

# TiN 和 $Ti_{1-x}Si_xN_y$ 薄膜的微观结构分析<sup>\*</sup>

张晨辉 雒建斌<sup>†</sup> 李文治 陈大融

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2003 年 3 月 14 日收到 2003 年 5 月 30 日收到修改稿)

使用 x 射线衍射( XRD )、x 射线光电子谱( XPS )、高分辨透射电子显微镜( HRTEM )和原子力显微镜( AFM )多种观测手段分析了 TiN 薄膜和  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  纳米复合薄膜的微观结构。实验分析证明  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜是由直径为 3—5nm 的纳米晶 TiN 和非晶  $Si_3N_4$  相构成, 并且  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜的表面粗糙度小于相同条件下制备的 TiN 薄膜, 在  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜体系的自由能中引入界面能的概念, 在此基础上分析了体系中 TiN 晶粒的取向问题。

关键词: 纳米复合薄膜, 自由能, 表面粗糙度, TiN,  $Ti_{1-x}Si_xN_y$

PACC: 6110, 6848, 8115J

## 1. 引言

材料的微观结构, 诸如晶粒取向、晶粒粒度以及缺陷的类型和密度等因素, 将直接影响到材料的力学性能, 尤其是材料的硬度<sup>[1,2]</sup>。异质材料多层膜的研究更进一步表明在纳米尺度上合理地设计材料的微观结构, 可以显著地改善材料的硬度和弹性模量等力学性能<sup>[3—5]</sup>。Veprek 于 1995 年提出设计超硬(硬度大于 40GPa)纳米复合材料薄膜的概念, 并使用 CVD 方法制备出 TiN/ $Si_3N_4$  纳米复合材料薄膜<sup>[6,7]</sup>。该薄膜由粒径小于 10nm 的 TiN 纳米晶和非晶  $Si_3N_4$  相构成。薄膜的微观结构不同于多层膜的周期性结构, 而是呈现出类似于混凝土状的结构: TiN 纳米晶散布在非晶  $Si_3N_4$  所构成的三维网状基体之中。当薄膜中 Si 的原子百分含量约为 10% 时, 薄膜的硬度大于 40GPa。之后 Diserens<sup>[8]</sup> 和 Rebouta<sup>[9]</sup> 分别使用磁控溅射方法制备出 TiN/ $Si_3N_4$  纳米复合薄膜。与 Veprek 的结果相似, 当薄膜中 Si 的原子百分含量为 5%—10% 时, 薄膜硬度接近或者大于 40GPa。2000 年, Veprek 报道了硬度大于 80GPa 的 TiN/ $Si_3N_4/TiSi_2$  纳米复合薄膜<sup>[10,11]</sup>。我们曾经研究了使用离子束辅助沉积( IBAD )方法所制备的  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  纳米复合薄膜的硬度和耐磨性等力学性

能<sup>[12]</sup>。发现在  $Si/Si + Ti$  为 0.23(即  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  )时, 薄膜硬度达到 42GPa。Veprek<sup>[11]</sup> 认为纳米复合薄膜的超硬现象是由于其独特的微观结构可以有效地抑制薄膜中纳米裂纹的形成和生长, 因而需要更大的应力才能使其发生塑性变形。

$TiN/Si_3N_4$  纳米复合薄膜的超硬现象非常具有吸引力。目前已知的超硬薄膜有金刚石薄膜、立方氮化硼薄膜以及一些异质材料多层膜, 但是由于化学稳定性以及制备条件等原因, 使得这些超硬薄膜的应用受到了限制。而 TiN/ $Si_3N_4$  纳米复合薄膜由于其制备方法简单, 具有超高的硬度和很好的化学稳定性, 使得其在耐磨和抗氧化等方面具有广阔的应用前景。

由于 TiN/ $Si_3N_4$  纳米复合薄膜中无论是晶相的粒径还是非晶  $Si_3N_4$  相的厚度都要小于 10nm, 如此小的尺寸给观察薄膜的微观结构带来了极大困难。目前对于纳米复合薄膜微观结构的研究, 基本上是使用 x 射线衍射( XRD )的方法得到薄膜中的晶相结构信息, 并结合 x 射线光电子谱( XPS )的结果推测出薄膜的微观结构信息。本文使用 XRD, XPS, 高分辨透射电镜( HRTEM )以及原子力显微镜( AFM )多种测试手段对  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  纳米复合薄膜的微观结构进行了全面的观测。并对薄膜在纳米尺度上的微观结构、薄膜中晶粒的取向以及薄膜的表面粗糙度等方面的问题进行了定性的分析。

