

Ti-Si-N 复合膜的界面相研究*

孔 明¹⁾ 胡晓萍²⁾ 董云杉¹⁾ 李戈扬¹⁾ 顾明元¹⁾

¹⁾ 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

²⁾ 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

(2004 年 11 月 23 日收到, 2005 年 2 月 2 日收到修改稿)

为了揭示 Ti-Si-N 复合膜中 Si₃N₄ 界面相的存在方式及其对薄膜力学性能的影响, 采用 x 射线衍射仪、高分辨透射电子显微镜、俄歇电子能谱仪和显微硬度仪对比研究了磁控溅射 Ti-Si-N 复合膜和 TiN/Si₃N₄ 多层膜的微结构和力学性能. 实验结果表明, Ti-Si-N 复合膜均形成了 Si₃N₄ 界面相包裹 TiN 纳米晶粒的微结构. 其中低 Si 含量的 Ti-Si-N 复合膜中 Si₃N₄ 界面相的厚度小于 1 nm, 且以晶体态存在, 薄膜呈现高硬度. 而高 Si 含量的 Ti-Si-N 复合膜中的 Si₃N₄ 界面相以非晶态存在, 薄膜的硬度也相应降低. 显然, Ti-Si-N 复合膜中 Si₃N₄ 界面相以晶体态形式存在是薄膜获得高硬度的重要微结构特征, 其强化机制可能与多层膜的超硬效应是相同的.

关键词: Ti-Si-N 复合膜, 界面相, 微结构, 超硬效应

PACC: 6860, 6855, 6460M

1. 引 言

2000 年, Veprek 等^[1]报道了在 Ti-Si-N 复合膜中获得了 80—105 GPa 的超高硬度, 这一超过金刚石薄膜硬度(70—90 GPa)的结果令人惊讶并引起了竞相研究. 尽管迄今尚无人重复出这一高硬度的结果, 但大量的实验表明, Veprek 提出的采用界面相(如 Si₃N₄)分隔并包裹陶瓷纳米晶(如 TiN)形成 Me-Si-N 纳米晶复合薄膜, 确实是一条通过合理设计材料成分和微结构获得高硬度薄膜的有效途径. 按此途径, 已在 Ti-Si-N^[1-4], V-Si-N^[5], W-Si-N^[6], Zr-Si-N^[7]等体系的复合膜中获得了达 40—60 GPa 的高硬度. 其中, Ti-Si-N 复合膜因具有硬度高、内应力低、耐磨性优良以及制备工艺简单等优点, 已成为新一代的工模具涂层材料, 是目前最受关注和研究最多的一种复合膜体系.

对于 Ti-Si-N 复合膜的超硬机制, 目前仅有的理论解释是 Veprek 提出的非晶包裹纳米晶的微结构模型^[8]. 该模型认为, Ti-Si-N 复合膜中的 Si₃N₄ 相不溶于 TiN 而以非晶态形式“润湿”于 TiN 晶粒的生长表面从而阻碍其晶粒长大, 使薄膜形成非晶 Si₃N₄ 界

面相分隔并包裹小于 10 nm 的 TiN 晶粒的微结构, 此结构被写成 nc-TiN/ α -Si₃N₄ 的形式. 在此结构中, 位错不能在 TiN 纳米晶中产生或运动, 而非晶 Si₃N₄ 界面相的厚度小于 1 nm, 使得裂纹难以在界面上扩展, 因而复合膜获得超高硬度. 显然, Si₃N₄ 界面相的厚度及其存在状态是 Veprek 模型中重要的微结构基础. 然而, 尽管已有的研究采用 x 射线衍射(XRD)和 x 射线光电子能谱等技术通过 TiN 晶粒尺寸和 Si₃N₄ 相相对含量的方法计算得到高硬度的 Ti-Si-N 复合膜中界面相的厚度小于 1 nm, 且薄膜中 Si 以氮化物 Si₃N₄ 的形态存在^[3,9], 但尚缺乏其是否为非晶态的确切证据. 原因主要在于 Ti-Si-N 复合膜中 TiN 晶粒直径小于 10 nm, 而用于观察的高分辨电子显微镜样品的厚度约为 30—50 nm, 在电子束的入射方向上, 多个晶粒发生重叠使对 Si₃N₄ 界面相存在方式的观察难以获得可靠的结果.

