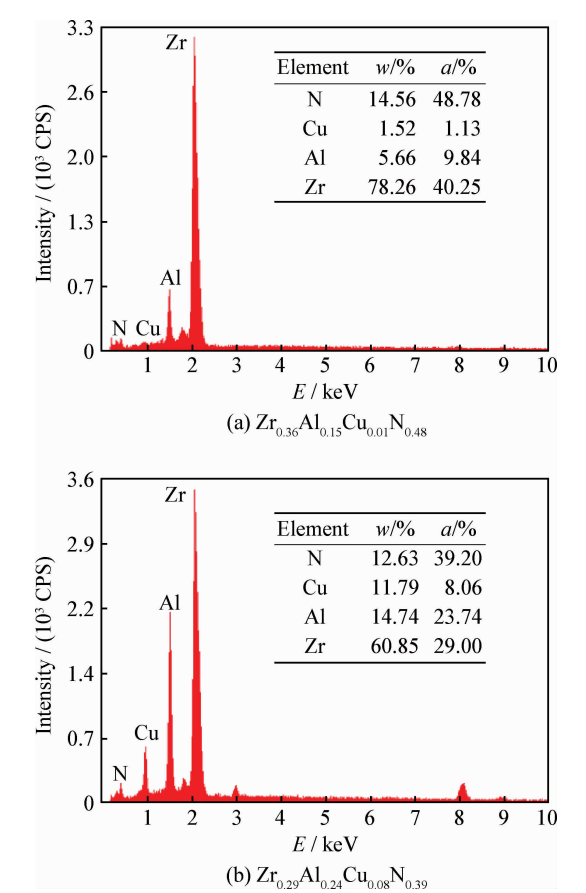


图 1 磁控溅射 ZrAlCuN 薄膜的能谱分析结果
Fig. 1 EDS results of the magnetron sputtering ZrAlCuN film

表 1 两组典型 ZrAlCuN 薄膜的成分及力学性能

Table 1 Mechanical properties of two ZrAlCuN films

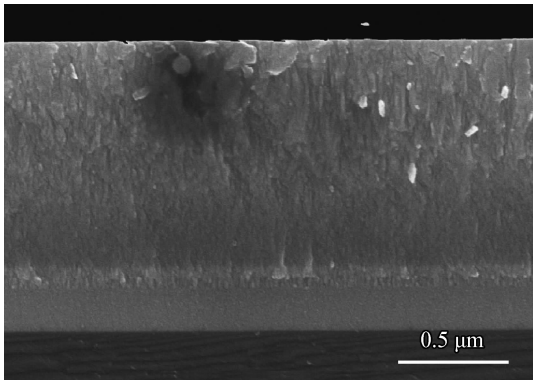
Sample	H/GPa	E/GPa	Elastic recovery	Maximun depth /nm	Thickness / μm
A*	41.7	257.8	0.71	127.1	1.48
B*	27.0	225.8	0.49	147.4	1.18

* A: $\text{Zr}_{0.36}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{N}_{0.48}$ B: $\text{Zr}_{0.29}\text{Al}_{0.24}\text{Cu}_{0.08}\text{N}_{0.39}$

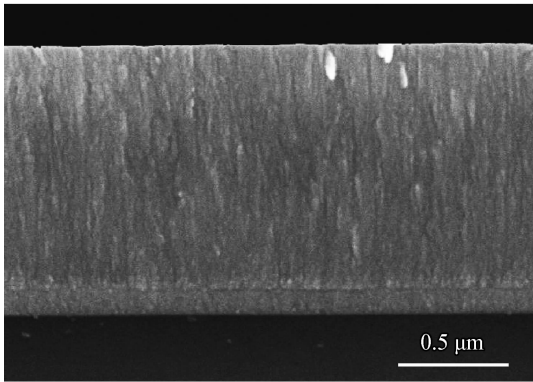
2 试验结果与分析

2.1 截面形貌

图 2 为两组典型薄膜 $\text{Zr}_{0.36}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{N}_{0.48}$ 与 $\text{Zr}_{0.29}\text{Al}_{0.24}\text{Cu}_{0.08}\text{N}_{0.39}$ 的截面形貌。从下向上依次为基体、过渡区和硬质层。两组薄膜致密,整体呈等轴晶结构特征,薄膜表面非常平整。



