

# 磁控溅射 (Ti, N)/Al 纳米复合薄膜的微结构和力学性能\*

杨铎<sup>1)</sup> 钟宁<sup>2)</sup> 尚海龙<sup>1)</sup> 孙士阳<sup>1)</sup> 李戈扬<sup>1)†</sup>

1) (上海交通大学, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

2) (上海海事大学, 海洋材料科学与工程研究院, 上海 201306)

(2012年7月2日收到; 2012年8月29日收到修改稿)

采用 Al 和 TiN 靶通过磁控共溅射方法, 制备了一系列 Ti:N $\approx$ 1 的不同 (Ti, N) 含量的铝基纳米复合薄膜, 利用 X 射线能量分散谱仪、X 射线衍射仪、透射电子显微镜和纳米力学探针表征了薄膜的成分、微结构和力学性能, 研究了 (Ti, N) 含量对复合薄膜微结构和力学性能的影响. 结果表明: Ti, N 原子的共同加入使复合薄膜形成了同时具有置换固溶和间隙固溶特征的“双超过饱和固溶体”, 薄膜的晶粒随着溶质含量的增加逐步纳米化, 并进一步形成非晶结构, 晶界区域形成溶质原子的富集区. 相应地, 复合薄膜的硬度在含 1.8 at.%(Ti, N) 时就可迅速提高到 3.9 GPa; 随着 TiN 含量的增加, 薄膜的硬度进一步提高到含 17.1 at.%(Ti, N) 时的 8.8 GPa. 以上结果显示 Ti 和 N“双超过饱和固溶”对 Al 薄膜极其显著的强化效果.

**关键词:** 磁控溅射, 铝基纳米复合薄膜, 微结构, 力学性能

**PACS:** 68.35.bd, 68.35.Gy, 68.55.A-, 81.15.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.62.036801

## 1 引言

气相沉积金属薄膜种类众多, 性质各异, 作为涂层材料在包括表面工程在内的现代工业各领域有重要的应用. 与目前广泛采用的电镀涂层技术相比, 气相沉积具有可获得的材料种类更多、合金化和复合化更方便、涂层质量更高, 特别是无污染的绿色加工等诸多优势. 气相沉积镀铝钢板生产线的商业化也标志着这类表面涂层技术正由零件加工向规模化生产发展, 展示出巨大的潜力.

提高力学性能是金属薄膜研究的重要方向. 已有的研究<sup>[1-4]</sup>表明, 利用物理气相沉积的非平衡性, 可以大大提高合金元素在薄膜中的固溶度, 形成超过饱和的固溶体, 薄膜的晶粒迅速降低为纳米晶, 力学性能亦显著提高. 例如, 在共溅射方法制备的 Al-Cr 合金薄膜中, Cr 在 Al 晶体中的固溶度可达到 6 at.% Cr, 形成“超过饱和固溶体”<sup>[5]</sup>, 薄膜的

硬度相应由纯 Al 薄膜的 1.3 GPa 提高到 3 GPa, 并进一步在含 40 at.% Cr 时形成非晶态, 硬度更可达 8 GPa, 相当于高速钢的硬度, 显示了超过饱和固溶对金属薄膜显著的增强作用. 对 Al-Ti<sup>[3]</sup>, Al-Mg<sup>[3]</sup>, Al-Cu<sup>[2]</sup> 和 Ni-W<sup>[4]</sup> 等气相沉积合金薄膜的研究也取得了类似的固溶度大大增加、晶粒纳米化和硬度显著提高的良好效果, 显示了通过超过饱和固溶有效提高金属薄膜力学性能这一技术路线的良好发展前景.

然而, 现有超过饱和固溶金属薄膜的研究都是在两种金属组成的合金体系中进行的, 它们所形成的固溶体也都为置换型固溶体, 鲜有涉及加入了 B、C、N、O 等小原子而形成超过饱和间隙固溶体的材料体系的报道. 由于间隙原子对金属晶格造成的畸变更大, 因而, 同样的溶质含量下, 间隙型的超过饱和固溶体有望获得比置换型超过饱和固溶体产生更显著的强化效果.

\* 重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB619601) 和国家自然科学基金 (批准号: 51071104) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

基于以上考虑,本文针对对钢材有优异耐蚀保护作用但硬度较低且易于磨损的铝基薄膜,采用 Al 和 Ti, N 靶共溅射技术制备了一系列不同 (Ti, N) 含量的 Al 基复合薄膜,研究了 TiN 同时加入对超过饱和固溶体薄膜微结构和力学性能的影响.