本文通过对不同 Si₃N₄ 含量的 Ti-Si-N 复合膜和不同 Si₃N₄ 厚度的 TiN/Si₃N₄ 多层膜微结构与力学性能的对比, 发现在具有高硬度的低 Si 含量 Ti-Si-N 复合膜中, Si₃N₄ 界面相为晶体态, 而硬度降低后的高 Si 含量复合膜中的 Si₃N₄ 界面相为非晶态. 据此结果, 本文讨论了 Ti-Si-N 复合膜可能的强化机制.

* 上海市纳米技术专项基金(批准号 0352nm084)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gyli@sju.edu.cn

2. 实 验

实验薄膜均采用 ANELVA SPC350 型多靶磁控溅射仪制备,该溅射仪有两个独立控制的射频阴极和一个直流阴极.在直流阴极上装 Ti 靶,射频阴极上装 Si 靶.通过在 Ar、N₂ 混合气氛下基片架旋转的反应溅射法制备了 Ti-Si-N 复合膜,并通过控制 Si 靶的溅射功率改变复合膜中的 Si 含量. Si₃N₄ 层厚度从 0.4 到 2.0 nm 的系列 TiN/Si₃N₄ 多层膜和 TiN、Si₃N₄ 单层膜,是采用射频阴极控制的 TiN 和 Si₃N₄ 化合物靶,通过控制各靶的溅射功率和基片轮流在各靶前的停留时间而制备的.所有实验薄膜均采用单晶硅基片在室温下沉积,膜厚均约为 2 μm.利用 XRD 仪、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和显微硬度仪表征了各实验薄膜的成分、微结构和力学性能,并采用俄歇电子能谱(AES)分析比较了复合膜和多层膜中 Si₃N₄ 界面相的存在状态.

Ti-Si-N 复合膜和 TiN/Si₃N₄ 多层膜更为详细的制备参数、微结构和力学性能分析结果可参见文献[3,10].

3. 实验结果

3.1. Ti-Si-N 复合膜的力学性能与微结构

我们前期对 Ti-Si-N 复合膜的微结构和力学性能进行的研究^[3]发现,随 Si 含量的增加复合膜中 TiN(111)衍射峰逐步减小以至消失,表明复合膜中 TiN 晶粒随 Si 含量的增加逐步减小并最终形成了非晶结构.图 1 示出了 Ti-Si-N 复合膜硬度随 Si 含量

的变化. TiN 单层膜的硬度约为 20 GPa,加入约 4.1at% Si 后薄膜的硬度迅速升高到 36 GPa,而后随 Si 含量的进一步增加薄膜的硬度逐步降低.至 Si 含量高达约 23.9at% 时,复合膜的硬度已明显低于 TiN 单层膜的硬度,为 13 GPa.

