

## TiN 薄膜在纳米压痕和纳米划痕下的断裂行为\*

安涛<sup>1)2)</sup> 文懋<sup>2)</sup> 田宏伟<sup>2)</sup> 王丽丽<sup>1)</sup> 宋立军<sup>1)</sup> 郑伟涛<sup>2)†</sup>

1) (长春大学理学院, 长春 130022)

2) (吉林大学材料科学系, 汽车材料教育部重点实验室, 长春 130012)

(2013 年 1 月 26 日收到; 2013 年 3 月 7 日收到修改稿)

利用磁控溅射方法在 Si(111) 衬底上制备了具有 (111) 和 (222) 择优取向的 TiN 薄膜. 用纳米压痕和纳米划痕方法研究了该薄膜的变形和断裂行为. 用扫描电子显微镜、纳米压痕原位原子力显微镜及原位光学显微镜并结合加-卸载曲线及划痕曲线获得了薄膜发生变形和断裂的微观信息. 在压痕试验中, TiN 薄膜在压入深度为 200 nm 时表现为塑性变形及压痕周围的局部断裂, 随着压入深度的增大, 塑性变形和局部断裂变得越显著, 当最大压入深度达到临界值 1000 nm 时, 薄膜和衬底间发生了界面断裂. 在划痕实验中, 100 mN 及 200 mN 的最大载荷均可以引起界面断裂. 最大为 200 mN 的载荷使得薄膜发生界面断裂的位置比用 100 mN 载荷时的位置提前, 但其临界断裂载荷和 100 mN 时及压痕实验时的临界界面断裂载荷基本相同.

**关键词:** TiN 薄膜, 纳米压痕, 纳米划痕, 界面断裂

**PACS:** 62.20.mm, 62.25.Mn, 68.35.Np

**DOI:** 10.7498/aps.62.136201

## 1 引言

随着现代制造业的进步, 材料的加工难度越来越大. 涂层刀具的出现被认为是金属切削刀具发展史上的一次重大革命, 将硬质薄膜材料镀于切削刀具表面正好适应了现代制造业对金属切削刀具的高技术要求. 硬质涂层材料开始仅限于 TiN, ZrN, VN 等单一材料. 但是, 在越来越多的环境中, 单一镀层已远远不能满足使用要求. 1970 年 Koehler<sup>[1]</sup> 提出用异质外延结构可提高材料强度的概念以后, 硬质纳米多层膜和纳米复合膜的研究得到了飞速发展. 所获得薄膜的硬度也较单层膜有了很大的提高<sup>[2-5]</sup>. 与此同时, 硬质纳米多层膜和复合膜涂层的致硬机理研究也得到了飞速发展<sup>[1,6-8]</sup>.

尽管由 TiN, ZrN, VN, SiN<sub>x</sub> 等组分组成的多层膜和复合膜具有很高的硬度<sup>[9-12]</sup>, 但当这些薄膜镀于工具表面时, 涂层的实际工作寿命是非常值得关注的一个问题. 而上述这些硬质薄膜材料在实际应用中的不足之处是它们在加工工件过程中非常

容易受到外力冲击而产生微裂纹, 这样就使得这些薄膜失去了它们应有的增加使用寿命的效果. 由机械接触所诱发的薄膜断裂过程是一个复杂、综合的过程, 它不仅和薄膜材料本身的力学性能有关, 而且还和薄膜所沉积的衬底的性质有关, 甚至和薄膜和衬底组成的界面有关. 因此, 研究薄膜微裂纹产生的机制对于指导人们如何选择这些硬质薄膜以及怎样应用这些硬质薄膜具有重要的意义.

在众多多层膜和复合膜体系中, TiN 基多层膜和复合膜体系被研究和应用的最为广泛. 因此, TiN 组分薄膜在机械接触中的变形和断裂行为将直接决定该多层膜和复合膜的使用寿命. 所以本文采用纳米压痕和纳米划痕的方法研究沉积在 Si(111) 衬底上的 TiN 薄膜的变形和断裂行为.