## 2 实验过程

实验薄膜采用 ANELVA SPC-350 多靶磁控溅射仪制备.  $\Phi 76$  mm 的金属 Al 靶 (纯度为 99.97%) 由直流阴极控制, TiN 靶 (纯度为 99.9%) 由射频阴极控制. 不锈钢基片经 1  $\mu\text{m}$  金刚石研磨膏抛光、丙酮和无水乙醇超声清洗并干燥后安装在磁控溅射仪真空室内可转动的基片架上,基片与靶的间距约为 50 mm. 背底真空达到  $10^{-4}$  Pa 后,将高纯 Ar (纯度为 99.999%) 充入真空室中并使其压强保持在 0.6 Pa 的水平. 通过基片架的快速转动 (40 r/min) 使基片分别在 Al 靶和 TiN 靶前接受溅射粒子,形成复合薄膜.

采用固定 Al 靶的溅射功率 ( $400\text{ V} \times 0.5\text{ A}$ ) 并改变射频 TiN 靶功率 (20—240 W) 的方法获得一系列不同 (Ti, N) 含量的复合薄膜,各样品据其设计成分经约 2 h 沉积,获得厚度约为 2  $\mu\text{m}$  的实验薄膜. 在薄膜沉积过程中基片不加热也不施加负偏压.

薄膜的成分采用附置于扫描电子显微镜的 OXFORD INCA 型 X 射线能量分散谱仪 (EDS) 表征. 由于共溅射时, TiN 靶溅射的气相粒子可能以分子态 TiN 或原子态 Ti, N 的形式存在于复合薄膜中,故将其含量写作 (Ti, N). 考虑到 EDS 对低含量轻元素 N 的测量误差较大,实验中通过仅测量 Ti/Al 比表征薄膜中 (Ti, N) 的含量,以 at.% (Ti, N) 表示,尽管溅射沉积中,气体组分 N 的含量会有一定减少,但不显著,可认为其 Ti:N  $\approx$  1.

复合薄膜的相组成在 Rigaku D/max-2550/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上分析,采用  $\text{Cu-K}\alpha$  线;采用 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜 (TEM) 研究了薄膜的微结构并进一步在其扫描透射模式 (STEM) 下通过所配置的 Oxford INCA x-sight EDS 仪分析了 Ti 在复合薄膜晶内和晶界处的含量. 薄膜的硬度用 Fischerscope H100VP 型微力学探针 (nanoindenter) 测量,采用维氏压头,最大压入载荷为 10 mN,以消除基片力学性能对薄膜硬度测量值的影响,每个薄膜样品均测量 20 个点以上,然后取平均值.

## 3 实验结果

由图 1 不同 (Ti, N) 含量复合薄膜的 XRD 谱可见,含 1.8 at.% (Ti, N) 复合薄膜的 XRD 谱呈现强烈的 Al(111) 结构,并存在 (200) 衍射峰. (Ti, N) 含量提高后,各复合薄膜中仅呈现 (111) 衍射峰,该峰的强度随 (Ti, N) 含量的提高逐步降低并形成漫散峰形,表明复合薄膜中 Al 的晶格畸变增大,晶粒尺寸和晶体的完整性逐步降低,并形成了 Al 的纳米晶甚至非晶结构. 另外,由图 1 还可发现,即使在含量高达 17.1 at.% (Ti, N) 时,复合薄膜中仍未产生 TiN 的衍射峰,也未出现  $\text{AlN}$  以及  $\text{TiAl}_3$  的衍射峰,表明复合薄膜中未形成晶体态的 TiN,也未形成因 TiN 分解而产生的晶体态  $\text{AlN}$  和  $\text{TiAl}_3$  相.

