

研究与探索

磁控溅射沉积硬韧 ZrAlN 薄膜及薄膜力学性能

杜军, 孟凡军, 臧艳, 郭蕾

(1. 装甲兵工程学院 再制造工程系, 北京 100072;
2. 装甲兵工程学院 再制造技术国家重点实验室, 北京 100072)

摘要: 目的 获得具有高硬度、高韧性的 ZrAlN 薄膜。方法 采用磁控溅射技术在钛合金和单晶 Si 上沉积不同 Al 含量的 ZrAlN 薄膜, 对薄膜的微观组织和相结构进行表征, 并测试薄膜的硬度(H)、弹性模量(E)和断裂韧性(K_{IC})。结果 当 $Zr_{1-x}Al_xN$ 薄膜 x 分别为 0.05, 0.23, 0.47, 0.63 时, 对应的硬度依次为 24.5, 40.1, 17.1, 19.1 GPa, 断裂韧性依次为 1.47, 3.17, 1.13, 1.58 $MPa \cdot m^{-0.5}$ 。 x 为 0.05 和 0.23 时, Al 固溶到 ZrN 晶粒中, 形成 NaCl 型面心立方(FCC)结构; x 为 0.47 和 0.63 时, 则形成纤锌矿密排六方(HCP)AlN 第二相。结论 ZrAlN 薄膜的硬度和韧性与相组成密切相关。Al 固溶时, ZrAlN 的硬度较高, 韧性较好; 超过固溶极限, 形成六方 AlN 时, ZrAlN 硬度较低, 韧性较差。相比之下, $Zr_{0.77}Al_{0.23}N$ 薄膜同时具备最高的硬度和最高的韧性。

关键词: 磁控溅射; 硬度; 韧性; ZrAlN 薄膜

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)05-0001-05

Preparation and Mechanical Properties of Magnetron Sputtering ZrAlN Films with High Hardness and Good Toughness

DU Jun, MENG Fan-jun, ZANG Yan, GUO Lei

(1. Department of Remanufacturing, Institute of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China;
2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Institute of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: **Objective** To deposit ZrAlN coating with high hardness and good toughness. **Methods** ZrAlN thin films containing variable amounts of aluminum were deposited onto TC6 and Si wafers by magnetron sputtering Zr and Al target in an argon/nitrogen gas mixture. The microstructure and mechanical properties were characterized. The hardness (H), modulus of elasticity (E) and fracture toughness (K_{IC}) of the film were tested. **Results** When the x of $Zr_{1-x}Al_xN$ films was 0.05, 0.23, 0.47, 0.63, the corresponding hardness values were 24.5, 40.1, 17.1, 19.1 GPa, and the fracture toughness values were 1.47, 3.17, 1.13, 1.58 $MPa \cdot m^{-0.5}$. When x was 0.05 and 0.23, Al was dissolved in ZrN grains, forming NaCl face centered cubic structure. When x was 0.47 and 0.63, wurtzite HCP AlN second phase was formed. **Conclusion** The hardness and toughness of ZrAlN film were

收稿日期: 2014-04-15; 修订日期: 2014-05-18

Received: 2014-04-15; Revised: 2014-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(51102283)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51102283)

作者简介: 杜军(1978—), 男, 山东人, 博士, 助理研究员, 主要从事再制造、表面改性等方面的研究。

Biography: DU Jun(1978—), Male, from Shandong, Ph. D., Assistant researcher, Research focus: remanufacturing, and surface modification.

closely related with the phase structure. When Al was dissolved in ZrAlN, the hardness and toughness of ZrAlN were relatively high. When the solubility limit was exceeded, HCP AlN was formed, the hardness and toughness of ZrAlN were relatively low. In contrast, $Zr_{0.77}Al_{0.23}N$ had the highest hardness and toughness.