## 2 实验过程

## 2.1 薄膜的制备

TiN 薄膜的制备是在 JGP450A 型多靶磁控溅射设备上进行的. 溅射靶采用 Ti 靶 (纯度为

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50832001)、吉林省科技发展计划项目 (批准号: 20120745)、吉林省自然科学基金 (批准号: 201115134) 和教育部留学回国人员科研启动基金 (批准号: 2012940) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wtzheng@jlu.edu.cn

99.99%), 放在直流阴极上. 衬底采用 Si(111) 单晶片, 并先后在丙酮、酒精和去离子水中分别超声清洗 10 min, 然后吹干, 安装在真空室内样品架上. 待真空室背景压强达到  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 后, 向真空室分别通入 Ar 气和 N<sub>2</sub> 气 (纯度均为 99.999%). Ar 气流量固定在 30.0 sccm, N<sub>2</sub> 气流量固定在 10 sccm, 溅射压强为 0.8 Pa. 溅射过程中 Ti 靶功率设定为 108 W. 沉积温度为 200 °C, 衬底偏压为 -80 V. 薄膜的厚度为 1.2 μm.

## 2.2 薄膜的表征

TiN 薄膜的相结构用 Bruker 公司的 D8tools 来表征, 采用 Cu 靶 K $\alpha$  射线源, 万特计数器. 用 MTS 公司的 Nanoindenter XP 纳米压痕仪来表征薄膜的力学性能和断裂行为. 在压痕试验中使用“立方角”压头, 并采用“控制压入深度”模式, 压痕的最大压入深度从 200 nm 至 3500 nm, 应变速率为 0.05/s. 压痕的形貌表征采用 JEOL JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM). 同时, 为了获得压痕的三维形貌, 我们对压痕进行了原位原子力显微镜 (AFM) 表征. 在划痕实验中, 为了研究随划痕距离的增加其形貌及划痕曲线的变化, 划痕距离设定为 300 μm. 为了有足够的载荷使得薄膜产生界面断裂, 最大载荷分别设定为 100 mN 和 200 mN, 划动速率为系统默认值 10 μm/s, 每个载荷下分别进行了三次划痕实验. 每个划痕实验包括以下四步: 1) 预划阶段, 距离为划痕距离的 20%, 也就是 60 μm, 载荷维持 0.1 mN; 2) 划痕阶段, 距离为 300 μm, 载荷从 0 均匀增大到设定值 (100 mN 或 200 mN); 3) 划后阶段, 距离为划痕距离的 20%, 也就是 60 μm, 载荷维持 0.1 mN; 4) 整个划痕扫描阶段, 距离为前三阶段距离的总和, 也就是 420 μm, 载荷维持 0.1 mN.

## 3 结果与讨论

### 3.1 薄膜结构

图 1 为获得的 TiN 薄膜的 XRD 图谱. 图中只看到了 TiN 的 (111) 晶面衍射峰和 (222) 晶面衍射峰, 说明在本文实验条件下 TiN 薄膜具有明显的择优取向. 对 XRD 图谱进行 Pseudo-Voigt 函数拟合得到 TiN 薄膜的平均晶粒大小为 56.7 nm, 并且其晶粒形貌呈等轴状<sup>[13]</sup>.