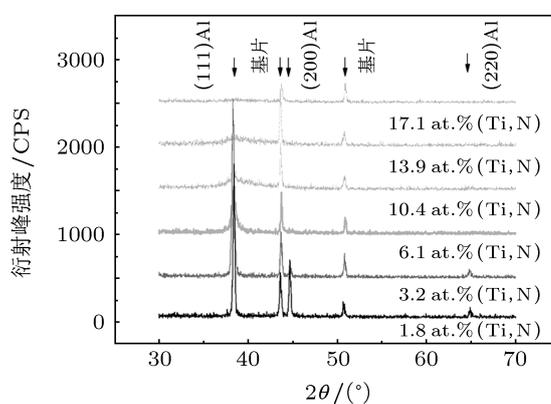


图 1 不同 (Ti, N) 含量复合薄膜的 XRD 谱

图 2 示出了不同 (Ti, N) 含量复合薄膜的 TEM 明场像和选区电子衍射 (SAED) 花样. 图 2(a) 显示含 1.8 at.% (Ti, N) 复合薄膜的 Al 晶粒均匀、细小,平均直径约为 50 nm. 随 (Ti, N) 含量的增加,复合薄膜中的 Al 晶粒进一步细化 (图 2(b), (c)),结合暗场像 (未示出) 可知,在 6.1 at.% (Ti, N) 时,薄膜中 Al 的晶粒尺寸减小为 30 nm,进一步增加 (Ti, N) 的含量到 17.1 at.%,薄膜中的 Al 晶粒已极为细密,其平均晶粒直径小于 5 nm. 图 2 中各薄膜的选区电子衍射环随 (Ti, N) 含量的增加而逐步漫散也表明薄膜中的 Al 晶粒逐渐由纳米晶向非晶转变. 另外,在以上各复合薄膜的 TEM 像和 SAED 花样中,始终没有发现 TiN 以颗粒状 (包括晶体或非晶) 存在的证据,这些结果与图 1 的 XRD 分析结果一致.

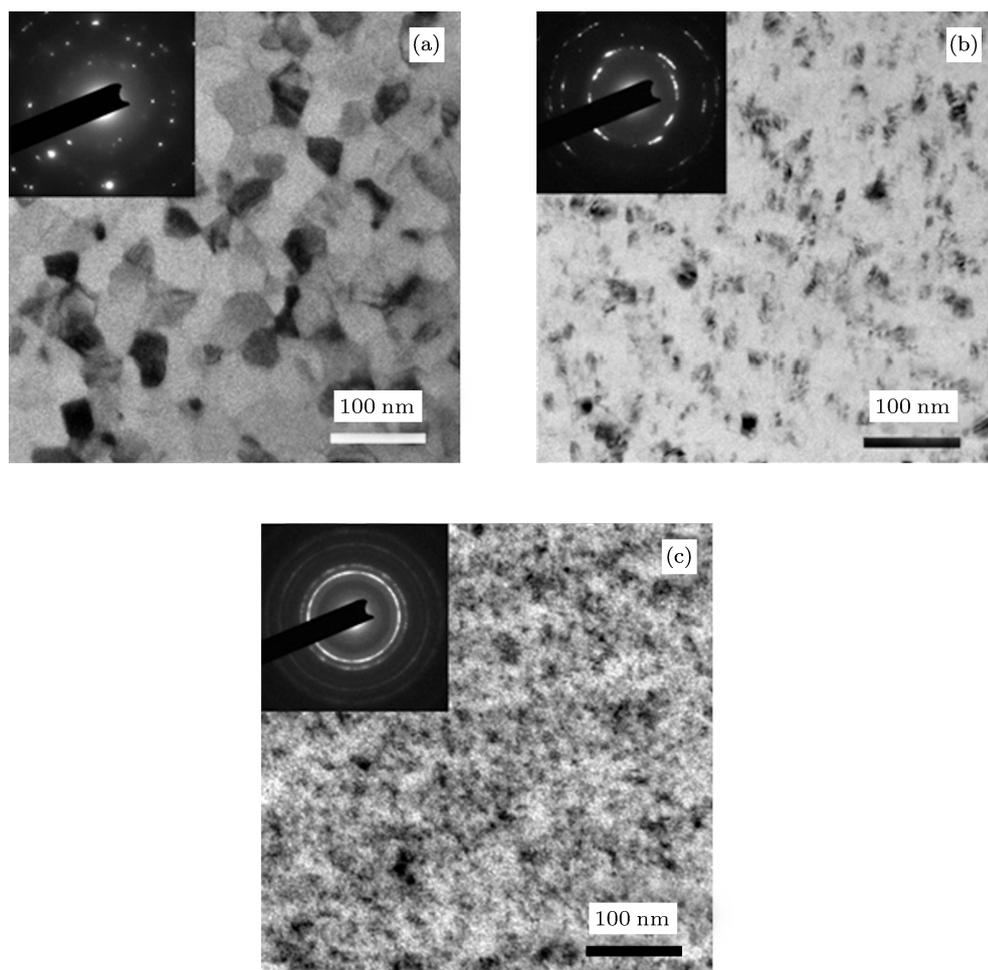


图2 不同 (Ti, N) 含量复合薄膜的 TEM 像和 SAED 花样 (a) 1.8 at% (Ti, N); (b) 6.1 at% (Ti, N); (c) 17.1 at% (Ti, N)