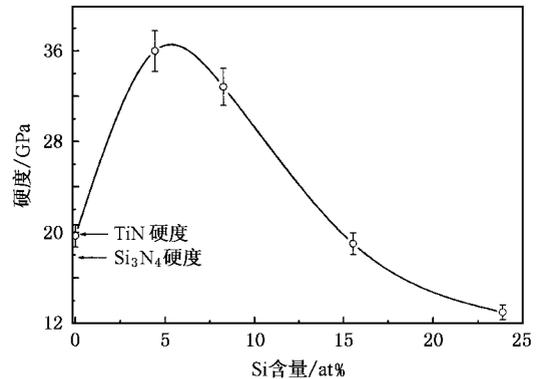


图 1 Ti-Si-N 复合膜硬度随 Si 含量的变化

含 4.1at% Si 复合膜的 HRTEM 像如图 2 所示.图 2(a)的低倍像显示 Ti-Si-N 复合膜形成了由浅色 Si₃N₄ 界面相分隔 TiN 晶粒的微结构. TiN 的晶粒已细化为 10 nm 以下.图 2(b)的 HRTEM 像显示出浅色的 Si₃N₄ 界面相的厚度小于 1nm.另外,从图 2(b)还可见到 TiN 晶粒的晶格条纹穿过 Si₃N₄ 界面相延伸至另一晶粒(图中圆环内),表明 Si₃N₄ 界面相不但呈晶态,而且与 TiN 晶粒形成了共格外延生长的界面结构.考虑到 HRTEM 观察的样品厚度约为 30—50 nm,而图 2 中的晶粒尺寸小于 10 nm,上述 TiN 晶格条纹穿过 Si₃N₄ 界面并与界面相形成共格生长的观察结果因可能存在晶粒重叠而不一定充分.为此本文进一步采用多层膜模拟的方法,研究了 Si₃N₄ 界面相厚度在 2 nm 以下时的存在方式及其与 TiN

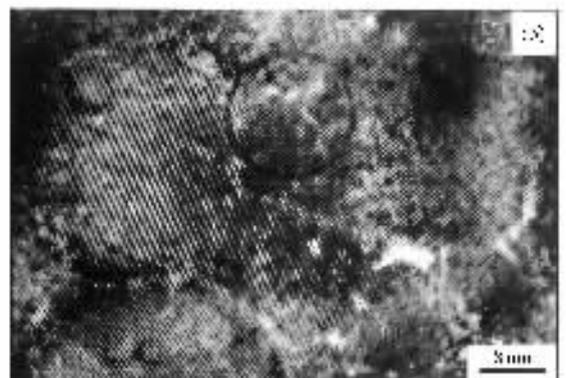
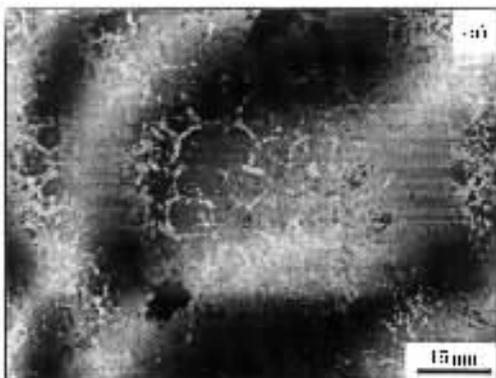


图 2 含 Si 4.1at% Ti-Si-N 复合膜的低倍(a)和高倍(b)HRTEM 像

的晶体学关系.

3.2. TiN/Si₃N₄多层膜的界面结构与力学性能

不同 Si₃N₄层厚的系列 TiN/Si₃N₄多层膜其 TiN 层厚度基本相同,这有利于观察 Si₃N₄界面相的厚度及与 TiN 晶粒间的晶体学关系,进而揭示它们对薄膜力学性能的影响.

由图 3 不同 Si₃N₄层厚的 TiN/Si₃N₄多层膜以及 TiN/Si₃N₄单层膜的 XRD 谱可以发现 Si₃N₄单层膜为非晶态,TiN 单层膜的(111)(200)衍射峰非常漫散,为纳米晶.但是,由它们交替沉积形成的多层膜,当 Si₃N₄层厚为 0.4 nm 时,多层膜呈现明显的 TiN(111)织构.Si₃N₄层厚为 0.7 nm 时,多层膜的 TiN(111)织构更为强烈(注意此时图 3 中的强度计数坐标值已放大了 5 倍),但是 Si₃N₄的层厚进一步增加到 1.3 nm 后,多层膜的 TiN(111)衍射峰迅速降低,又呈现出纳米晶的结构特征.