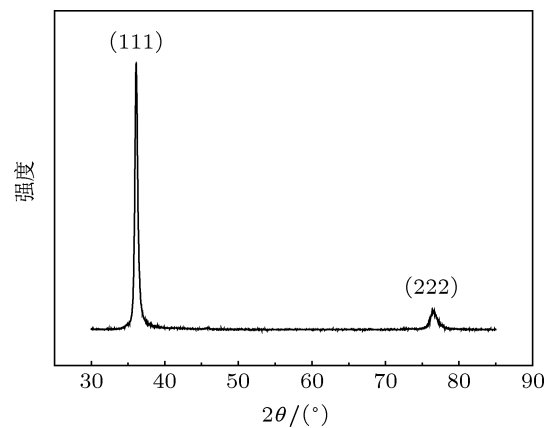


图 1 TiN 薄膜的 XRD 图谱

### 3.2 变形和断裂行为

#### 3.2.1 Si(111) 衬底的断裂行为

在研究 TiN 薄膜的断裂行为之前, 有必要对衬底的断裂行为进行研究, 因为在研究薄膜断裂时, 压头的位移很可能会超过薄膜自身的厚度, 从而使得压头穿透薄膜而达到衬底上, 这样衬底对 TiN 薄膜断裂行为的影响将会变得非常显著. 图 2 为在 Si(111) 衬底上, 最大压入深度分别为 200 nm, 800 nm, 1500 nm 和 2500 nm 时的加-卸载曲线和其相应的压痕 SEM 照片. 从图中可以看出这四条加-卸载曲线的加载和卸载阶段均没有出现明显的台阶, 说明在压头压入和退出过程中 Si(111) 衬底均没有出现突然的断裂. 在这四条加-卸载曲线的最大载荷处和卸载曲线的末端均出现了明显的台阶. 最大载荷处的台阶是由于此阶段 (在最大载荷下保持 10 s 时间) 压头进一步压入 Si 衬底所致; 卸载曲线末端的台阶是由于此阶段 (在 1/10 最大载荷下保持 100 s 时间) 压头由于 Si 衬底的弹性回复将压头推出所致. 从压痕的 SEM 照片可以看出沿压痕的三条棱产生了放射状的裂纹, 并且随着最大压入深度的增加, 放射状裂纹的长度和宽度呈增加的趋势, 这说明随着压入深度的增加, Si 衬底的断裂加剧. 但值得注意的是四个压痕所形成倒三棱锥的边缘长度没有随最大压入深度的增加而发生明显变化, 均在 1 μm 左右, 这可能归因于 Si(111) 衬底有比较大的弹性回复. 通过比较这四个压痕的加-卸载曲线和其相应的 SEM 照片不难发现: 压头的压入已导致 Si(111) 衬底的断裂, 而其相应的加-卸载曲线却没有显示出突然的变化, 这说明该断裂不是一个突然的过程, 而是随压头压入逐渐形成的. 放射状裂纹的产生归因于锋利的立方角压头的楔入效应.