KEY WORDS: magnetron sputter; hardness; toughness; ZrAlN thin films

强、韧性能俱佳的材料一直是研究的热点和重点。三维块体材料的韧化已经得到深入研究,二维薄膜材料的强、韧化逐步成为研究的重点。物理气相沉积技术是制备薄膜材料的重要方法,采用该方法制备的薄膜往往具备含有微纳米尺寸的纳米晶,内部存在大量缺陷,处于非平衡状态等特点^[1]。微纳米薄膜材料一般用于金属材料的表面强化或改性,在静载荷工作条件时,薄膜/金属复合体系的韧性问题不突出(此为微纳米薄膜研究往往强调硬度的原因)^[2],但在动态载荷,尤其是冲击载荷条件下工作时,薄膜的韧性成为影响服役性能的主要因素^[3-4]。与硬度相比,二维薄膜的韧性研究基础明显薄弱,成为硬质薄膜应用的瓶颈^[5-6],由此超硬薄膜的韧化成为了近年来研究的重点。Musil 就指出,最具有工程应用前景的超硬薄膜应当同时具备高的韧性^[7]。

合金化是提高过渡族金属氮化物薄膜(如 TiN, ZrN, CrN 等)硬度及抗磨损、耐腐蚀性能的有效方法^[8-9]。Al 是常用合金化元素,能提高薄膜的硬度和抗高温氧化性能。目前人们对 ZrAlN 涂层的硬度随 Al 含量的变化规律已进行了深入研究^[10-12],但很少有关于薄膜韧性的研究报道。一方面是由于没有标准的定量评价薄膜韧性的方法,另一方面也反映了当前研究对韧性的重要性认识不足。鉴于韧性在涂层工业应用中的关键作用,文中研究了 ZrAlN 薄膜的硬度随 Al 含量的变化,重点关注了韧性的变化规律。

1 实验

1.1 薄膜沉积

采用磁控溅射设备沉积薄膜,基体材料为钛合金 TC6 和 Si 单晶片。靶材为金属 Zr 和 Al,沉积时,Zr 靶功率为 1.625 kW,通过改变 Al 靶的溅射功率获得不同 Al 含量的 ZrAlN 薄膜。

基体材料沉积前,先依次经过丙酮超声清洗、辉光溅射清洗和沉积 Zr 过渡层,之后调整 Al 靶功率为 0.2,0.4,0.8,1.2 kW,制得 4 种 ZrAlN 薄膜,分别为 $Zr_{0.95}Al_{0.05}N$, $Zr_{0.77}Al_{0.23}N$, $Zr_{0.53}Al_{0.47}N$ 和 $Zr_{0.37}Al_{0.63}N$,

依次编号为 1[#],2[#],3[#]和 4[#]。

1.2 表征及检测

1) 利用 JSM-6301F 场发射扫描电镜观察薄膜的截面形貌。

2) 利用 X 射线衍射仪分析薄膜的相结构,测试条件为:2 θ 单独连续扫描,扫描速率 6 (°)/min,步宽 0.02°,Cu 靶。

3) 采用 Nanotest 600 多功能纳米测试仪测定薄膜硬度,压入深度小于薄膜厚度的 1/5。

4) 采用附带维氏压头的显微硬度计,通过压入法测定薄膜韧性,断裂韧性值 $K_{IC} = 0.129 \left(\frac{H\sqrt{a}}{\phi} \right) \cdot \left(\frac{E\phi}{H} \right)^{0.4} \cdot \left(\frac{L}{a} \right)^{-3/2}$ (H 为薄膜硬度, E 为薄膜弹性模量, a 为压痕对角线半长, ϕ 为限制因子, L 为四角裂纹总长)^[13]。同时,利用小能量多冲实验机在 100, 200,300,400 N 载荷(P)下冲击薄膜,记录薄膜破坏时的周次(N),作 $P-N$ 曲线,用于评价薄膜韧性。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的截面形貌

根据结构区域模型(SZM),磁控溅射薄膜的微观结构主要受离子轰击和基片温度的控制^[14]。结构区域模型将真空度(氩气压力 P_{Ar})和基片温度(T_s)与薄膜材料熔点(T_m)之比 T_s/T_m 作为影响薄膜微观结构的主要因素,并将磁控溅射薄膜的结构分为 4 个区域:I 区,疏松的锥状晶粒结构;T 区,致密的纤维状晶粒结构;II 区,致密的柱状结构;III 区,等轴晶结构。

