

# 氮气流量对磁控溅射 ZrN 纳米涂层 结构及硬度的影响

黄若轩<sup>1</sup>, 孙鹏<sup>2</sup>, 朱芳萍<sup>2</sup>, 祁正兵<sup>2</sup>, 王周成<sup>2</sup>

(1. 厦门大学材料学院, 361005, 福建厦门; 2. 厦门大学化学化工学院, 361005, 福建厦门)

**摘要:** 利用磁控溅射方法, 通过改变氮气流量制备出 ZrN 纳米涂层, 研究了氮气流量对 ZrN 纳米涂层结构及硬度的影响, 并采用表面轮廓仪、X 射线衍射仪、扫描电镜及纳米压痕表征了 ZrN 纳米涂层的厚度、相结构、形貌及硬度. 实验结果表明, 随着氮气流量增加, 涂层厚度减小, 涂层择优取向由(111)变为(200), 对应的截面形貌由柱状结构变为非柱状结构; 传统的位错滑移机制不适用于 ZrN 纳米涂层的塑性变形, 其硬度随择优取向和晶粒尺寸的增大而增加.

**关键词:** 氮化锆; 纳米涂层; 磁控溅射; 取向性; 硬度

**中图分类号:** TG 174.444 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)01-0137-04

## Influences of Nitrogen Flow Percentage on Microstructure and Hardness of ZrN Nano-Coatings from Magnetron Sputtering

HUANG Ruoxuan<sup>1</sup>, SUN Peng<sup>2</sup>, ZHU Fangping<sup>2</sup>, QI Zhengbing<sup>2</sup>, WANG Zhoucheng<sup>2</sup>

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

**Abstract:** The influences of nitrogen flow percentage on microstructure and hardness of ZrN nano-coatings fabricated by DC magnetron sputtering were investigated. The thickness, phase structure, morphology of cross-section and hardness of ZrN nano-coatings were characterized with profilometer, X-ray diffraction, scanning electron microscope and nanoindentation. The results show that the nitrogen flow percentage significantly affects the thickness and phase structure of ZrN nano-coatings. With increasing nitrogen flow percentage, the coating thickness decreases and the phase structure evolves from the orientation (111) to (200), the cross-section morphology changes from columnar structure to non-columnar structure as well. For the ZrN nano-coating, the dislocation sliding is not the cause for plastic deformation, and the hardness increases with the increasing grain size and preferred orientation.

**Keywords:** ZrN; nano-coating; magnetron sputtering; orientation; hardness

近 20 年来, 表面涂层技术在切削刀具上的应用越来越广泛, 其中尤以 TiN 系列涂层的研究和应用最多. 近年来, ZrN 涂层因具有比 TiN 涂层更优异的力学性能、更高的热稳定性及化学稳定性, 受到了研究者越来越多的重视<sup>[1-4]</sup>.

硬度是硬质涂层的重要性能, 涂层的耐磨损以及结合强度等性能都和硬度有关. 影响涂层硬度的因素比较多, Ljungcrantz 等人<sup>[5]</sup>基于位错理论, 用 Schmid 因子解释了(111)取向的 TiN 涂层具有最高硬度的原因. 但是, 也有其他研究者通过实验提出

收稿日期: 2010-05-17. 作者简介: 黄若轩(1984—), 男, 硕士生; 王周成(联系人), 男, 教授. 基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2007BAE05B04).

网络出版时间: 2010-10-19

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61-1069.1.20101019.2058.007.html>

了一些不同的看法<sup>[6-7]</sup>. Ma 等人<sup>[8]</sup>提出,位错堆积机制可以适用的最小涂层晶粒尺寸为 100 nm,即当涂层晶粒达到纳米尺寸时,传统的位错理论便不再适用于解释涂层的塑性形变. Ovid'ko 及 Schiøtz 等人<sup>[9-10]</sup>指出,纳米涂层的塑性变形机理主要是晶粒的转动或者原子在晶界的移动. 涂层的择优取向及晶粒尺寸对涂层硬度的影响很复杂,有关 ZrN 涂层的择优取向、晶粒尺寸与硬度的关系以及纳米晶粒的致硬机理目前尚未见详细报道.