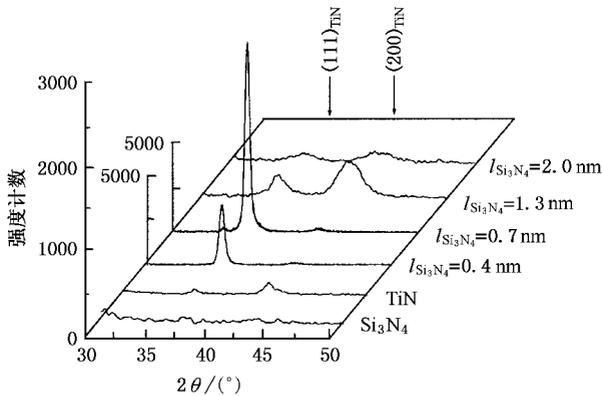


图 3 TiN/Si₃N₄单层膜以及不同 Si₃N₄层厚度 TiN/Si₃N₄多层膜的 XRD 谱

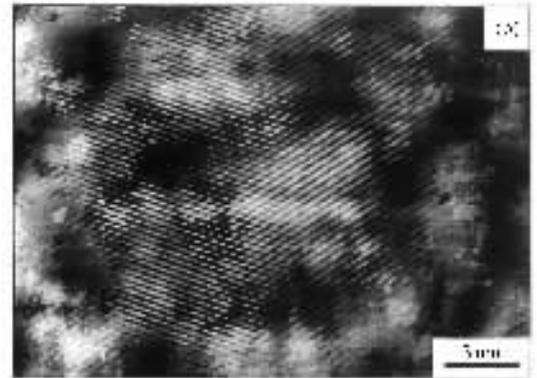
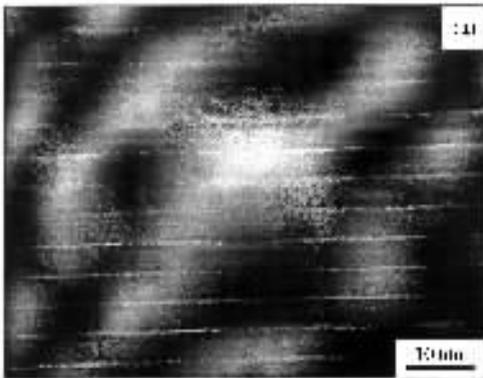


图 4 TiN/Si₃N₄多层膜的截面低倍(a)和高倍(b)HRTEM 像($l_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 0.7 \text{ nm}$)

图 4 示出了 TiN(4 nm)/Si₃N₄(0.7 nm)多层膜的 HRTEM 像.图 4(a)显示,尽管浅色的 Si₃N₄层厚仅为 0.7 nm,多层膜仍呈现出明显的成分周期变化的调制结构,并且两调制层平直,界面清晰,表明 TiN 和 Si₃N₄两相无互溶存在.更为重要的是,图 4(b)的高倍像中显示了 TiN 的晶格条纹连续穿过多个 Si₃N₄层,证明了在此厚度下 Si₃N₄层以晶体相存在,并与 TiN 层形成共格外延生长.

以上结果表明, Si₃N₄在层厚约小于 1 nm 时会受到 TiN 晶体结构的影响而形成晶体态,并与 TiN 形成共格外延生长.这种非晶层在厚度小于 1 nm 时在晶体层表面形成晶态的“模板效应”在 TiN/CN_x^[11], ZrN/CN_x^[12], TiN/SiC^[13], TiN/SiO₂^[14]等多层膜中已有报道:原为非晶体的 CN_x, SiC, SiO₂在层厚小于 1 nm 时因受 TiN 或 ZrN 表面晶体的模板作用而形成晶体态,并与 TiN 或 ZrN 晶体形成共格外延生长结构.另外, TiN/Si₃N₄多层膜还显示了一种晶体生长的“互促效应”,即不但 Si₃N₄可在厚度小于 1 nm 时形成晶体态,而且晶体态的 Si₃N₄还会反过来促进 TiN 晶体生长的完整性,从而使多层膜形成 TiN(111)择优取向的柱状晶.新沉积粒子在先沉积的另一种材料表面有较高的移动性是这种互促效应产生的原因^[13].随着 Si₃N₄层厚的增加(超过 1 nm)后, TiN 的模板作用消失, Si₃N₄逐渐形成非晶态,阻碍了 TiN 的共格外延生长,多层膜形成了纳米晶 TiN 和非晶 Si₃N₄的调制结构.