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 90206022)和杰出青年基金(批准号 50025515)资助的课题。

<sup>†</sup> luojb@mail.tsinghua.edu.cn

## 2. 实验方法

实验中使用 IBAD 系统制备 TiN 薄膜和  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  纳米复合薄膜。IBAD 设备的结构以及薄膜的制备方法和沉积参数见文献[12]。除了用于 HRTEM 观察的样品外, 其他样品均沉积在单晶硅(111)抛光片上。实验中辅助  $N_2^+$  离子束的能量分别为 200eV, 400eV, 600eV, 800eV 和 1000eV。在每一种轰击能量下分别制备了 TiN 薄膜和不同 Si 含量的  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  纳米复合薄膜, 薄膜的厚度均大于 500nm。薄膜的成分使用俄歇电子谱(AES)(PHI-610/SAM)进行测量, 并根据谱图中 Ti 和 Si 元素的谱峰强度计算  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中 Ti 和 Si 两种元素的相对原子含量。本文中 Si 的相对含量如下定义  $x = n_{Si}/(n_{Si} + n_{Ti})$ , 其中  $n_{Si}$  和  $n_{Ti}$  分别为薄膜中 Si 和 Ti 的原子数, 实验中使用 XRD(D/MAX-RB)方法测定薄膜的晶相结构。薄膜中晶粒的平均粒径根据 XRD 谱图中衍射峰的峰位和半高宽由 Scherrer 公式<sup>[13]</sup>计算得到。HRTEM 具有极高的分辨率, 可以在原子的尺度上给出材料的结构信息, 是观察材料尤其是晶相材料的微观结构最直观的方法。实验中使用 JEM-2010F 场发射枪高分辨透射电子显微镜(点分辨率 0.23nm, 晶格分辨率 0.102nm)观测薄膜的微观结构。为了便于观察, 将薄膜沉积在单晶 NaCl 的新解理面上, 薄膜厚度不超过 80nm。然后用去离子水溶去 NaCl 基体, 使用 200 目的铜网将薄膜捞起, 干燥后即可送入电镜中观察。薄膜的表面形貌和表面粗糙度使用 AFM (Auto Probe CP, Park Scientific Instruments) 进行测量。薄膜的内应力使用 Stoney 公式<sup>[14]</sup>计算

$$\sigma_f = \frac{E_s}{6(1 - v_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right), \quad (1)$$

其中  $t_f$  为薄膜的厚度;  $E_s$ ,  $v_s$  和  $t_s$  分别为基体的弹性模量、泊松比和厚度;  $R_0$  和  $R$  分别是基体(即硅片)在沉积薄膜之前和之后的曲率半径。硅片的曲率半径由 Taylor-Hobson/Form Talysurf 表面形貌仪测得。

## 3. 实验结果与分析

### 3.1. 薄膜的微观结构

图 1 为 1000eV 轰击能量下制备的 TiN 薄膜和

Si 含量分别为 0.23 和 0.42 的  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜的 XRD 谱图。从图中可以看出薄膜中的 TiN 均为多晶结构, 所不同的是在 TiN 薄膜中 TiN 晶粒呈(111)择优取向, 而在  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜中 TiN 晶粒呈(200)择优取向。随着  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中 Si 含量的增加, 薄膜中 TiN 晶粒数目将随之减少, 因而 TiN 晶粒的衍射峰也逐渐变弱。薄膜中 TiN 晶粒的平均粒径如表 1 所示。所有薄膜中的 TiN 晶粒粒径都小于 10nm, 这表明 IBAD 方法可以有效地制备纳米晶材料的薄膜。表 1 中的数据还表明  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中的晶粒粒径小于 TiN 薄膜中晶粒粒径的二分之一。这说明  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中 Si 的加入更进一步的抑制了 TiN 晶粒的生长。另外, 从数据还可以看出  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中 TiN 晶粒的粒径并不随着薄膜中 Si 含量的变化而发生变化。表 2 列出了不同轰击能量下制备的 TiN 薄膜和  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜中 TiN 晶粒的粒径。在 TiN 薄膜中晶粒的粒径随着轰击能量的增加而略有减小。这是因为随着轰击能量的增加, 将会在样品表面形成更多的结晶核, 从而限制了原有晶粒的生长。另外轰击能量增大, 由入射离子引起的薄膜中原子的级联碰撞也随之增强, 从而导致的原子无序化程度增加, 进而抑制了晶粒的进一步生长。而根据表 2 的结果, 在  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜中, 轰击能量对薄膜中 TiN 晶粒的粒径并没有明显的影响。这表明在  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中 Si 的出现是将 TiN 晶粒的粒径限制在 5nm 以下的主要因素。