(a) $\text{Zr}_{0.36}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{N}_{0.48}$



(b) $\text{Zr}_{0.29}\text{Al}_{0.24}\text{Cu}_{0.08}\text{N}_{0.39}$

图 2 磁控溅射 ZrAlCuN 薄膜的场发射扫描电镜截面形貌
Fig.2 FESEM cross section morphology of magnetron sputtering ZrAlCuN film

磁控溅射薄膜的微观结构受离子轰击和基片温度控制,结构特征可用结构区域模型(SZM)

描述^[11]。该模型把氩气压力(P_{Ar})和基片温度比 T_s/T_m (T_s :基体温度, T_m :薄膜材料熔点)的参数空间分为 4 个区域:疏松的纤维状晶粒结构($0 < T_s/T_m < 0.2$)、疏松锥状晶粒结构($0.2 < T_s/T_m < 0.4$)、致密的柱状结构($0.4 < T_s/T_m$)和等轴晶结构。文中沉积温度 300 ℃,加上等离子体内离子轰击导致的温升,温度在 500 ℃左右,ZrN 的熔点 3 233 K,因此 $T_s/T_m < 0.2$ 。即使考虑加入 Al ($T_m=933\text{ K}$)和 Cu($T_m=1\,356\text{ K}$)使得 ZrAlCuN 薄膜熔点降低, $T_s/T_m < 0.4$ 。该温度沉积薄膜时一般会形成柱状晶,而文中制备的两组 ZrAlCuN 薄膜呈现致密等轴晶。分析其原因:首先镀膜时离子轰击密度很高(偏压电流 0.51 A,离子电流 5.7 A),附着在基体上的原子获得足够的能量迁移到平衡位置,强烈轰击下薄膜内部疏松、孔洞等缺陷消失,在低温下获得致密的薄膜。其次可以用 P. B. Barna^[12] 提出的元素掺杂理论解释:Al 和 Cu 原子作为杂质原子,提高了气相沉积成膜的形核率,促进了薄膜微观组织结构演化,从而在较低的温度获得致密等轴晶结构。

2.2 微观组织结构

图 3 是 $\text{Zr}_{0.36}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{N}_{0.48}$ 薄膜截面的透射电镜形貌及电子衍射图。图 3(a)显示该薄膜是致密的柱状晶结构(这与其他磁控溅射薄膜相同^[13-14]),柱状晶直径约为 15~30 nm,沿着薄膜沉积方向生长(图中箭头所示是薄膜生长方向)。图 3(b)是 3(a)区域的选取衍射花样,显示该薄膜是多晶组织,晶粒呈[111]、[200]、[220]、[311]多取向自由分布。仅出现 ZrN 晶粒衍射环,没有 AlN、Al、Cu 的衍射环或衍射斑点。说明 Al 和 Cu 都固溶到 ZrN 晶格中,没有形成独立相。图 3(c)给出了若干个 ZrN(111)纳米晶粒,从该图中得到(111)晶面间距为 $(2.69 \pm 0.02)\text{ \AA}$,这与标准 ZrN(111)晶面间距 $2.673\text{ \AA}$ 较好的吻合^[7]。可以看到 ZrN(111)纳米晶尺寸 5 nm 左右,呈等轴晶状。图 3(d)给出了相邻的两个 ZrN(111)晶粒与 ZrN(200)晶粒,(200)晶粒晶面间距 $(2.35 \pm 0.05)\text{ \AA}$ 与标准值吻合。