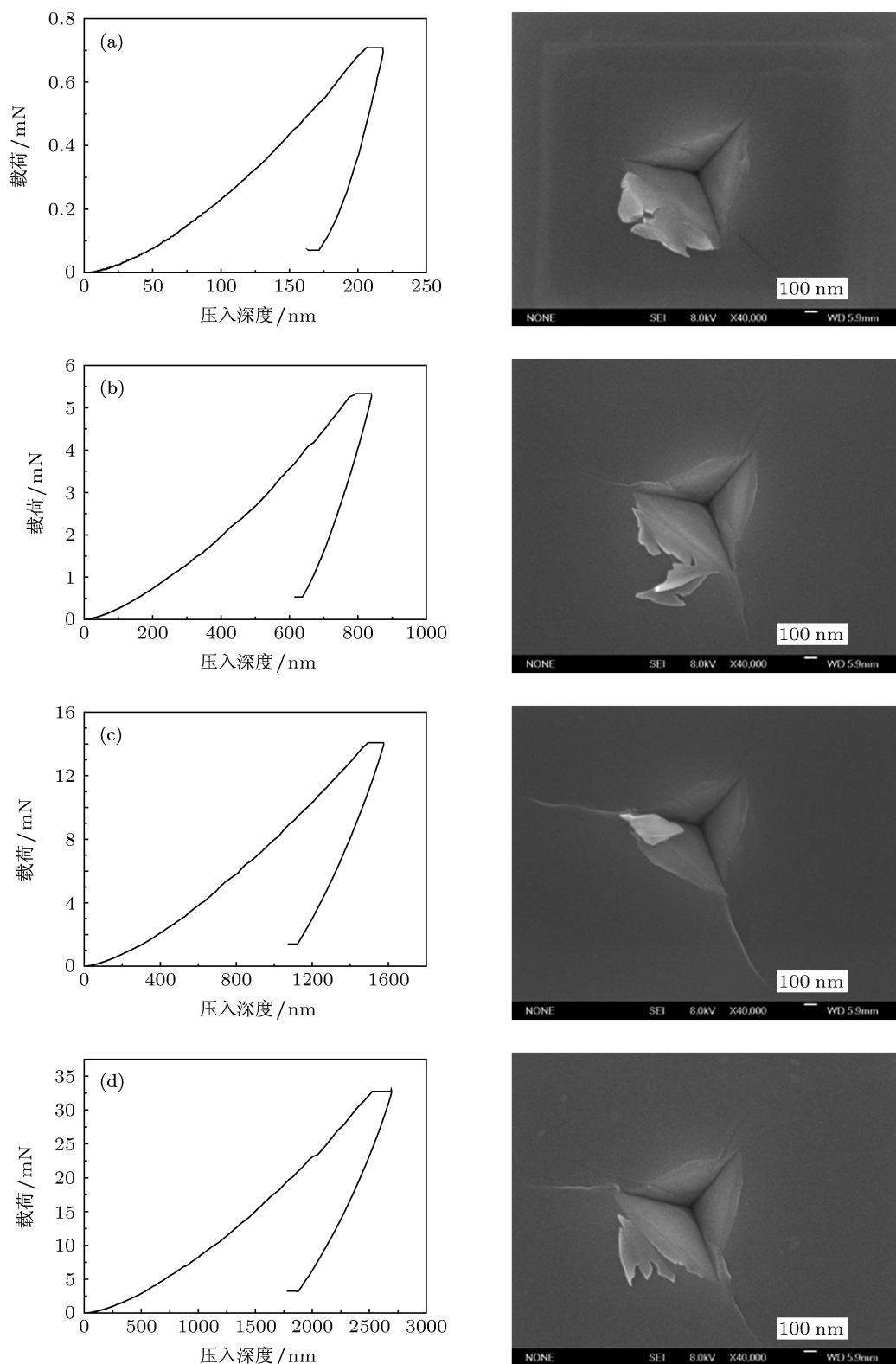


图2 在 Si(111) 衬底上最大压入深度分别为 (a) 200 nm, (b) 800 nm, (c) 1500 nm 和 (d) 2500 nm 时的加-卸载曲线及相应的 SEM 照片

### 3.2.2 TiN 薄膜在压痕实验下的断裂行为

图 3 为沉积在 Si(111) 衬底上的 TiN 薄膜在最大压入深度分别为 200 nm, 800 nm, 1500 nm 及 2500 nm 时的加-卸载曲线及相应压痕的 SEM 照

片. 从图中可以看出当最大压入深度为 200 nm 和 800 nm 时, 加载和卸载曲线光滑, 没有明显的台阶出现, 说明薄膜在此实验条件下没有突然的断裂. 通过对比该加-卸载曲线和在 Si(111) 衬底上的加-

卸载曲线可以看出, 若达到相同压入深度, 在 TiN 薄膜上所需要的载荷更大, 但 TiN 薄膜比 Si(111) 衬底表现出更小的弹性回复. 从其压痕的 SEM 照片上也没有观察到放射状的裂纹, 但发现由压头导

致的压痕周围的薄膜发生塑性变形甚至局部断裂, 这种塑性变形和断裂随着压入深度的增加而增大. 当最大压入深度达到 1500 nm 和 2500 nm 时, 在加载阶段的约 1000 nm 处出现了明显的台阶 (如图中