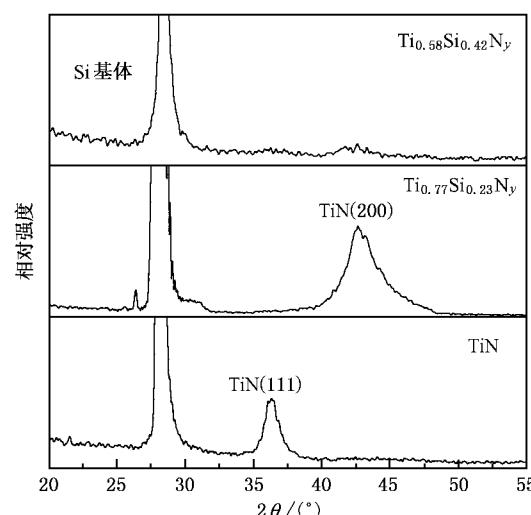


图 1 1000eV 轰击能量下制备的 TiN 和 Si 含量分别为 0.23 和 0.42 的  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜的 XRD 谱图

表 1 1000eV 轰击能量下制备的 TiN 和  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜的结构参数

	TiN	$Ti_{0.87}Si_{0.13}N_y$	$Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$	$Ti_{0.72}Si_{0.28}N_y$	$Ti_{0.68}Si_{0.32}N_y$	$Ti_{0.58}Si_{0.42}N_y$
晶粒粒径/nm	7.8	3.3	3.4	3.3	3.3	3.8
$Si_3N_4$ 相厚度/nm	0	0.2	0.4	0.5	0.6	1.1
内应力/GPa	2.0	2.3	3.9	2.4	1.6	0.9

表 2 不同轰击能量下制备的 TiN 和  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜的结构参数

	TiN					$Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$				
轰击能量/eV	200	400	600	800	1000	200	400	600	800	1000
晶粒取向( $hkl$ )	(111)	(111)	(111)	(111)	(111)	(200)	(200)	(200)	(200)	(200)
晶粒粒径/nm	10.3	8.5	6.8	6.6	7.8	3.9	4.1	3.4	3.4	3.4
内应力/GPa	2.0	3.1	3.1	3.4	2.0	4.2	4.7	2.8	4.3	3.9

图 2 为 1000eV 轰击能量下制备的 TiN 薄膜和  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜的 HRTEM 照片. 照片(a)的选区电子衍射(SAD)表明 TiN 薄膜为多晶结构, 并且为(111)择优取向, 与图 1 的结果相同. 从图(a)中还可以看出 TiN 晶粒的粒径在 5—10nm 的范围内, 这与表 1 的计算结果基本一致, 说明使用 Scherrer 公式的计算结果是可信的. 另外, 在照片中还可以看到在 TiN 晶粒的晶界处原子排列趋向无序. 在晶界处旋错、悬键等缺陷高度集中, 在应力的作用下容易发生晶界滑移, 这也是纳米多晶材料硬度较低的主要原因. 图 2(b)表明  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜由晶相和非晶相两部分组成. 其中晶相由 XRD 和 SAD 的结果证明为(200)取向的 TiN 纳米晶, 其晶粒的粒径为 3—4nm, 与表 1 的计算结果一致. 图 3 为不同轰击能量下制备的  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜的 XPS Si2p 的谱图. 图中五种薄膜的 Si2p 的结合能均为 102.1eV, 与文献 [6, 15] 中的  $Si_3N_4$  的 Si2p 的结合能(101.6—102.2eV)一致. 并且图 3 中所有的 Si2p 峰均为很好的对称形状, 并未发现钛的硅化物  $TiSi_2$ <sup>[10]</sup>(98.8eV) 或者单质硅(99.1eV)的伴峰, 因而可以认为在  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜中 Si 完全是以氮化物  $Si_3N_4$  的形态存在. 另外在图 1 中并没有发现关于  $Si_3N_4$  的衍射峰, 这也许是因为薄膜中  $Si_3N_4$  相的成分太少而导致衍射信号较弱. 但是在实验中发现即使对于 Si 含量非常高的薄膜, 甚至是  $Si_3N_4$  薄膜, 衍射谱图中仍然没有  $Si_3N_4$  衍射峰的出现. 因此可以推断: 在  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜中  $Si_3N_4$  一定为非晶相, 图 2(b)中的非晶相部分为非晶  $Si_3N_4$ . 推广到其他组分的薄膜中, 可以认为在所有的  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中 Si 均是以非晶态  $Si_3N_4$  的形

态存在.