图 4 是 $\text{Zr}_{0.29}\text{Al}_{0.24}\text{Cu}_{0.08}\text{N}_{0.39}$ 薄膜截面的透射电镜形貌及电子衍射图。图 4(a)显示该薄膜呈柱状晶结构,柱状晶直径约为 20~40 nm。图 4(b)是(a)区域的选取衍射花样,显示该薄膜是多晶组织,晶粒呈多取向自由分布。出现 ZrN[111]、

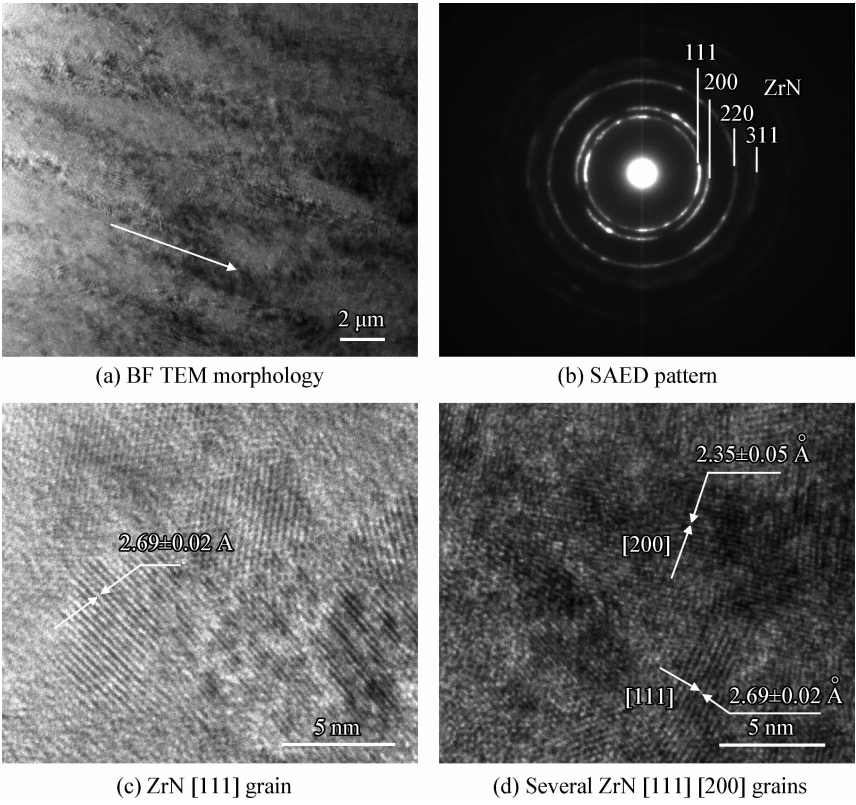


图 3 磁控溅射 $\text{Zr}_{0.36}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{N}_{0.48}$ 薄膜的高分辨透射电镜形貌及电子衍射图
Fig. 3 Cross section HRTEM morphologies and SAED pattern of $\text{Zr}_{0.36}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{N}_{0.48}$ film