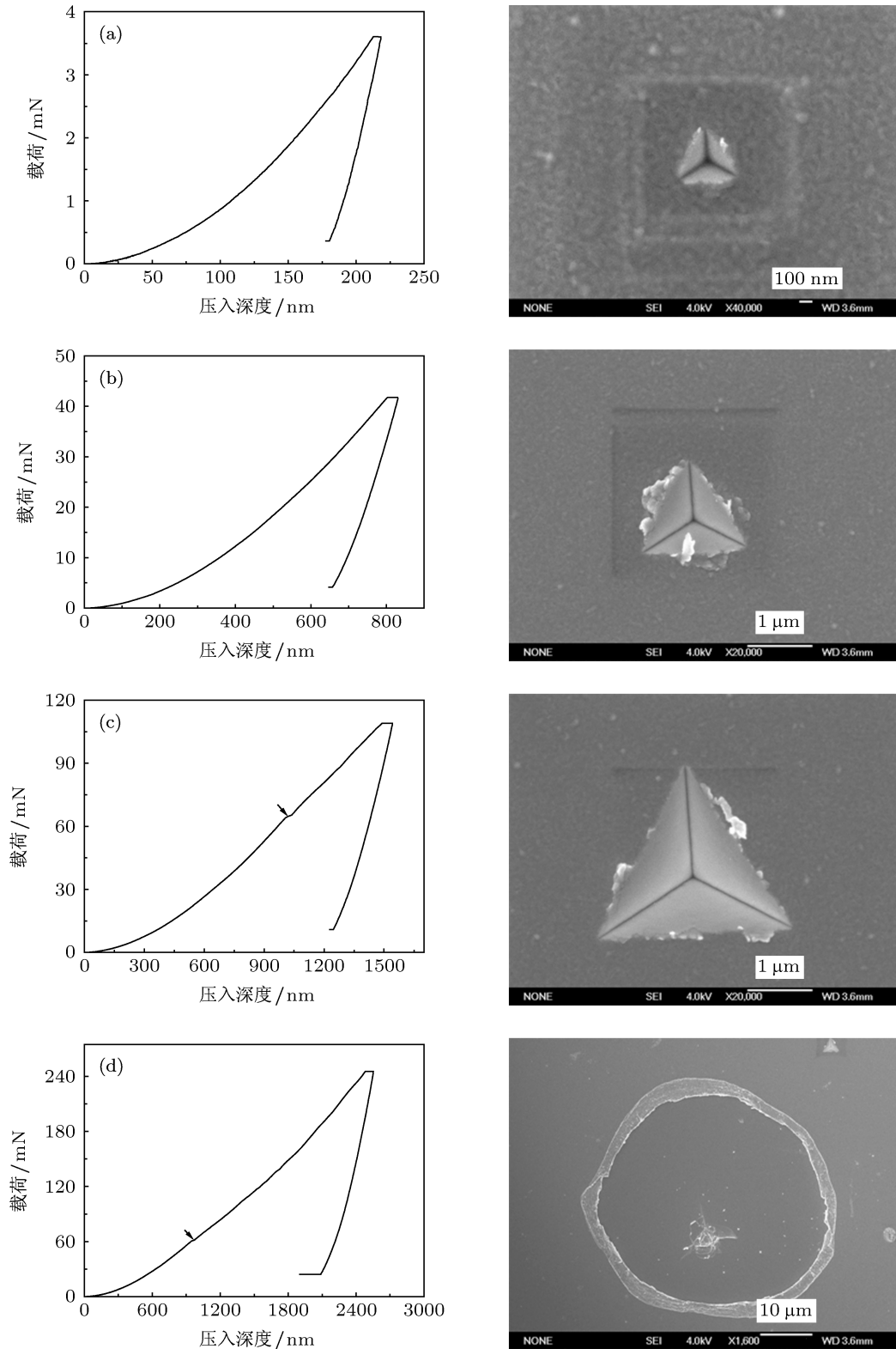


图3 在 TiN 薄膜上最大压入深度分别为 (a) 200 nm, (b) 800 nm, (c) 1500 nm 和 (d) 2500 nm 时的加-卸载曲线及相应的 SEM 照片

箭头所示), 这个台阶来源于 Si(111) 衬底的断裂以及薄膜和衬底间的界面断裂<sup>[13]</sup>. 在最大压入深度达到 2500 nm 时, 其 SEM 照片显示薄膜和衬底间确实发生了界面断裂, 并露出一大片裸露的 Si 片, 发生界面断裂的直径达到了 50  $\mu\text{m}$ .

为了更进一步研究薄膜和衬底间的界面断裂, 我们利用纳米压痕的原位成像技术获得了 TiN 薄

膜在不同压入深度条件下压痕及周围区域的 AFM 照片. 图 4 为最大压入深度为 200 nm, 1000 nm, 2500 nm 和 3500 nm 条件下的平面和相应的截面 AFM 照片. 为了得到更清晰的压痕及压痕周围区域的形貌, 我们将垂直于薄膜表面的位移放大了 200 倍. 和压痕的 SEM 结果相似, 当最大压入深度为 200 nm 时, 在压痕的周围出现了高度约为 40 nm