从 TiN/Si₃N₄多层膜的力学性能随 Si₃N₄层厚的变化(图 5)表明, TiN 单层膜的硬度为 21.7 GPa,当其与 Si₃N₄组成多层膜后,在 Si₃N₄层厚为 0.4 nm 时(TiN 层厚为 4 nm 时),多层膜的硬度迅速增加到

31.7 GPa,并在 Si_3N_4 层厚为 0.7 nm 时达到最高值 34.0 GPa,以后随 Si_3N_4 层厚继续增加,多层膜的硬度逐步降低,并在 Si_3N_4 厚度为 2 nm 时降低至 19.6 GPa,低于 TiN 单层膜的硬度值。

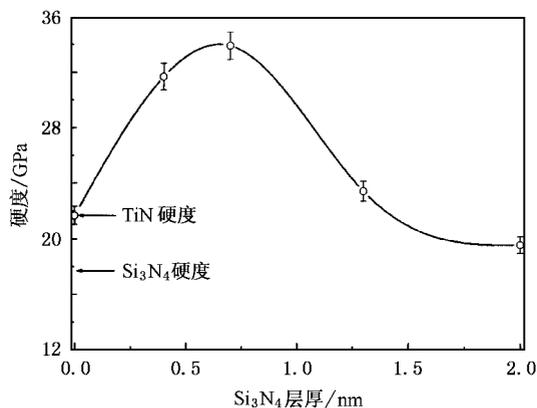


图 5 TiN/ Si_3N_4 多层膜的硬度随 Si_3N_4 层厚的变化

结合以上分析可发现, Si_3N_4 晶化后多层膜形成了共格外延生长的微结构是 TiN/ Si_3N_4 多层膜产生超硬效应的主要原因,而当 Si_3N_4 层厚增加并出现非晶态时,多层膜的共格生长结构受到破坏,其硬度亦相应降低。

3.3. 复合膜和多层膜的 AES 分析

采用 AES 对非晶态 Si_3N_4 单层膜、不同 Si 含量的 Ti-Si-N 复合膜和不同 Si_3N_4 厚度多层膜中 Si 的存在状态进行了分析,结果示于图 6。图 6 中非晶态 Si_3N_4 单层膜的 Si LVV 俄歇电子能量为 82.5 eV,而 Si 含量为 23.9at% 复合膜的 Si LVV 峰也位于 82—83 eV 之间,表明高 Si 含量的复合膜中界面相为非晶态的 Si_3N_4 。 Si_3N_4 层厚为 0.7 nm 的多层膜和含 4.1at% Si 的 Ti-Si-N 复合膜中 Si LVV 峰都位于 95 eV 处,表明此时复合膜中 Si_3N_4 界面相与 Si_3N_4 层厚为 0.7 nm 的多层膜中 Si_3N_4 层的存在状态是一致的。结合图 3 多层膜的大角度 XRD 谱线可知,低 Si 含量的复合膜中 Si_3N_4 界面相与 Si_3N_4 层厚为 0.7 nm 的多层膜中 Si_3N_4 一样为晶态。由图 6 还可看出, Si_3N_4 层厚为 2.0 nm 的多层膜形成了两个 Si LVV 俄歇电子峰,其电子能量分别对应着非晶 Si_3N_4 (83.5 eV) 和晶态 Si_3N_4 (95 eV),表明随着 Si_3N_4 层厚的增加,多层膜中既有晶态又有非晶态 Si_3N_4 存在。