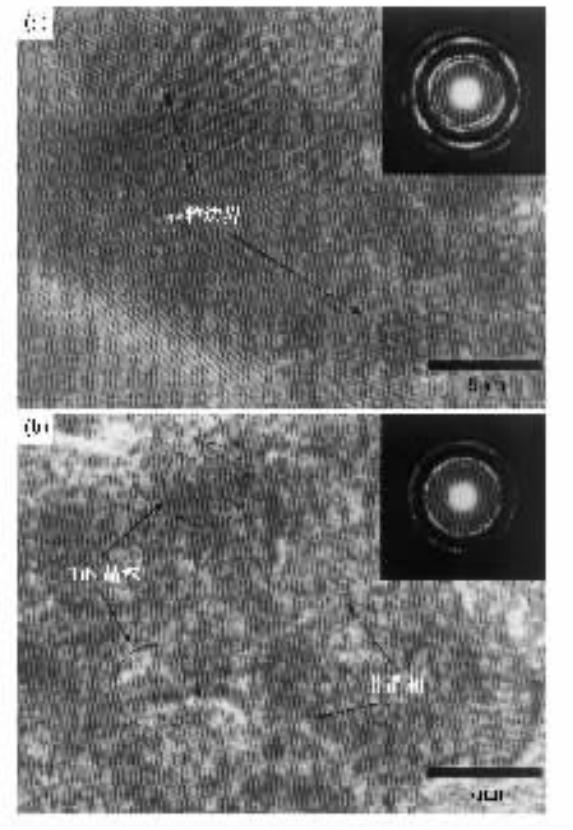


图 2 1000eV 轰击能量下制备的(a)TiN 薄膜和(b)  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜的 HRTEM 照片和选区电子衍射照片

前面已经证明在  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中形成了完全化学配比的 TiN 和  $Si_3N_4$ , 因而根据 TiN 和  $Si_3N_4$  的相对分子质量和密度以及薄膜中 Si 和 Ti 原子的相对含量, 可以计算出薄膜中  $Si_3N_4$  相和 TiN 相的体积比. 进而根据薄膜中 TiN 晶粒的平均粒径估算出薄膜中 TiN 晶粒之间的非晶  $Si_3N_4$  层的厚度. 如表 1 所

示,  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中非晶  $Si_3N_4$  相的厚度为 0.2—1.1 nm。根据 Niederhofer 的实验和计算结果<sup>[16]</sup>, 当  $TiN/Si_3N_4$  薄膜中的 TiN 纳米晶刚好被一层  $Si_3N_4$  覆盖时, 薄膜具有最大的硬度。而在我们的实验中<sup>[12]</sup>, 当  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中  $Si_3N_4$  相的厚度为 0.4 nm 时(即  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$ ), 薄膜的硬度最大(42 GPa)。考虑到 Si 和 N 的共价半径分别为 0.111 nm 和 0.075 nm, 因而可以认为在  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜中, TiN 晶粒刚好被一层  $Si_3N_4$  覆盖, 这与 Niederhofer 的计算结果相同。Veprek<sup>[11]</sup>认为在硬度测量过程中  $TiN/Si_3N_4$  薄膜的塑性变形的机理是非晶  $Si_3N_4$  相中纳米裂纹的形成和生长。而在如此薄的  $Si_3N_4$  相中形成纳米裂纹或者维持纳米裂纹的生长需要非常大的应力, 因而  $TiN/Si_3N_4$  纳米复合薄膜具有超高的硬度。需要注意的是表 1 中  $Si_3N_4$  相的厚度只是理论上的估算, 是基于所有的 TiN 晶粒粒径相同并且在非晶  $Si_3N_4$  相中均匀分布的假设之上, 而在实际的薄膜中很难实现这种理想情况。从图 2(b)可以看出薄膜中的 TiN 晶粒粒径并不相同并且在  $Si_3N_4$  相中的分布也不均匀。因而 TiN 晶粒间的  $Si_3N_4$  相的厚度并不均匀, 甚至有的 TiN 晶粒直接接触而形成晶界。因而我们认为  $TiN/Si_3N_4$  纳米复合薄膜的塑性变形是非晶  $Si_3N_4$  相中纳米裂纹的形成和生长以及相互接触的 TiN 纳米晶间的晶界滑移共同作用的结果。