为了研究 TiN 在复合薄膜中的形态和分布, 选用 (Ti, N) 含量为 1.8 at.% 的复合薄膜在透射电镜的 STEM 模式下, 将入射电子束斑点直径聚焦为 0.5 nm (电子束和样品作用区域的尺寸会远大于该束斑尺寸, 约为 5 nm), 选择在薄膜的晶内和晶界的不同区域各 10 个点进行了 Ti, Al 含量的 EDS 分析, 图 3 示出了其中的部分分析结果. 结果显示, 晶内各点之间和晶界各点之间所测得的 Ti 含量差异较小, 其平均值分别为约 2 at.% Ti 和 2.5 at.% Ti, 显示 Ti 存在晶界的富集. 尽管以上测量值中晶界的平均 Ti 含量仅高于晶内 25%, 但考虑到电子束和样品作用区域的平均尺寸约为 5 nm 而晶界的宽度仅为 1—2 nm, 该测量值已稀释了晶界 Ti 的富集量, 而其实际含量会高许多. 需要说明的是, 由于系统误差, 这些测量值都略高于由附属于 SEM 的 EDS 所得含 1.8 at.% Ti 的结果. 这些结果表明, 共溅射中的 TiN 可能以其分子形式或 Ti, N 的原子态固溶于

Al 的晶格中, 形成超过饱和固溶体, 并在晶界上形成富集区. 在磁控溅射条件下, 由于高荷能的溅射粒子沉积于基片后失去动能的速率可相当于获得了  $10^{13}$  K/s 的冷速<sup>[5]</sup>, 动力学条件的限制使得 Al 的晶格中可以固溶很高含量的溶质原子<sup>[6,7]</sup>, 所造成的晶格畸变则可在纳米晶粒的晶界处得以释放, 而晶界区域则可富集更高含量的溶质原子<sup>[8]</sup>.

图 4 示出了复合薄膜硬度随 (Ti, N) 含量的变化, 为便于比较, 图中同时示出了文献 [3] 所得 Al-Ti 合金薄膜硬度随 Ti 含量的变化. 由图可见, 由 (Ti, N) 增强的复合薄膜的硬度在仅含 1.8 at.% 的 Ti 时就可达到 3.91 GPa, 随 (Ti, N) 含量进一步增加, 复合薄膜的硬度逐步提高, 在 (Ti, N) 含量为 17.1 at.% 时复合薄膜的硬度达到 8.86 GPa, 并保持继续上升的趋势. 而由金属 Ti 增强的 Al-Ti 合金薄膜, 其硬度随 Ti 含量的增幅较小, 几乎线性增加, 至 24 at.% Ti 时仅为 3.6 GPa. 进一步通过对图 4 中

at.% (Ti, N) 与两倍 Ti 含量时相对硬度的比较 (此时溶质的原子分数总含量相当) 还可发现 Ti, N 共同加入时 Al 薄膜的硬度远高于仅加入同样溶质含量金属 Ti 的硬度, 显示了 Ti, N 共同加入时含有间隙类型超过饱和固溶体的显著强化效果.