图 1 是 2 号试样($Zr_{0.77}Al_{0.23}N$)的截面形貌。可见薄膜表面平整、致密,粗糙度较低,没有显著的锥状结构、孔洞等宏观缺陷,微观结构介于 SZM 中的 T 区和 II 区特征之间。其他 3 种试样的微观结构与 2[#] 试样无显著差异。通过截面形貌测得 4 种薄膜的厚度在 1.7~2.0 μm 。

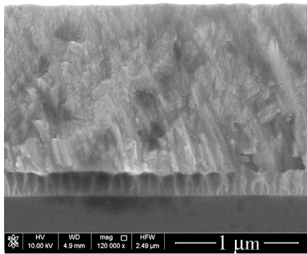


图 1 磁控溅射 $\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$ 薄膜截面形貌

Fig. 1 Cross-view morphology of magnetron sputtering $\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$ films

2.2 薄膜的相结构

图 2 为 4 种 ZrAlN 涂层的 XRD 图谱,图中还给出了 ZrN 与 AlN 的标准衍射谱以作对比。1 号试样 ($\text{Zr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{N}$) 的 ZrN(200) 衍射峰强度显著大于 ZrN(111),与标准 ZrN 对比可知,该试样表现出显著的(100)择优取向。随着 Al 含量增加,一方面(100)择优取向的趋势逐渐消失;另一方面,ZrN 峰的强度降低,峰宽度增加,表明 ZrN 晶粒的结晶度减弱。1[#]和 2[#]试样在 $2\theta=34^\circ$ 附近出现了强度不大的衍射峰,对应 ZrN(111)。Al 的原子半径大于 Zr 原子,故 Al 固溶到 ZrN 晶格后引起晶格畸变,引入压应力,对应衍射峰向低角度移动。由于 Al 的固溶,这两种 ZrAlN 薄膜未出现 AlN 相对应的峰。3[#]($\text{Zr}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{N}$) 和 4[#]($\text{Zr}_{0.37}\text{Al}_{0.63}\text{N}$) 出现了显著的 AlN(100) 衍射峰,这是由于其 Al 含量超过了 Al 原子在 ZrN 晶格中的固溶度,形成了 AlN 相。

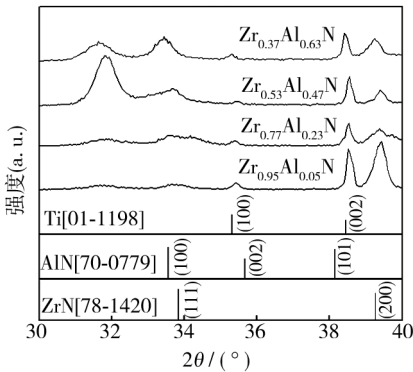


图 2 磁控溅射 ZrAlN 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of magnetron sputtering ZrAlN films

2.3 薄膜的硬度及韧性

2.3.1 纳米压入法

图 3 给出了 4 种 ZrAlN 薄膜的纳米压入曲线,每种试样随机选取 5 个点进行加载-卸载,5 次加载-卸

载曲线的吻合性较好,反映了薄膜的均匀性较好。5 次结果取平均得到的薄膜硬度值从 1[#]至 4[#]依次为 24.5,40.1,17.1,19.1 GPa。当 Al 由 0.23(2[#])增加到 0.47(3[#])时,硬度值由 40.1 GPa 降低到 17.1 GPa。对应前面的 XRD 分析,2[#]没有出现 AlN 相,Al 原子固溶到了 ZrN 晶格中;而 3[#]和 4[#]出现了显著的 AlN 相。说明薄膜内 AlN 相显著降低了薄膜的硬度。