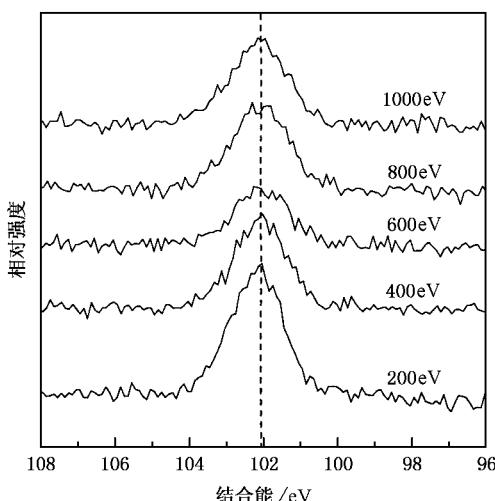


图 3 不同轰击能量下制备的  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜的 XPS Si2p 谱图

### 3.2. 薄膜中 TiN 晶粒的取向问题

图 1 和表 2 均表明, 当薄膜中出现非晶  $Si_3N_4$  相

后, TiN 晶粒由(111)取向转变为(200)取向。在 Vaz<sup>[17-18]</sup>的实验中也发现了这一现象, 这说明  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中 TiN 晶粒取向发生转变并非是一个偶然的现象。我们知道, 晶粒的取向受到诸如材料的内应力以及表面能等诸多因素的影响。根据自由能最低原理, 晶粒的取向必须保证体系的自由能最低<sup>[19-21]</sup>。Zhao<sup>[19]</sup>等人讨论了 TiN 薄膜中的晶粒取向问题, 并指出在 TiN 薄膜中, 体系的吉布斯自由能为薄膜表面能和薄膜应变能的总和。TiN 的(100)、(110)和(111)晶面的表面能( $S_{hkl}$ )和应变能( $U_{hkl}$ )分别存在如下关系:  $S_{100} < S_{110} < S_{111}$  和  $U_{111} < U_{110} < U_{100}$ <sup>[20]</sup>。因而为了保证体系的自由能最小, 当体系中表面能占优时, TiN 薄膜将为(200)取向, 相反若体系中应变能起主导作用时, 薄膜将为(111)取向。Zhao<sup>[19]</sup>同时指出对于一定条件下制备的 TiN 薄膜, 存在着一个临界膜厚。当膜厚小于这一厚度时表面能起主导作用, 薄膜呈(200)取向。薄膜的内应力随着膜厚的增加而增大, 而表面能并不随着膜厚的增加而变化, 因而当薄膜的厚度大于临界膜厚以后, 在体系的自由能中应变能取得支配地位, 薄膜则为(111)取向。临界膜厚随着薄膜制备方法和制备条件的不同而改变, 对于使用 PVD 方法制备的 TiN 薄膜, 通常临界膜厚小于 200 nm<sup>[19-21-22]</sup>。

由表 2 可知, 所制备的 5 组 TiN 薄膜的内应力均不小于 2.0 GPa, 并且薄膜的厚度均大于 500 nm。因而可以认为体系中应变能占优, 所以 5 组 TiN 薄膜均为(111)择优取向。然而 5 组  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜中的内应力均大于或者接近相同条件下制备的 TiN 薄膜的内应力。若按照 Zhao 的理论, 薄膜中 TiN 晶粒应该为(111)取向。然而实验结果却刚好相反, 在 5 组  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜中 TiN 晶粒都为(200)择优取向。因而必然还存在着其他因素影响  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜中 TiN 晶粒的取向。

由于  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜中存在着 TiN 纳米晶和非晶  $Si_3N_4$  两相, 这与单一成分的 TiN 薄膜的情况有所不同, 必须考虑到非晶  $Si_3N_4$  相对体系自由能的影响。由于 TiN 和  $Si_3N_4$  两相的表面能不同, 因而在两相的界面处必然存在着额外的能量, 我们将这一能量称之为界面能。因而对于  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜, 体系的自由能应该为表面能、应变能和界面能三个部分的总和, 即

$$W_{hkl} = S_{hkl} + U_{hkl} + I_{hkl}, \quad (2)$$

式中  $S_{hkl}$ 、 $U_{hkl}$  和  $I_{hkl}$  分别表示薄膜(包括 TiN 和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  两相)的表面能、应变能和界面能。由于薄膜中  $\text{Si}_3\text{N}_4$  为非晶相,因而式中的  $(hkl)$  仅表示 TiN 晶粒的取向。TiN 晶粒的取向将由  $S_{hkl}$ 、 $U_{hkl}$  和  $I_{hkl}$  三项中占支配地位的一项决定,并且保证体系的自由能最低。由于 5 组  $\text{Ti}_{0.77}\text{Si}_{0.23}\text{N}_y$  薄膜的厚度均大于 500nm,并且薄膜的应力均接近和大于相应的 TiN 薄膜,因而可以认为在体系的自由能中表面能已经成为次要部分,薄膜中 TiN 晶粒的取向将主要由应变能和界面能这两部分决定。对于复合材料  $A/B$ ,两固相  $A$  和  $B$  之间的界面能由下式给出<sup>[23,24]</sup>:

$$\gamma_{AB} = 0.15(\gamma_A^0 + \gamma_B^0) + \gamma_{\text{chem}}, \quad (3)$$