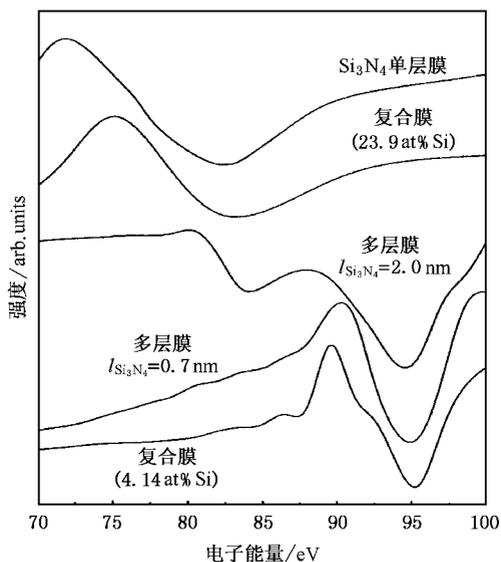


图 6 Si_3N_4 单层膜、TiN/ Si_3N_4 多层膜和 Ti-Si-N 复合膜中 Si 的 AES

4. 讨 论

在晶体学上,多层膜与复合膜的生长方式不同。多层膜以二维方式生长,TiN 晶体的 {111} 密排面平行于生长平面, Si_3N_4 层可在其上晶化并形成共格外延生长。对于复合膜,TiN 晶粒虽为三维结构,但由其 NaCl 结构的 {111} 密排面组成的晶粒外表面,仍可以在各个位向(不仅仅是平行于膜面的位向)为 Si_3N_4 提供晶化的“模板”。虽然目前尚不能充分证明低 Si 含量的复合膜中晶化的 Si_3N_4 层与相邻的 TiN 晶粒形成了共格外延生长,但根据以上复合膜在低 Si 含量时,小于约 1 nm 的 Si_3N_4 相以晶态存在,薄膜获得高硬度,而高 Si 含量的复合膜中 Si_3N_4 界面相以非晶态存在,薄膜硬度明显降低的结果,可以认为 Si_3N_4 界面相以晶态存在是这种薄膜获得高硬度的重要微结构特征。因而,除了 Veprek 提出的非晶 Si_3N_4 相分隔并包裹 TiN 纳米晶的微结构模型以及强化机制外,Ti-Si-N 复合膜可能还存在与多层膜类似的强化机制。

对于多层膜的强化机制,自 1970 年 Koehler^[15] 提出多层结构超硬材料的模量差强化理论以来,又提出了多层膜的交变应力场模型^[16]和 Hall-Petch 强化理论^[17]。这些强化理论和模型都是基于位错运动在界面受阻而展开的,其差异仅在于所产生的硬度增量的计算值上。因而它们都要求多层膜满足如下

几个材料性质与微结构的要点:组成多层膜的两种材料应该具有不同的剪切模量;多层膜两调制层应该足够薄以使位错不能在其中一层内(特别是低模量层内)增殖和运动;更重要的是,还需要多层膜形成成分分层结构的共格界面且成分混合区必须很窄.

显然,本文实验中 TiN/Si₃N₄多层膜在 Si₃N₄层厚小于 0.7 nm 时的强化满足以上多层膜的强化条件,而 Si₃N₄层厚大于 1.3 nm 后,因 Si₃N₄层的非晶化破坏了多层膜的共格外延生长,多层膜的超硬效应消失,而硬度较低的 Si₃N₄相含量的增加使多层膜的硬度逐步降低.复合膜中也存在同样的规律,低 Si 含量下,界面相的厚度小于 1 nm 并呈现晶体态,薄膜得到强化,而高 Si 含量中因 Si₃N₄界面相的非晶化使复合膜的硬度逐步降低.复合膜的强化有可能与多层膜中两种具有不同弹性模量的材料以纳米量级共格外延生长所产生的超硬效应有类似的机制.

5. 结 论

通过 XRD,HRTEM 分析,尤其是 AES 分析方法对 Ti-Si-N 复合膜和 TiN/Si₃N₄多层膜微结构进行了对比分析.结果表明,低 Si 含量的 Ti-Si-N 复合膜(Si₃N₄界面相的厚度小于 1 nm)中 Si₃N₄界面相的存在方式与 Si₃N₄层厚度小于 1 nm 的 TiN/Si₃N₄多层膜一样,以晶体态存在.此时,复合膜与多层膜都具有较高硬度.而高 Si 含量的 Ti-Si-N 复合膜中 Si₃N₄的存在方式与 Si₃N₄层厚大于 1 nm 的 TiN/Si₃N₄多层膜一样,呈现非晶态,此时两类薄膜都呈现低硬度. Ti-Si-N 复合膜在低 Si 含量时 Si₃N₄界面相的晶体化是这类复合膜获得高硬度的重要结构特征.因而,这类薄膜的强化可能与多层膜中两晶体相共格外延生长所致的超硬效应有相同的机制.