本文运用磁控溅射方法,通过改变氮气流量制备出 ZrN 涂层,研究了氮气流量变化对 ZrN 涂层厚度、物相结构和截面形貌的影响,以及择优取向、晶粒尺寸与硬度的关系,探索了纳米 ZrN 涂层的致硬机理.

## 1 实验

### 1.1 ZrN 涂层制备

采用直流反应磁控溅射技术制备 ZrN 纳米涂层. 选择 WC-Co 硬质合金和硅片为基体材料,沉积前将硬质合金基体进行机械抛光,再先后经丙酮、无水乙醇超声清洗各 5 min,烘干即可进行沉积. 溅射室本底真空度为 0.8 mPa,加热至 300 °C,采用霍尔离子源清洗基体 10 min. 溅射时,基体温度为 300 °C,氩气和氮气的总通气量控制在 1 cm<sup>3</sup>/s,溅射时间为 90 min. 工作压强固定为 0.5 Pa,以氮气流量与总通气量之比(简称氮气流量)作为溅射过程的变量,取值为 10%、15%、20%和 25%.

### 1.2 微观结构及机械性能表征

采用美国 VEECO 公司的 Dektak3 表面轮廓仪测试涂层厚度;用荷兰 Philips 公司的 Panalytical X'pert X 射线衍射仪(XRD)研究 ZrN 涂层的晶体结构,根据 Scherrer 公式,采用(111)衍射峰的位置及其半高宽计算晶粒尺寸<sup>[11]</sup>;用德国 LEO1530 场发射扫描电镜(FE-SEM)研究涂层的截面形貌;用瑞士 CSM 公司的纳米压痕仪测试涂层的硬度,每个试样测试 5 点,取其平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氮气流量对涂层厚度的影响

图 1 为 ZrN 涂层厚度随氮气流量的变化,可见随着氮气流量的增加,涂层厚度明显下降. 涂层厚度的变化与气体分子的平均自由程、靶材溅射速率等因素对沉积速率的影响有关. 本实验中工作压强固定,所以溅射粒子的平均自由程基本一致. 当氮气流

量增加时,由于 Zr 靶材表面的氮化,会出现“靶中毒”现象,使靶材的溅射速率降低. 另外,由于氮气流量的增加,等离子体中的氩气含量下降,而氩气相对于氮气具有较高的溅射系数,从而会影响溅射速率,使涂层的厚度下降.

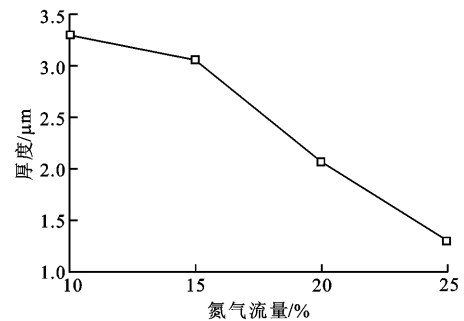


图 1 ZrN 涂层厚度随氮气流量的变化

### 2.2 涂层的取向及晶粒尺寸分析

图 2 为不同氮气流量下制得的 ZrN 涂层的 XRD 图谱,可以看到 ZrN 涂层均为面心立方结构. 当氮气流量分别为 10%、15%和 20%时,以(111)为择优取向,且随着氮分压的增加取向性增强. 当氮气流量为 25%时,以(200)为择优取向. 涂层择优取向的变化是由涂层沉积过程中的原子迁移能力和晶粒竞争生长等动力学过程决定的<sup>[12-13]</sup>. 当氮气流量较低时,涂层具有较高的沉积速率,原子在涂层表面的扩散时间较少,原子的扩散能力较低,此外,由于 ZrN(111)方向的扩散势垒低,扩散率也低,所以在氮气流量低时,(111)取向成为晶粒生长的最快方向. 当氮气流量增加到 25%时,涂层的沉积速率降低,因此使表面原子能够有充分的扩散时间迁移至表面能最低的位置,即沿(200)方向生长,涂层以(200)为择优取向.