式中的第一部分为物理构成部分,  $\gamma_A^0$  和  $\gamma_B^0$  分别为  $A$  相和  $B$  相在温度为 0K 时的表面能;  $\gamma_{\text{chem}}$  为界面能中的化学构成部分,与  $A$  和  $B$  两相的溶解热和摩尔体积相关<sup>[23,24]</sup>,不受材料结构的影响。对于单位体积的复合材料,体系中的界面能可由下式计算:

$$V_{hkl} = n_i S_i \gamma_{AB}, \quad (4)$$

其中  $S_i$  为一摩尔的界面原子所占据的表面积<sup>[24]</sup>,  $n_i$  为薄膜中界面原子的摩尔数。

对于某一固定组份的复合材料,材料中界面原子的数目将随着晶粒粒径的减小而急剧增加。当晶粒粒径小于 5nm 时,薄膜中界面原子的数目甚至可以达到总原子数的 50%。在所制备的 5 组  $\text{Ti}_{0.77}\text{Si}_{0.23}\text{N}_y$  薄膜中,TiN 晶粒的平均粒径均不大于 4.1nm(表 2)。因而薄膜中 TiN 纳米晶和非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  两相间的界面原子必然占非常大的比重,由(4)式可知体系的界面能将是一个非常大的数值,甚至超过薄膜的应变能从而在体系的自由能中取得支配地位。(3)式表明薄膜的界面能与构成薄膜的 TiN 和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  两相的表面能存在着直接的联系。薄膜中  $\text{Si}_3\text{N}_4$  为非晶相,其表面能为各向同性,因而体系的界面能将随着 TiN 晶粒的取向不同而发生变化。由于 TiN 晶体在(100)方向上具有最小的表面能,因而薄膜中 TiN 晶粒呈(200)取向,从而保证体系的自由能最低。

### 3.3. 薄膜的表面形貌

图 4 为 TiN 薄膜的表面粗糙度与辅助轰击能量的关系曲线,并给出曲线上  $A$ 、 $B$  和  $C$  三处的 AFM 二维图像。当没有离子束辅助轰击时,薄膜的表面粗糙度最大。使用离子束轰击后薄膜的粗糙度急速下降。之后在轰击能量为 50—600eV 的范围内,粗糙度

随着轰击能量的增大而缓慢的减小。而当轰击能量大于 600eV 时,薄膜的粗糙度又转而增大。从 AFM 图像可以看出曲线上  $A$  处(0eV)的薄膜表面存在较大颗粒,颗粒间排列较为疏松,薄膜表面可以观测到较大的孔穴; $B$  处(600eV)薄膜表面的颗粒尺寸明显减小,颗粒均匀并且排列紧凑,薄膜表面已无明显的孔穴; $C$  处(1000eV)的薄膜表面已经看不出明显的颗粒,薄膜表面出现明显的溅射痕迹。需要指出插图  $A$  和  $B$  中的颗粒尺寸要远远大于薄膜中 TiN 晶粒的粒径(表 2),因而图中的颗粒必然是若干个 TiN 晶粒团聚在一起形成的。另外表 2 中的数据也说明薄膜的表面粗糙度与薄膜中 TiN 晶粒的粒径并没有直接的联系。因而可知辅助轰击是导致 TiN 薄膜的表面粗糙度和表面形貌发生变化的主要因素。离子束的辅助轰击对正在生长的薄膜产生两方面的作用:一是给薄膜表面的原子提供能量,使其活性增加,从而更容易发生扩散和迁移;二是对薄膜的表面产生溅射作用,并且溅射速率随着轰击能量的增加而增大。当无辅助轰击时,沉积原子的活性很低,不容易发生扩散和迁移,因而形成较为疏松的结构,薄膜的表面粗糙度也较大。当使用离子束辅助轰击时,通过粒子间的碰撞,沉积原子获得能量导致活性增加,原子更容易脱离原来的位置发生扩散和迁移,使得薄膜的结构变得致密,并且轰击能量越高这种现象越明显。另外当轰击能量小于 600eV 时,离子束的溅射作用不明显,因而随着轰击能量的增大薄膜的表面粗糙度逐渐减小。当轰击能量大于 600eV 时,离子束的溅射作用进一步增强,薄膜表面开始出现溅射损伤,因而薄膜的表面粗糙度开始随着轰击能量的增加而增大。