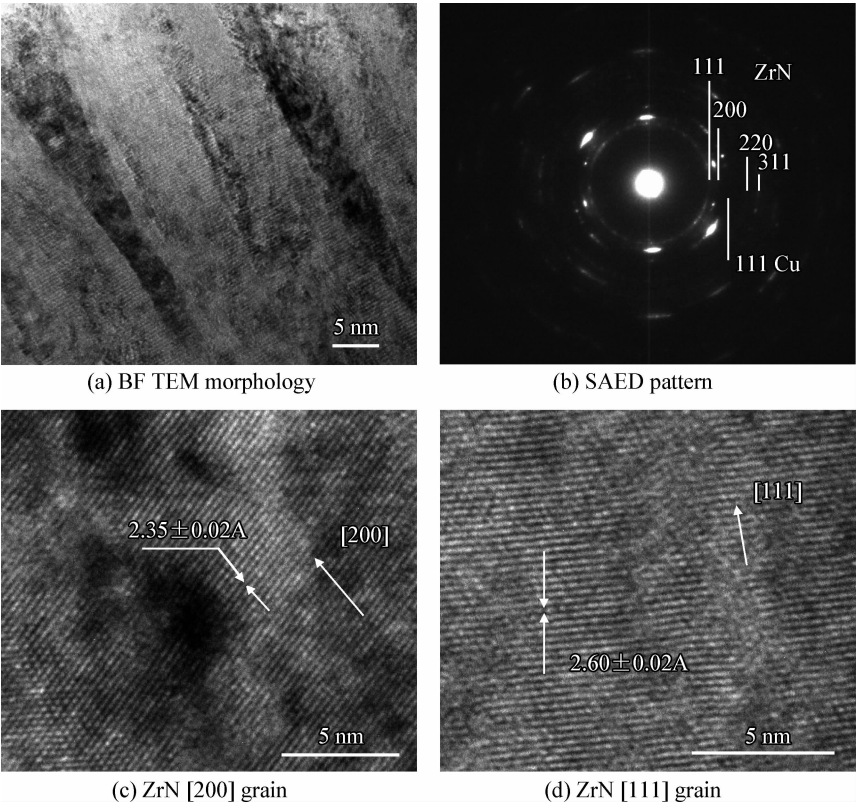


图 4 磁控溅射 $\text{Zr}_{0.29}\text{Al}_{0.24}\text{Cu}_{0.08}\text{N}_{0.39}$ 薄膜的高分辨透射电镜分析
Fig. 4 Cross section HRTEM morphologiey and SAED pattern of $\text{Zr}_{0.29}\text{Al}_{0.24}\text{Cu}_{0.08}\text{N}_{0.39}$ film

[200]、[220]、[311]晶粒衍射斑,同时存在 Cu [111]衍射斑,表明形成 Cu 独立相。图 4(c)给出了一个 ZrN(200)晶粒,晶面间距为 $(2.35 \pm 0.05) \text{ \AA}$,与标准 ZrN(200)晶面间距吻合^[7]。图 4(d)给出了一个 ZrN(111)晶粒,晶面间距为 $(2.60 \pm 0.02) \text{ \AA}$,表明更多的 Al 和 Cu 原子固溶到 ZrN 晶格中,使得晶面间距变小。

2.3 薄膜硬度

图 5 是两组薄膜的纳米压入曲线。压入深度小于薄膜厚度的 1/5,故可以忽略基体的影响。Zr_{0.36}Al_{0.15}Cu_{0.01}N_{0.48} 远大于 Zr_{0.29}Al_{0.24}Cu_{0.08}N_{0.39} 的硬度。TEM 发现 Cu 固溶到前者晶格中,而在后者中形成 Cu 独立相。Cu 以独立相存在,显著降低了薄膜的硬度。

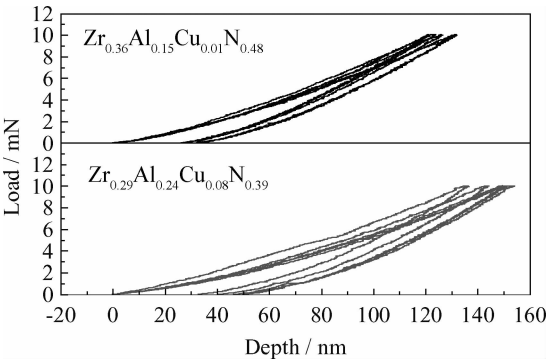


图 5 磁控溅射 ZrAlCuN 薄膜的纳米压入曲线
Fig. 5 Nano-indentation of magnetron sputtering ZrAl-CuN films