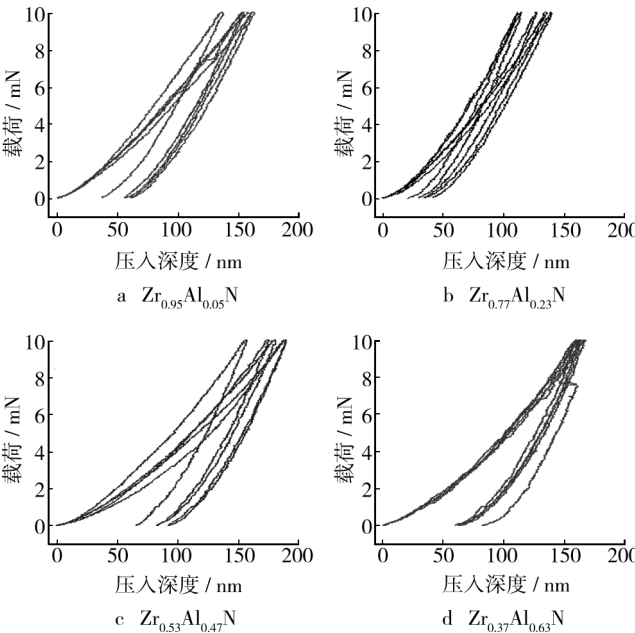


图 3 薄膜硬度测试的加载-卸载曲线

Fig. 3 Loading-unloading curves of ZrAlN films in hardness tests

$\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$ 的最大压入深度是 4 种薄膜试样中最小的,而其弹性回复最大。这说明:1) 该试样抵挡外物压入的能力最强,即外物侵入其内最困难;2) 即使外物侵入其内,薄膜发生弹性变形,当卸载后,该试样能够最大程度地回复。由表 1 知, $\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$ 的弹性回复系数最大,塑性变形功最小,而 $\text{Zr}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{N}$ 和 $\text{Zr}_{0.37}\text{Al}_{0.63}\text{N}$ 的弹性回复系数、塑性功都分别是 $\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$ 的 0.5, 2 倍,再对比薄膜的 K_{IC} 值,显然

表 1 薄膜断裂韧性计算数值

Tab. 1 Fracture toughness calculation parameters of ZrAlN films

薄膜	H / GPa	E / GPa	弹性回复系数	弹性功/nJ	塑性功/nJ	$K_{IC} / (\text{MPa} \cdot \text{m}^{-0.5})$
1 [#]	24.5	196.1	0.54	0.41	0.26	1.47
2 [#]	40.1	274.8	0.64	0.39	0.14	3.17
3 [#]	17.1	188.3	0.35	0.38	0.34	1.13
4 [#]	19.1	229.5	0.35	0.35	0.30	1.58

$\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$ 薄膜韧性最好,且具有强韧特性。

薄膜压痕形貌如图4所示。可见1#和2#试样的压痕完整,边缘整齐,薄膜未剥落,压痕形貌与维氏压头吻合,在压痕的对角线方向出现径向裂纹,裂纹长度可反映薄膜抵抗裂纹扩展的能力。3#与4#试样的表面严重破裂,4#试样甚至出现成片剥落,表明这2种薄膜韧性较差。