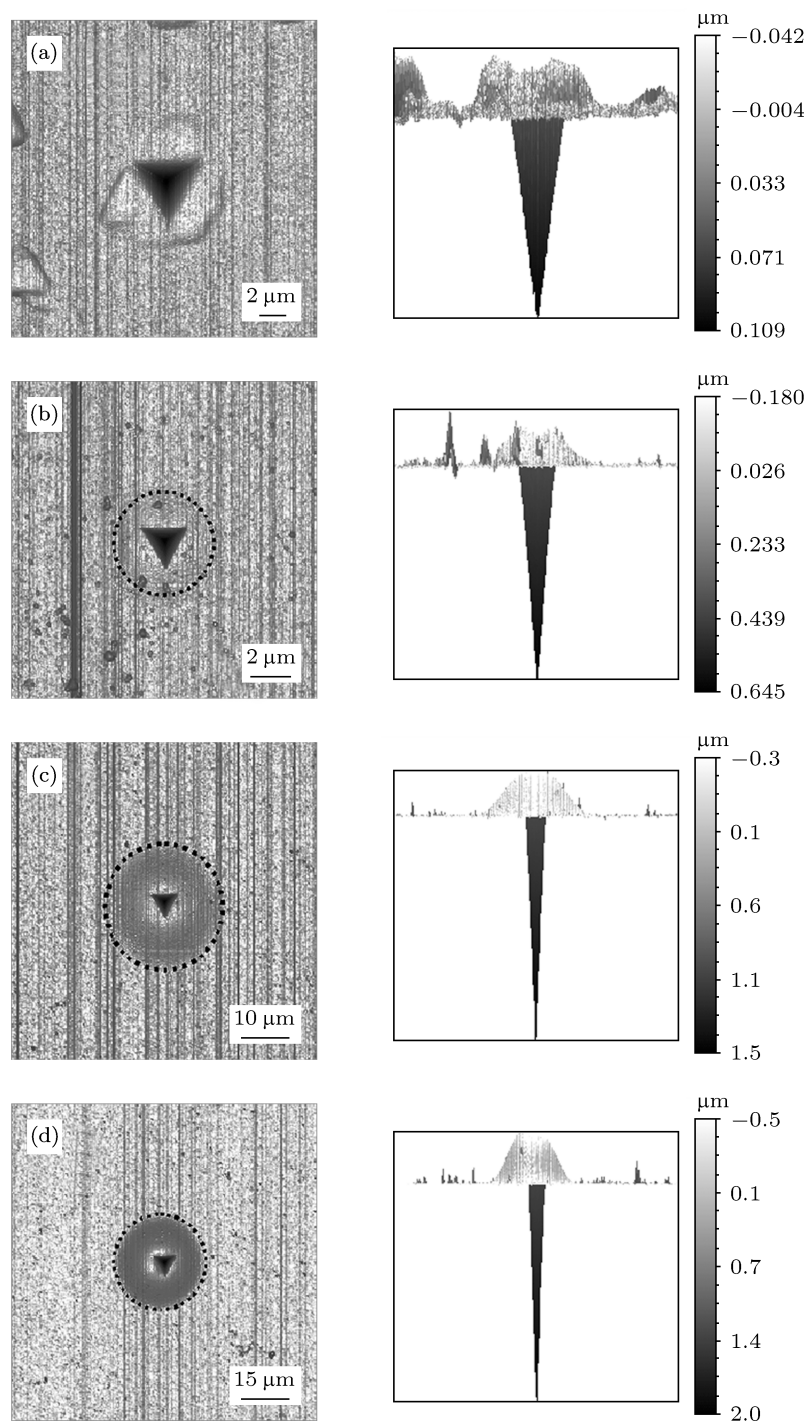


图 4 在 TiN 薄膜上最大压入深度为 (a) 200 nm, (b) 1000 nm, (c) 2500 nm 和 (d) 3500 nm 条件下的平面和相应的截面 AFM 照片. “气泡”波及的范围由左图虚线圆标出, 其半径分别达到 (b) 2.5  $\mu\text{m}$ , (c) 12.0  $\mu\text{m}$  和 (d) 15.3  $\mu\text{m}$

的凸起,这是由于 TiN 薄膜受到压头的挤压沿压头的三个面向上发生了塑性变形所致.当压入深度为 1000 nm 时,在压痕的周围出现了直径约为 5.0  $\mu\text{m}$  的“气泡”,“气泡”的高度达到了 120 nm,这一“气泡”说明在最大压入深度为 1000 nm 时,薄膜和衬底间发生了界面断裂<sup>[14]</sup>.对比前期的实验结果<sup>[13]</sup>,我们发现压入深度为 1000 nm 是薄膜和衬底间发生界面断裂的临界压入深度.当压入深度分别达到 2500 nm 和 3500 nm 时,“气泡”变得更加明显,其直径分别增加到 24.0  $\mu\text{m}$  和 30.6  $\mu\text{m}$ ,“气泡”的高度也相应增加到 0.3  $\mu\text{m}$  和 0.5  $\mu\text{m}$ .从截面照片还可以看出深度色标显示值分别为 0.109  $\mu\text{m}$ , 0.645  $\mu\text{m}$ , 1.5  $\mu\text{m}$  和 2.0  $\mu\text{m}$ ,比相应的最大压入深度小,这是由于该 AFM 照片是在压痕完成后再扫描成像的,这时所成的像为已发生了弹性回复后的残余深度图像,所以比最大压入深度小.

### 3.2.3 TiN 薄膜在划痕实验下的断裂行为

图 5 为在 TiN 薄膜上最大载荷分别为 100 mN 和 200 mN 条件下划痕的原位光学显微镜照片和各自第二条划痕的划痕曲线.从图中可以看出当最大载荷为 100 mN 时,在划痕曲线的 196 nm 处,载荷为 65.56 mN 时,曲线出现了较大的跳跃,说明此时薄膜和衬底间发生了界面断裂.相应的光学显微镜照片也证实了界面断裂的发生.随着划痕的继续进