图 5 为不同轰击能量下制备的  $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}_y$  薄膜的表面粗糙度。可以看出  $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}_y$  薄膜的表面粗糙度随着薄膜中 Si 含量的增加基本上呈下降的趋势,并最终趋近于非晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜的表面粗糙度。但是在不同的轰击能量下粗糙度随 Si 含量的增加而降低的程度有所不同。在 800eV 和 1000eV 轰击能量下制备的两组薄膜,当 Si 含量由 0(即 TiN 薄膜)增加到 13% 时,薄膜的粗糙度迅速减少到小于原来粗糙度的二分之一。之后随着 Si 含量继续增加,薄膜的粗糙度的变化趋于平缓。而在 200eV 和 400eV 轰击能量下制备的两组薄膜,由于 TiN 薄膜本身就具有很低的粗糙度,因而当薄膜中加入 Si 以后其表面粗糙度降低的幅度并不如另外两组那么大。从图 5

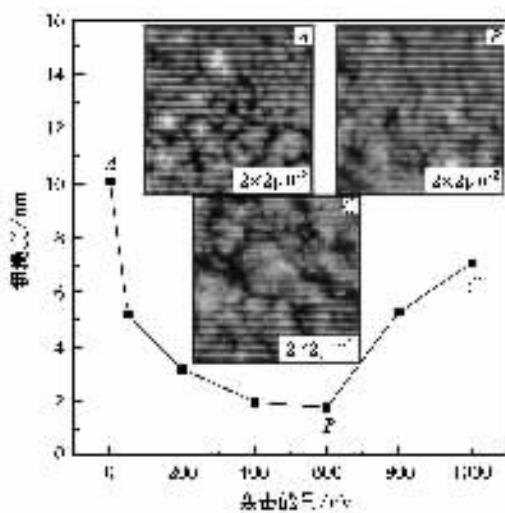
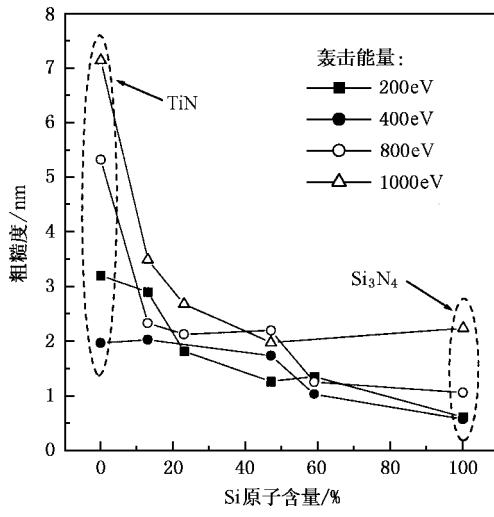


图 4 TiN 薄膜的表面粗糙度和表面形貌与辅助轰击能量的关系

图 5 不同轰击能量下制备的  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜的表面粗糙度与薄膜中 Si 含量的关系

还可以看出在相同的轰击能量下制备的  $Si_3N_4$  薄膜的表面粗糙度小于 TiN 薄膜的表面粗糙度。这是因为  $Si_3N_4$  薄膜为非晶结构, 薄膜在各个方向上均匀生长, 因而同各向异性的多晶 TiN 薄膜相比, 非晶  $Si_3N_4$  薄膜可以获得更低的表面粗糙度。在  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中, 随着 Si 含量的增加意味着薄膜中非晶  $Si_3N_4$  相的增多, 因而薄膜的表面粗糙度将随之降低, 直至达到非晶  $Si_3N_4$  薄膜的表面粗糙度。另外, 图 5 表明轰击能量对  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜表面粗糙度的影响很小。这也说明  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中非晶  $Si_3N_4$  相的存在是其粗糙度小于相同条件下制备的 TiN 薄膜的主要因素。