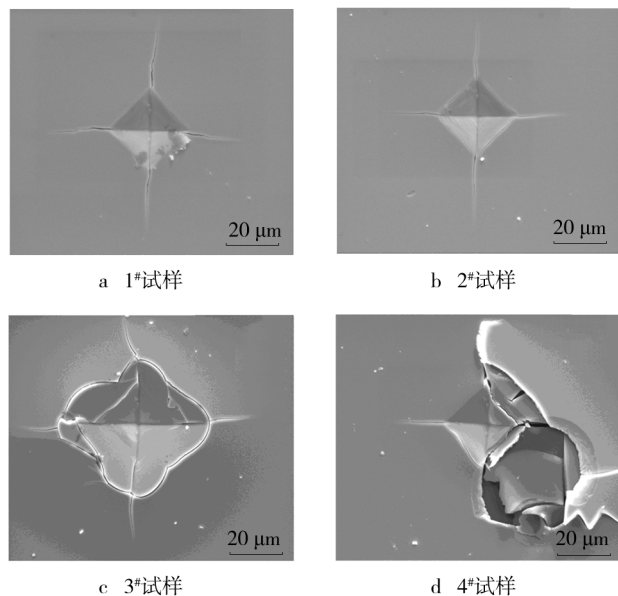


图4 ZrAlN 薄膜在 4.9 N 载荷下的压痕形貌

Fig. 4 Indenter morphology of ZrAlN film under a load of 4.9 N

2.3.2 小能量多冲法

Knotek 认为^[15],在冲击载荷作用下,硬质薄膜的剥落形式主要表现为两类:一类为以膜基分离形式出现的结合力型剥落;另一类为镀层内部开裂导致的内聚力型剥落。在膜基体系具有一定膜基结合强度的前提下,薄膜主要以内聚力型剥落的方式发生破坏。内聚力型破坏主要取决于镀层的韧性,因而可用多冲的方法来评定薄膜的冲击韧性。

图5是采用小能量多冲法测试薄膜韧性的载荷-

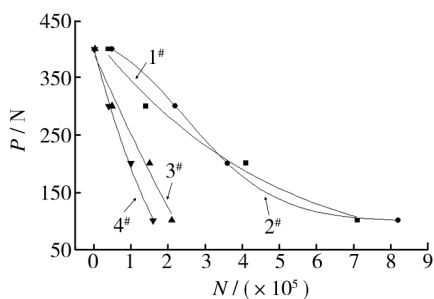


图5 ZrAlN 薄膜小能量多冲试验的 $P-N$ 曲线

Fig. 5 Low energy impact $P-N$ relationship of ZrAlN films

周次($P-N$)曲线。相同载荷下,发生破坏时的周次越多,反映薄膜的韧性越好。结果表明,2#试样的临界破坏周次最高,在 100 N 和 200 N 载荷下,其临界周次大约是3#和4#试样的4倍。4种试样均发生内聚力型破坏,可以根据同一载荷下的临界破坏周次评价薄膜韧性的好坏。对比表明,2#试样具有最好的韧性。

一般来说,材料的硬度越高,韧性就越差。但2#试样的韧性并没有因为硬度高而变差,反而明显高于硬度较低的3#和4#试样。这也证明了磁控溅射方法制备的薄膜材料具备特殊的组织结构,从而具有与三维块体材料不同的性能。

2.3.3 机制分析

上述测试表明,将 Al 加入 ZrN 中存在临界成分点,该成分点两侧的薄膜不仅硬度差异显著,而且韧性差异也显著。此外,韧性的变化规律与硬度相同,即 Al 固溶到 ZrN 时,硬度与韧性随 Al 含量的增加而增加;超过 Al 的固溶度后,硬度和韧性变差。由于 Al 与 ZrN 都是面心立方结构,故 Al 易固溶到 ZrN 中形成固溶体,超过 Al 在 ZrN 中的固溶度时, ZrAlN 相析出 AlN (体心立方结构),此过程伴随分解能与表面能的竞争。析出第二相时,母相与新相的界面尽量保持共格关系以降低表面能,新相(AlN)与母相(ZrN)晶格常数不同,因此保持共格会产生弹性应力,当弹性应力较大时,会破坏新相与母相的共格关系,形成复杂的相界面。而界面相的键合类型、聚集状态及形态显著影响强化效果。 ZrN 既具有高的硬度(陶瓷特性),又具有良好的导电性(金属特性)。这与它的键特性相关^[16]:过渡族金属氮化物的键既具有离子键特性,又具有金属键特性。而 AlN 是离子键,不具有金属键特性,因此向 ZrN 薄膜中加入 Al 时,伴随 Al 含量的增多,薄膜逐渐表现出强烈的离子键特性,其突变往往与 Al 在 ZrN 薄膜中是以固溶体形式存在,还是形成第二密切相关。如果是 Al 固溶到 ZrN 晶粒中,会保持 ZrN 晶粒的立方结构(B1),如果 Al 含量超过临界值后形成第二相,即转变成六方结构(B4),而薄膜键的特性也会随即发生突变。离子键特性会使得材料可动的滑移系减少,从而表现出很大的脆性。