行,划痕曲线跳跃得更加剧烈,说明界面断裂随划痕距离的增大而增加.值得注意的是在划痕全扫描阶段,扫描曲线并不总高于划痕曲线,而是和划痕曲线出现了相互交错,说明在全扫描阶段出现了已发生界面断裂的薄膜的局部剥离,从而使得扫描头出现跳跃.当最大载荷为 200 mN 时,发生界面断裂的位置在划痕曲线的 108 nm 处,载荷为 72.22 mN.这一载荷和最大载荷为 100 mN 时的临界断裂载荷及压痕实验中的临界界面断裂载荷基本相同<sup>[13]</sup>.不同于最大载荷为 100 mN 条件下的情况,最大载荷为 200 mN 时,扫描曲线均高于划痕曲线,说明此时该扫描曲线完全是由体系的弹性回复决定的.从划痕的光学显微镜照片上我们发现,较大载荷并没有产生较大面积的薄膜剥离,甚至只有“气泡”产生(如图 5(b) 第一和第三条划痕).这可能是由于较大载荷所引入的能量主要用于对 Si(111) 衬底做功,只有少量的能量用于产生界面断裂,所以只有适当的载荷才能够产生较大的界面断裂.

划痕的 SEM 照片能更清晰的反映薄膜发生断裂的微观信息,但由于样品连续在不同仪器之间拆卸和安装过程中其划痕形貌(尤其是“气泡”处)极易遭到破坏,因此较难获得完好的划痕形貌 SEM 照片,所以本文未提供划痕的 SEM 照片.

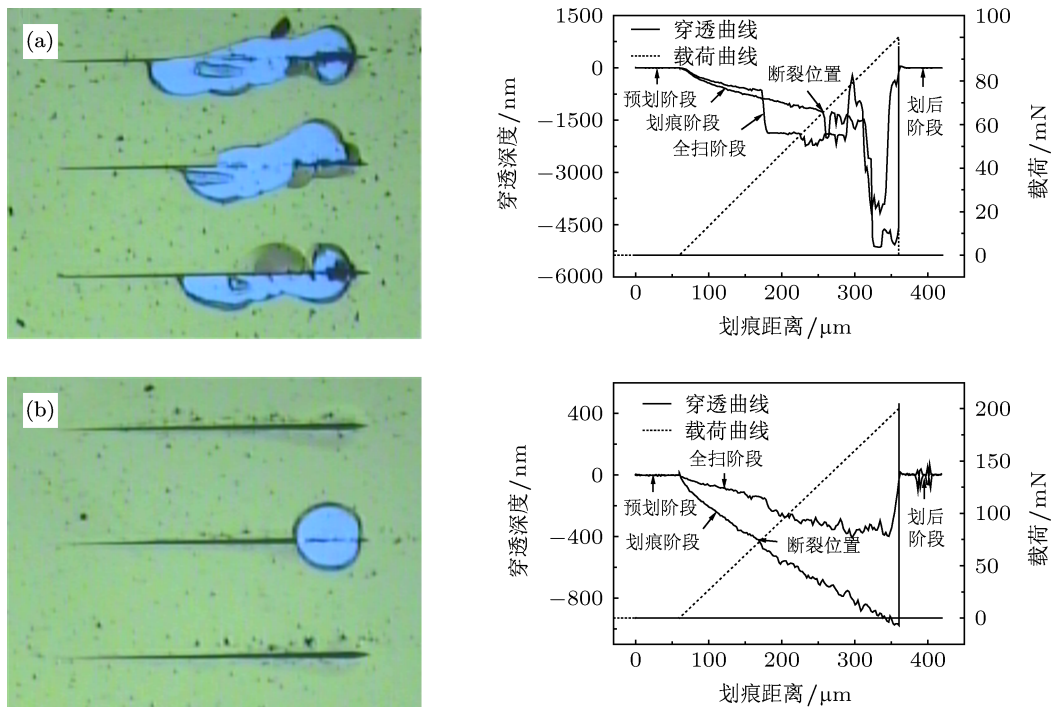


图 5 在 TiN 薄膜上最大载荷为 (a) 100 mN 和 (b) 200 mN 下划痕的光学显微镜照片和相应第二条划痕的划痕曲线

需要指出的是无论在纳米压痕实验还是在纳米划痕实验中,薄膜的变形和断裂行为和薄膜的厚度有非常重要的关系. 在我们所研究的 TiN 体系中,薄膜变形的初期阶段为弹-塑性变形,随后为压痕周围局部的断裂、最后为薄膜和衬底间的界面断裂. 当薄膜的厚度较小时,其变形行为受衬底的影响显著,弹-塑性变形阶段相应减少,薄膜在相对较小载荷下即发生各类断裂. 当薄膜厚度较大时,由于受衬底影响较小,变形行为主要由薄膜的本征力学性能决定,弹-塑性变形和局部断裂受厚度的影响不大,但薄膜和衬底间的界面断裂随厚度的增加所需要的临界断裂载荷增大.