#### 4. 结 论

使用 IBAD 方法制备的 TiN 薄膜晶粒为(111)择优取向, 晶粒的平均粒径随着轰击能量的增大而略有减小。TiN 薄膜的表面粗糙度在轰击能量为 600 eV 时最小。 $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜由 TiN 纳米晶和非晶  $Si_3N_4$  两相组成, TiN 晶粒的平均粒径为 3.3—4.1 nm, 几乎不随轰击能量和薄膜中 Si 含量的改变而发生变化。当  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜中  $Si_3N_4$  相的平均厚度为 0.4 nm (即  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$ ) 时, 薄膜具有最大的硬度。 $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜的自由能由表面能、应变能和界面能 3 部分构成。对于  $Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y$  薄膜, 由于薄膜中存在大量的 TiN 和  $Si_3N_4$  两相的界面, 因而在体系的自由能中界面能取得支配地位, 所以薄膜中 TiN 晶粒为(200)择优取向, 以保证体系的自由能最小。 $Ti_{1-x}Si_xN_y$  薄膜的表面粗糙度小于相同条件下制备的 TiN 薄膜, 并且随着 Si 含量的增加而略有减小。

- [1] Marc A M and Krishan K C 1984 *Mechanical Metallurgy* (New Jersey: Prentice-Hall) p351
- [2] Ha K F 1991 *The Microscopic Theory on Mechanical Properties of Metals* (Beijing Science Press) p383 [哈富富 1991 金属力学性质的微观理论(北京科学出版社)第 383 页]
- [3] Helmersson U, Todorova S, Barnett S A et al 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 481
- [4] Shinn M, Hultman L and Barnett S A 1992 *J. Mater. Res.* **7** 901
- [5] Shih K K and Dove D B 1995 *Appl. Phys. Lett.* **61** 654
- [6] Veprek S and Reiprich S 1995 *Thin Solid Film* **268** 64
- [7] Veprek S, Reiprich S and Shizhi L 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 4620
- [8] Diserens M, Patscheider J and Levy F 1999 *Surf. Coat. Technol.* **120**—**121** 158
- [9] Rebouta L, Tavares C J, Aimo R et al 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133**—**134** 234
- [10] Veprek S, Niederhofer A, Moto K et al 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133**—**134** 152
- [11] Veprek S and Argon A S 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 650
- [12] Zhang C H, Luo J B, Li W Z et al 2003 *J. Tribol.* **125** 445

- [13] Klug H P and Alexander L E 1974 *X-Ray Diffraction Procedures* ( New York :Wiley ) p687
- [14] Hoang N H , McKenzie D R , McFall W D *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6279
- [15] Taylor J A , Lancaster G M , Ignatiev A *et al* 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 1776
- [16] Niederhofer A , Bolom T , Nesladek P *et al* 2001 *Surf. Coat. Tech.* **146** – **147** 183
- [17] Vaz F , Rebouta L , Almeida B *et al* 1999 *Surf. Coat. Technol.* **120** – **121** 166
- [18] Vaz F , Rebouta L , Goudeau P *et al* 2001 *Surf. Coat. Technol.* **146** – **147** 274
- [19] Zhao J P , Wang X , Chen Z Y *et al* 1997 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **30** 5
- [20] Min K , Hofmann S and Shimizu R 1997 *Thin Solid Films* **295** 1
- [21] Schell N , Matz W , Bottiger J *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2037
- [22] Je J H , Noh D Y , Kim H K *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 6126
- [23] Liu B X , Lai W S and Zhang Z J 2001 *Adv. Phys.* **50** 367
- [24] Gerkema J and Miedema A R 1983 *Surf. Sci.* **124** 351

## The study on the microstructure of TiN and $Ti_{1-x}Si_xN_y$ coatings <sup>\*</sup>

Zhang Chen-Hui Luo Jian-Bin Li Wen-Zhi Chen Da-Rong

( State Key Laboratory of Tribology , Tsinghua University , Beijing 100084 , China )

( Received 14 March 2003 ; revised manuscript received 30 May 2003 )

### Abstract

The microstructure of TiN coatings and  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  nanocomposite coatings was studied by means of x-ray diffraction , x-ray photoelectron spectroscopy , high resolution transmission electron microscopy and atomic force microscopy . The results showed that the  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  coatings consisted of TiN nanocrystallites with grain size of 3—5nm and amorphous  $Si_3N_4$  phase . The roughness of  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  coatings was less than that of TiN coatings prepared under the same conditions . The orientation of TiN crystals in the  $Ti_{1-x}Si_xN_y$  coatings was discussed on the basis of interface energy .

**Keywords** : nanocomposite coating , free energy , roughness , TiN ,  $Ti_{1-x}Si_xN_y$

**PACC** : 6110 , 6848 , 8115J

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No.90206022 ) and the Fund for Outstanding Young Researchers( Grant No. 50025515 ).