2.4 薄膜韧性

图 6、7 分别是 Si 基体 Zr_{0.36}Al_{0.15}Cu_{0.01}N_{0.48} 和 Zr_{0.29}Al_{0.24}Cu_{0.08}N_{0.39} 薄膜在 1.96、2.94、4.9 和 9.8 N 载荷下的压痕形貌。可通过压痕对角线径向裂纹的长度定性比较薄膜的韧性(由于径向裂纹长度小于压痕对角线长度,无法定量计算薄膜韧性)^[15]。在所测载荷范围内,在各个载荷下 Zr_{0.36}Al_{0.15}Cu_{0.01}N_{0.48} 压痕径向裂纹长度均小于 Zr_{0.29}Al_{0.24}Cu_{0.08}N_{0.39},表明前者抵抗裂纹扩展能力强,即具备更好的韧性。这可从薄膜硬度和弹性模量差异解释: H/E 表征材料抵抗塑性变形的能力。弹性模量小有利于耗散变形功,可将塑性变形分散到更大区域,因此抵抗塑性变形能力强。Zr_{0.36}Al_{0.15}Cu_{0.01}N_{0.48} 和 Zr_{0.29}Al_{0.24}Cu_{0.08}N_{0.39} 薄膜的 H/E 值分别是 0.16 和 0.12,前者具有更高的 H/E 值,使其在压入试验中表现出更好的

抵抗外载荷作用的能力,弹塑性协调变形使得薄膜表现出好的韧性。

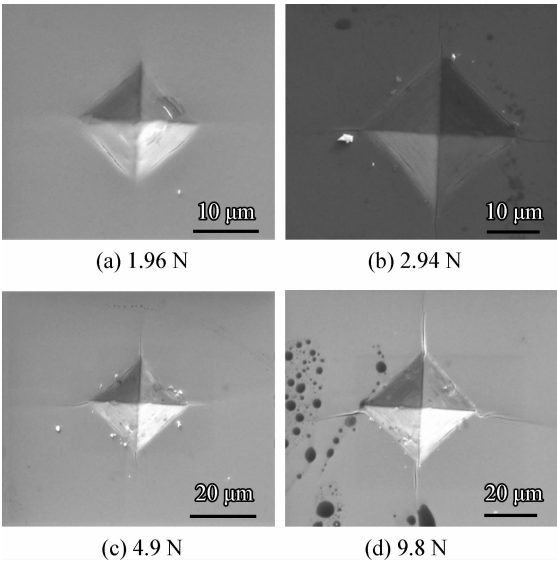


图 6 Zr_{0.36}Al_{0.15}Cu_{0.01}N_{0.48} 薄膜不同载荷下压痕形貌
Fig. 6 Indentation image of Zr_{0.36}Al_{0.15}Cu_{0.01}N_{0.48} film under Load

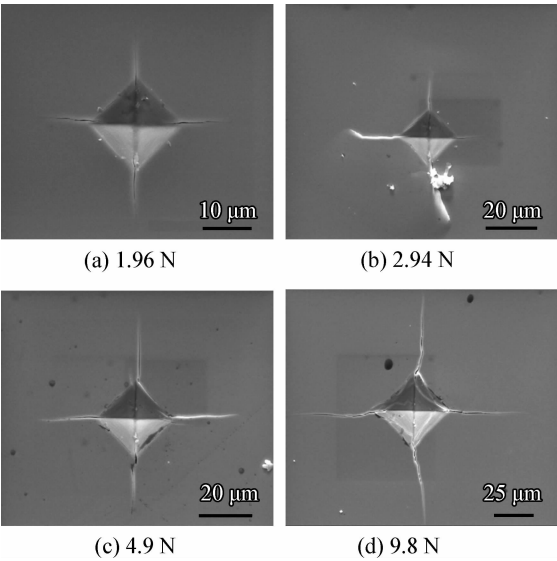


图 7 Zr_{0.29}Al_{0.24}Cu_{0.08}N_{0.39} 薄膜不同载荷下压痕形貌
Fig. 7 Indentation image of Zr_{0.29}Al_{0.24}Cu_{0.08}N_{0.39} film under Load