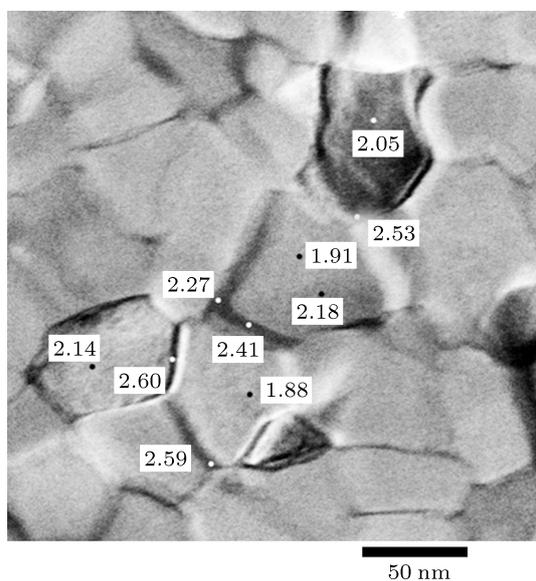


图3 复合薄膜的 STEM 像及晶内和晶界处部分 Ti 含量的 EDS 分析位置和测量结果

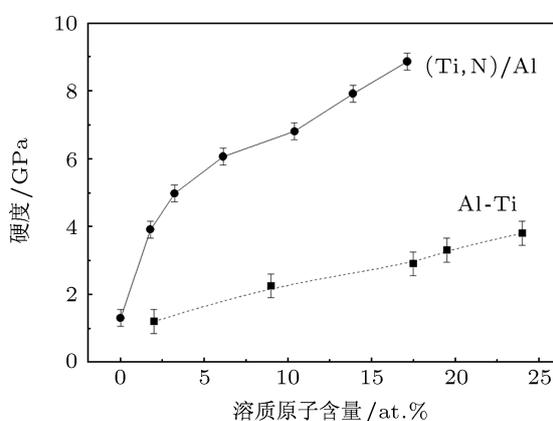


图4 复合薄膜硬度随 (Ti, N) 和 Ti<sup>[3]</sup> 含量的变化

## 4 讨论

以上实验结果表明 TiN 和 Al 共溅射形成的复合薄膜中, TiN 以分子态或者分解为 Ti, N 原子固溶于 Al 晶格中, 形成超过固溶体结构, 进而使 Al 的晶格产生严重畸变, 造成了晶粒纳米化甚至非晶化的结构变化.

共溅射中, 含量较多的 Al 粒子 (原子、离子或其团簇) 可以通过短程运动形成纳米尺度的晶体态, 而含量较低的 TiN 或 Ti, N 粒子则需要通过较长程的迁移才能克服能垒而集聚, 能量的不足使其更易于滞留于 Al 的晶格当中形成超过饱和固溶体. 在共溅射的 Al-Ti 合金薄膜<sup>[1]</sup> 中, Ti 在 Al 中形成置换固溶体, 固溶度可高达 27 at.% Ti, 远高于其热力学平衡态的固溶度 (< 0.1 at.% Ti). 在本文 TiN 和 Al 共溅射的复合薄膜中, 若 TiN 以分子形式存在, 也可能形成超固溶体, 其 Ti 原子以置换形式取代 Al 原子而 N 原子则存在于邻近的间隙之中. 当 TiN 分解为 Ti 和 N 时, 直径较小的 N 原子则以间隙固溶体的形式超过饱和固溶地存在于 Al 的晶格之中, 由于 TiN 的形成自由能明显低于体系中可能产生的 AlN 和 TiAl<sub>3</sub><sup>[9]</sup>, 而且置换固溶 Ti 原子的临近区存在较大的晶格畸变, 加之 N 原子具有较强的迁移能力, 使得 N 原子更倾向于扩散至 Ti 原子周围产生了畸变的晶格间隙中. 总之, 在 TiN 和 Al 共溅射的复合薄膜中, Ti 和 N 分别形成了置换和间隙“双超过饱和”的固溶体, 加剧了 Al 晶粒的晶格畸变, 也使得晶粒的细化效果更为明显, 而它们是否以 TiN 的形式存在已不重要.

对于材料的固溶强化, 已有许多成熟的理论, 包括 Fleischer 模型<sup>[10]</sup>, Labusch 理论<sup>[11]</sup> 和 Suzuki 理论<sup>[12]</sup> 等, 在这些理论中, 溶质原子使局部晶格和模量发生改变, 位错弹性能的提高增加了位错运动的阻碍, 但这种强化效果有限, 难以解释超固溶材料中力学性能得到显著提高的现象.

最近, Schuh 等<sup>[4]</sup> 基于纳米晶材料位错运动由晶内主导转变为晶界主导的机理, 对 Fleischer 模型提出的修正认为, 纳米晶超过饱和固溶合金的剪切强度  $\tau$  可表示为

$$\tau = \tau_{nc0} + \Delta\tau_{nc,SS} + \Delta\tau_{Fleischer}, \quad (1)$$

其中  $\tau_{nc0}$  为纯溶剂金属纳米晶材料的剪切强度,  $\Delta\tau_{nc,SS}$  为固溶原子对纳米晶位错钉扎作用所产生的增量, 表征了晶界固溶原子对晶界位错活性 (即发射和湮没) 的影响,  $\Delta\tau_{Fleischer}$  则为粗晶粒合金中固溶强化后剪切模量的增量.