- [1] Veprek S, Niederhofer A, Moto K *et al* 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133**—134 152
- [2] Veprek S, Reiprich S, Li S Z 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2640
- [3] Hu X P, Han Z H, Li G Y *et al* 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1921
- [4] Sanbasivan S, Petuskey W T 1994 *J. Mater. Res.* **9** 2362
- [5] Veprek S, Haussmann M, Reiprich S *et al* 1996 *Surf. Coat. Technol.* **394** 86
- [6] Veprek S, Haussmann M, Reiprich S 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 46
- [7] Nose M, Chiou W A, Zhou M *et al* 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 823
- [8] Veprek S 1998 *Thin Solid Films* **317** 449
- [9] Zhang C H, Luo J B, Li W Z *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 182 (in Chinese) [张晨辉、雒建斌、李文治等 2004 物理学报 **53** 182]
- [10] Hu X P, Zhang H J, Dai J W *et al* 2005 *J. Vac. Sci. Technol. A* **23** 114
- [11] Wu D W, Fu D J, Mao X W *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 904 (in Chinese) [吴大维、付德君、毛先唯等 1999 物理学报 **48** 904]
- [12] Wu M L, Lin X W, David V P *et al* 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 946
- [13] Lao J J, Kong M, Zhang H J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1961 (in Chinese) [劳技军、孔明、张惠娟等 2004 物理学报 **53** 1961]
- [14] Wei L, Mei F H, Shao N *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1742 (in Chinese) [魏仑、梅芳华、邵楠等 2005 物理学报 **54** 1742]
- [15] Koehler J S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 547
- [16] Chu X, Barnett S A 1995 *Thin Films* **382** 291
- [17] Andson P M, Li C 1995 *Nanostructured Mate.* **5** 349

A study on interfacial phase of Ti-Si-N composite films^{*}

Kong Ming¹⁾ Hu Xiao-Ping²⁾ Dong Yun-Shan¹⁾ Li Ge-Yang¹⁾ Gu Ming-Yuan¹⁾

¹⁾(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China)

²⁾(School of Materials Science and Engineering , Shanghai University , Shanghai 200072 , China)

(Received 23 November 2004 ; revised manuscript received 2 February 2004)

Abstract

To reveal the interfacial phase structure and its effect on mechanical properties of Ti-Si-N composite films , x-ray diffractometry , high-resolution transmission electron microscopy , Auger electron spectroscopy , and microhardness tester were employed to investigate the interfacial phase structure and mechanical properties of magnetron sputtered Ti-Si-N composite films . A series of TiN/Si₃N₄ multilayered films in nanometer scale were also prepared and characterized for comparison . The results indicated that Ti-Si-N composite films formed a structure of nanocrystalline TiN surrounded by Si₃N₄ interfacial phase . In the Ti-Si-N composite film with lower silicon content , the Si₃N₄ interfacial phase with a thickness of less than 1 nm crystallized and formed a coherent interface with TiN nanocrystals , leading to an enhancement in the hardness of the film . Whereas , in the composite film of larger silicon content , Si₃N₄ phase existed as amorphous and resulted in a decrease in hardness . Our research indicated that the crystallization of Si₃N₄ interfacial phase was essential to obtain a high hardness in the Ti-Si-N composite films , and the strengthening mechanism of the composite films appeared to be the same as TiN/Si₃N₄ multilayered films .

Keywords : Ti-Si-N composite films , interfacial phase , microstructure , superhardness effect

PACC : 6860 , 6855 , 6460M

^{*} Project supported by the Shanghai Nanoscience Foundation , China (Grant No. 0352nm084).