3 结 论

(1) Zr-Al-Cu-N 薄膜截面结构呈致密等轴晶状。Al 和 Cu 原子作为杂质原子,提高了气相沉积成膜的形核率,促进了薄膜微观组织结构演化;同时镀膜时离子轰击密度很高,从而在较低

的温度获得致密等轴晶结构。

(2) $\text{Zr}_{0.36}\text{Al}_{0.15}\text{Cu}_{0.01}\text{N}_{0.48}$ 薄膜呈纳米尺度柱状晶结构, 存在 $\text{ZrN}[111]$ 、 $[200]$ 、 $[220]$ 、 $[311]$ 纳米晶。Al 和 Cu 固溶到 ZrN 中。该薄膜硬度 41.7 GPa (10 mN), 弹性模量 257.8 GPa, 具备较好的韧性。

(3) $\text{Zr}_{0.29}\text{Al}_{0.24}\text{Cu}_{0.08}\text{N}_{0.39}$ 薄膜呈柱状晶结构, 存在 $\text{ZrN}[111]$ 、 $[200]$ 、 $[220]$ 、 $[311]$ 纳米晶和 $\text{Cu}[111]$ 纳米晶。Al 完全固溶到 ZrN 晶格中, 导致晶粒晶面间距变小。该结构薄膜硬度 27 GPa, 弹性模量 225.8 GPa, 韧性较差。

参考文献

- [1] Zhang S, Sun D, Fu Y Q, et al. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: A review [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 167: 113-119.
- [2] Voevodin A A, Zabinski J S, Muratore C. Recent advances in hard, tough, and low friction nanocomposite coatings [J]. Tsinghua Science and Technology, 2005, 10(6): 665-679.
- [3] Musil J, Zeman P, Hruby H, et al. ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 120-121(1): 179-183.
- [4] Musil J, Karvankova P, Kasl J. Hard and superhard Zr-Ni-N nanocomposite films [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 139(1): 101-109.
- [5] Audronis M, Jimenez O, Leyland A, et al. The morphology and structure of PVD ZrN-Cu thin films [J]. Journal of Physics D—Applied Physics, 2009, 42(1): 1-10.
- [6] Hsieh J H, Liu P C, Li C. Mechanical properties of TaN-Cu nanocomposite thin films [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(22/23): 5530-4.

- [7] Rahmati A. Reactive DC magnetron sputter deposited Ti-Cu-N nano-composite thin films at nitrogen ambient [J]. Vacuum, 2011, 85(9): 853-60.
- [8] Makino Y, Mori M, Miyake S, et al. Characterization of Zr-Al-N films synthesized by a magnetron sputtering method [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 193: 219-222.
- [9] Mayrhofer P H, Sonleitner D, Bartosik M et al. Structural and mechanical evolution of reactively and non-reactively sputtered Zr-Al-N thin films during annealing [J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 244: 52-56.
- [10] Lamin R, Sanjines R, Karimi A, et al. Microstructure and nanohardness properties of ZrAlN and ZrCuN thin films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2005, 23(4): 593-598.
- [11] Andre A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 518(15): 4087-90.
- [12] Barna P B, Adamik M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models [J]. Thin Solid Films, 1998, 317(1/2): 27-33.
- [13] 朱生发, 吴艳萍, 刘天伟, 等. 氮流量对贫铀表面磁控溅射 CrN_x 薄膜结构与性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2012, 27(6): 603-608.
- [14] Lin J, Moore J J, Mishra B, et al. Structurally laminated CrN films deposited by multi pulse modulated pulsed power magnetron sputtering [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(8): 1418-36.
- [15] Zhang S, Sun D, Fu Y Q, et al. Toughness measurement of thin films: a critical review [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 198(1/2/3): 74-84.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号

100072

装甲兵工程学院再制造技术国家重点实验室

Tel: (010) 6671 8580

E-mail: dj8378@163.com

(责任编辑: 陈茜)