以上公式可以较好地解释置换型超过饱和固溶体合金的强化原因<sup>[4]</sup>, 但却难以解释本文超过饱和固溶复合薄膜获得的极其显著的强化效果, 因为在这类薄膜中, 不但有 Ti 原子超过饱和置换型固溶产生的强化作用, 而且还有 N 原子超过饱和和间

隙型固溶更为显著的强化作用. 正是在这种“双超过饱和固溶”的作用下, Al 晶粒的细化效果更为明显, 使得薄膜在较低的固溶度下就可以获得高的强化效果, 而晶界富集的 Ti 和 N, 特别是当它们形成 TiN 后, 对纳米晶晶界位错增殖与运动或晶界滑动变形的阻碍作用也更为显著.

## 5 结论

在采用 Al 和 TiN 共溅射形成的铝基复合薄膜中, TiN 或其分解而成的 Ti 或 N 原子被固溶于面心立方结构的铝晶格中, 形成了同时具有置换固溶

和间隙固溶特征的“双超过饱和固溶体”, 剧烈的晶格畸变使得 Al 固溶体的晶粒纳米化并在晶界区域形成溶质原子的富集区, 随着溶质含量的增加, 薄膜向非晶结构转变. 与此相应的是, 复合薄膜在含 1.8 at.% (Ti, N) 时就由纯 Al 膜的约 1.3 GPa 迅速提高到 3.9 GPa; 进一步提高 TiN 含量到 17.1 at.% (Ti, N) 时, 薄膜的硬度可达 8.8 GPa. 与两种金属形成的超过饱和置换固溶体薄膜相比, 同时具有置换和间隙两种特征的“双超过饱和固溶”纳米复合薄膜呈现出更为显著的强化效果, 展示出进一步研究和应用的广阔空间.

- 
- [1] Sanchette F, Billard A 2001 *Surf. Coat. Technol.* **142** 218
- [2] Boukhris N, Lallouche S, Debilia M Y, Draissia M 2009 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **45** 30501
- [3] Perez A, Sanchette F, Billard A, Rébéré C, Berziou C, Touzain S, Creus J 2012 *Mater. Chem. Phys.* **132** 154
- [4] Rupert T J, Trenkle J C, Schuh C A 2011 *Acta Mater.* **59** 1619
- [5] Mayrhofer P H, Mitterer C, Hultman L, Clemens H 2006 *Prog. Mater. Sci.* **51** 1032
- [6] Silva M, Wille C, Klement U, Choi P, Al-Kassab T 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **445** 31
- [7] Liu F 2005 *Appl. Phys. A* **81** 1095
- [8] Meng Q P, Rong Y H, Hsu T Y 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **471** 22
- [9] Pinkas M, Frage N, Froumin N, Pelleg J, Dariel M P 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 887
- [10] Fleischer R L 1964 *The Strengthening of Metals* (New York, NY: Reinhold Publishing Corp.) p93
- [11] Labusch R 1970 *Phys. Status Solidi* **41** 659
- [12] Suzuki H 1957 *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals* (New York: J. Wiley) p361

# Microstructures and mechanical properties of (Ti, N)/Al nanocomposite films by magnetron sputtering\*

Yang Duo<sup>1)</sup> Zhong Ning<sup>2)</sup> Shang Hai-Long<sup>1)</sup> Sun Shi-Yang<sup>1)</sup> Li Ge-Yang<sup>1)</sup>†

1) (State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

2) (Institute of Marine Materials Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

(Received 2 July 2012; revised manuscript received 29 August 2012)

## Abstract

A series of aluminum matrix nanocomposite films are synthesized by magnetron sputtering of Al and TiN targets. The composition, microstructure and mechanical property of the composite film are characterized by energy dispersive spectroscopic, X-ray diffraction, transmission electron microscope and nanoindenter. The influences of (Ti, N) content of supersaturated solute Ti,N atoms on the microstructure and mechanical property of the composite films are investigated. The results reveal that the composite film with adding Ti,N atoms together forms a dual-supersaturated solid solution exhibiting both features of substitutional and interstitial solid solution. Higher solute content induced gradual evolutions of nanocrystallization and amorphization of grains in film and solute enrichment occurred at the grain boundaries. Correspondingly, the composite film containing 1.8 at.% (Ti, N) can rapidly reach a hardness of 3.9 GPa, and further increasing TiN content to 17.1 at% (Ti, N) the film hardness achieves 8.8 GPa demonstrating the significant strengthening effect of dual-supersaturation of Ti and N on aluminum film.

**Keywords:** magnetron sputtering, aluminum matrix nanocomposite film, microstructure, mechanical property

**PACS:** 68.35.bd, 68.35.Gy, 68.55.A-, 81.15.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.62.036801

---

\* Project supported by State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2012CB619601) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51071104).

† Corresponding author. E-mail: gyli@stju.edu.cn