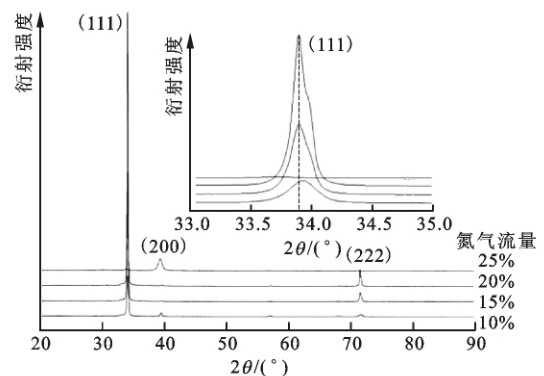


图 2 不同氮气流量下制得的 ZrN 涂层的 XRD 谱

图 3 为不同氮气流量下制得的 ZrN 涂层的硬度及晶粒尺寸,可见涂层的晶粒尺寸均小于 75 nm,

即涂层的晶粒是纳米量级. 晶粒尺寸随氮气流量的增加先增大, 当氮气流量超过 20% 后减小. 晶粒尺寸与硬度有相同的变化规律, 对此现象本文将在 2.4 节中进行分析.

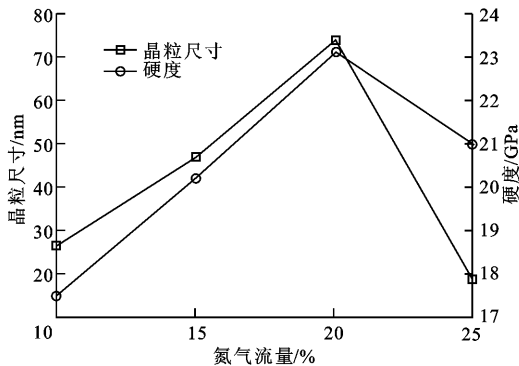


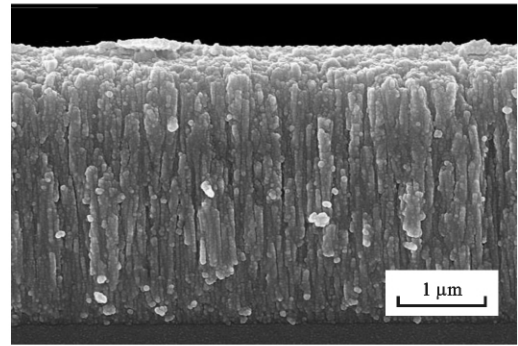
图 3 ZrN 涂层硬度和晶粒尺寸随氮气流量的变化

### 2.3 ZrN 涂层的截面形貌

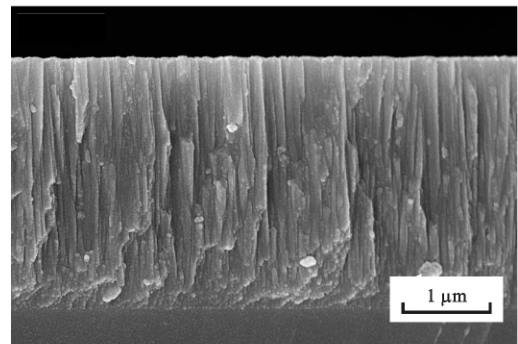
图 4 为不同氮气流量下制得的 ZrN 涂层的截面形貌, 可以看到随着氮气流量的增加, ZrN 涂层的截面结构发生了变化: 当氮气流量较低时为柱状结构; 当氮气流量达到 25% 时柱状结构消失. 这样的变化与涂层的取向性是一致的, 所以可以认为, 按 (111) 取向生长得到的 ZrN 涂层截面呈柱状结构, 按 (200) 取向生长得到的 ZrN 涂层截面呈非柱状结构. (111) 取向的涂层是由晶粒竞争生长产生的<sup>[12,14]</sup>, 当涂层的沉积速率较高、扩散能力较低时, 涂层垂直于表面生长的速率高于涂层沿平面生长的速率, 因此在涂层沉积过程中, 形成了垂直于表面的柱状结构. 对于 (200) 取向的涂层, 由于较大的内应力阻止了晶粒的外延生长, 所以在这种情况下不能由优先生长的晶粒产生柱状结构. 此外, 当氮气流量较高时, 表面原子的扩散能力增加, 涂层沿表面生长的速率增加, 所以形成了由等轴晶组成的非柱状结构<sup>[15]</sup>. 对涂层截面形貌的研究也进一步证明, 原子迁移和晶粒竞争生长方式的动力学机制是导致涂层取向转变的原因.