3 结论

1) ZrAlN 薄膜的硬度与其中的 Al 含量密切相

关, $\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$ 薄膜的硬度高于 40 GPa, $\text{Zr}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{N}$ 薄膜的硬度降低到 17.1 GPa。对应薄膜的结构从立方 B1 结构转变为六方 B4 结构。

2) 采用压入法和小能量多冲法定量测定了 4 种 ZrAlN 薄膜的韧性, 得到相同的规律: Al 固溶时, ZrAlN 薄膜的硬度较高, 韧性较好; 超过固溶极限, 形成六方 AlN 时, ZrAlN 薄膜的硬度较低, 韧性较差。 $\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$ 的韧性是 $\text{Zr}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{N}$ 和 $\text{Zr}_{0.37}\text{Al}_{0.63}\text{N}$ 的 2~4 倍。

3) $\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$ 同时具备最高的硬度 (40 GPa) 和最好的韧性 ($K_{\text{IC}} = 3.17 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{-0.5}$), 具有优异的力学性能。

参考文献

- [1] 田颖萍, 范洪远, 成靖文. 氮氩流量比对磁控溅射 TiN 薄膜生长织构的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 19—21.
TIAN Ying-ping, FAN Hong-yuan, CHENG Jing-wen. Effect of N_2/Ar Flow Ratio on Orientation of TiN Thin Films[J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 19—21.
- [2] VEPREK S, ZHANG R F, SHENG S H. Superhard Nanocomposites; Origin of Hardness Enhancement, Properties and Applications[J]. Surface and Coating Technology, 2010, 204: 1898—1906.
- [3] CHENG K Y, BIELAWSKI M. Interfacial Fracture Toughness of Transition Metal Nitrides[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(5/6/7): 598—601.
- [4] VEPREK S, MARITZA G J, VEPREK H, et al. Different Approaches to Superhard Coatings and Nanocomposites[J]. Thin Solid Films, 2005, 476: 1—29.
- [5] 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.
- [6] ZHANG S, WANG H L, ONG S E. Hard Yet Tough Nanocomposite Coating—Present Status and Future Trends[J]. Plasma Process Polym, 2007(4): 219—228.
- [7] MUSIL J, JIROUT M. Toughness of Hard Nanostructured Ceramic Thin Films[J]. Surface and Coating Technology, 2007, 201: 5148—5152.
- [8] 胡鹏飞, 蒋百灵, 李洪涛. 碳掺杂对 CrN 镀层显微硬度与组织结构的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(2): 158—162.
HU Peng-fei, JIANG Bai-ling, LI Hong-tao. Hardness Enhancement of CrN Coatings by C-doping[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2012, 32(2): 158—162.
- [9] 王彦峰, 李争显, 华云峰, 等. C 掺杂方式对 TiAlSiN 膜层组织及性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 32—34.
WANG Yan-feng, LI Zheng-xian, HUA Yun-feng, et al. Influence of C Incorporation Modes on the TiAlSiN Coatings Microstructure and Properties[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 32—34.
- [10] ROGSTROM L, AHLGREN M. Phase Transformations in Nanocomposite ZrAlN Thin Films During Annealing[J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(13): 1716—1724.
- [11] LAMNI R, SANJINES R, WOJTAN M P. Microstructure and Nanohardness Properties of ZrAlN and ZrCrN Thin Films[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2005, A23(4): 593—597.
- [12] MAKINO Y, MORI M, MIYAKE S. Characterization of Zr-Al-N Films Synthesized by a Magnetron Sputtering Method[J]. Surface and Coating Technology, 2005, 193: 219—222.
- [13] METHROTRA P K, QUINTIO D J. Techniques for Evaluating Mechanical Properties of Hard Coatings[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1985, A3(6): 2401—2405.
- [14] THORNTON J A. Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coating[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1974, 11(4): 666—669.
- [15] KNOTEK O, LUGSCHEIDER E, LÖFFLER F, et al. Behaviour of CVD and PVD Coatings under Impact Load[J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 68/69: 253—258.
- [16] BENIA H M, GUERMZA, SCHMERBER G. Optical and Electrical Properties of Sputtered ZrN Compounds[J]. Catalysis Today, 2004, 89(3): 307—312.