## 4 结论

采用纳米压痕和纳米划痕方法研究了沉积在 Si(111) 衬底上的 TiN 薄膜的变形和断裂行为. 在压痕试验中, TiN 薄膜在压入深度为 200 nm 时表现为塑性变形及压痕周围的局部断裂,随着压入深度的增大,塑性变形和局部断裂变得越显著,当最大压入深度达到临界值 1000 nm 时,薄膜和衬底间发生了界面断裂,继续增加压入深度,界面断裂加剧. 在划痕实验中,最大为 200 mN 的载荷使得薄膜发生界面断裂的位置比 100 mN 载荷时的位置提前,但其临界断裂载荷和 100 mN 时及压痕实验时的临界界面断裂载荷基本相同.

- 
- [1] Koehler J S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 547
- [2] Veprek S, Niederhofer A, Moto K, Bolom T, Mannling H D, Nesladek P, Dollinger G, Bergmaier A 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133-134** 152
- [3] Yu L H, Dong S R, Xu J H, Li G Y 2008 *Acta Phy. Sin.* **57** 7063 (in Chinese) [喻利花, 董师润, 许俊华, 李戈扬 2008 物理学报 **57** 7063]
- [4] Kong M, Wei L, Dong Y S, Li G Y 2006 *Acta Phy. Sin.* **55** 0770 (in Chinese) [孔明, 魏仑, 董云杉, 李戈扬 2006 物理学报 **55** 0770]
- [5] An T, Wen M, Wang L L, Hu C Q, Tian H W, Zheng W T 2009 *J. Alloy Compd.* **486** 515
- [6] Anderson P M, Foeckw T, Hazzledine P M 1999 *MRS Bull.* **24** 27
- [7] Li G Y, Han Z H, Tian J W, Xu J H, Gu M Y 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 674
- [8] Chu X, Barnett S A, Wong M S, Sproul W D 1993 *Surf. Coat. Technol.* **57** 13
- [9] Zhou Y M, Asaki R, Soe W H, Yamamoto R, Chen R, Iwabuchi A 1999 *Wear* **236** 159
- [10] Tavares C J, Rebouta L, Andritschky M, and Ramos S 1999 *J. Mater. Process. Technol.* **93** 177
- [11] Chu X, Wong M S, Sproul W D, and Barnett S A 1999 *J. Mater. Res.* **14** 2500
- [12] Veprek S, Niederhofer A, Moto K, Bolom T, Männling H D, Nesladek P, Dollinger G, Bergmaier A 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133-134** 152
- [13] An T, Wang L L, Tian H W, Wen M, Zheng W T 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 7475
- [14] An T, Wen M, Hu C Q, Tian H W, Zheng W T 2008 *Mater. Sci Eng. A* **494** 324

# Fracture behavior of TiN coating under nanoindentation and nanoscratch test\*

An Tao<sup>1)2)</sup> Wen Mao<sup>2)</sup> Tian Hong-Wei<sup>2)</sup> Wang Li-Li<sup>1)</sup>  
Song Li-Jun<sup>1)</sup> Zheng Wei-Tao<sup>2)†</sup>

1) (College of Science, Changchun University, Changchun 130022, China)

2) (Department of Materials Science, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 26 January 2013; revised manuscript received 7 March 2013)

## Abstract

A TiN coating with (111) and (222) preferred orientations was deposited on a Si(111) substrate by using reactive magnetron sputtering a Ti target. The deformation mechanism and fracture behavior of the coating are determined by nanoindentation and nanoscratch experiments. The morphologies of the indentations and nanoscratch marks are revealed by scanning electron microscopy, in situ atomic force microscopy and optical microscopy. Local cracks of TiN appear around the indentation marks when the peak indentation displacement is below the critical value of 1000 nm. As the peak displacement exceeds 1000 nm, an interfacial fracture between the TiN coating and the Si(111) substrate is observed. Nonoscratch tests show that interfacial fractures are also induced by nanoscratch experiments under peak loads of 100 and 200 mN. The critical loads for interfacial fractures under 100 and 200 mN peak loads are equal to those under nanoindentation tests.

**Keywords:** TiN coating, nanoindentation, nonoscratch, interfacial fracture

**PACS:** 62.20.mm, 62.25.Mn, 68.35.Np

**DOI:** 10.7498/aps.62.136201

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50832001), the Jilin Provincial Research Foundation for Developmental Project (Grant No. 20120745), the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 201115134), and the Scientific Research Starting Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China (Grant No. 2012940).

† Corresponding author. E-mail: wtzheng@jlu.edu.cn