### 2.4 ZrN 涂层的致硬机理

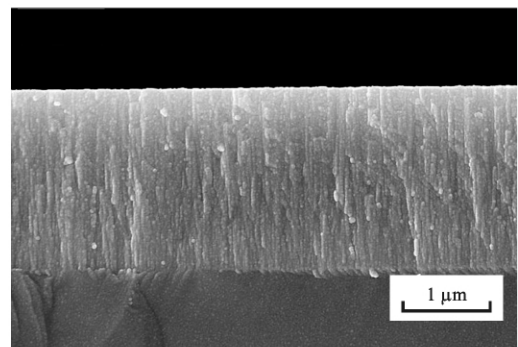
由图 3 可见, ZrN 涂层的硬度随氮气流量的增加先增大后减小, 与涂层的晶粒尺寸以及取向性有着相同的变化趋势, 因此涂层的取向性和晶粒尺寸都是影响涂层硬度的因素. 根据传统的 Hall-Petch 效应, 晶粒尺寸的减小可以提高材料抵抗塑性变形的能力, 增加材料的硬度及强度, 这与本实验的结果相反. 晶粒尺寸对材料的塑性变形有着重要的影响: 当晶粒尺寸大于 100 nm 时, 材料的塑性变形为位



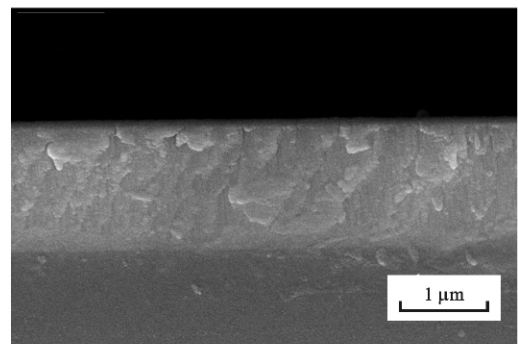
(a) 氮气流量为 10%



(b) 氮气流量为 15%



(c) 氮气流量为 20%



(d) 氮气流量为 25%

图 4 不同氮气流量下制得的 ZrN 涂层的截面 SEM 形貌

错的滑移;当晶粒尺寸小于 100 nm(即属于纳米晶粒)时,传统的位错滑移机制已经不再适用,塑性变形主要是晶粒的转动或是原子在晶界的滑动<sup>[9-10]</sup>. 对于 ZrN 纳米涂层,当氮气流量较低或高于 20%时晶粒尺寸较小,涂层的结晶度较低,晶界的体积分数增加使涂层更容易发生塑性形变,从而使硬度降低. 随着(111)取向性增强,晶界的一致性增加,因此相比无择优取向的多晶涂层,取向性强的涂层晶界的转动或滑动能力降低,导致涂层抵抗塑性变形的能力增强<sup>[16]</sup>,从而使硬度增加.

### 3 结 论

本文采用直流反应磁控溅射的方法在硬质合金和单晶硅表面制备 ZrN 纳米涂层,研究了氮气流量对涂层的厚度、物相结构、晶粒尺寸、截面形貌以及硬度的影响. 实验结果表明:随着氮气流量的增加,靶材表面会出现“靶中毒”现象,将减小涂层厚度;当氮气流量低于 20%时,涂层以(111)为择优取向,且随着氮气流量的增加取向性增强;当氮气流量为 25%时,涂层以(200)为择优取向.(111)取向的涂层截面为柱状结构,而(200)取向的涂层截面为非柱状结构. 传统的位错滑移机制不适用于 ZrN 纳米涂层的塑性变形,其硬度随择优取向和晶粒尺寸的增加而增大.

#### 参考文献:

- [1] PANJAN P, NAVINSEK B, ZABKAR A, et al. Structural analysis of Zr-N and Ti-N films prepared by reactive plasma beam deposition [J]. *Thin Solid Films*, 1993, 228: 233-237.
- [2] KELESOGLU E, MITTERER C, KAZMANLI M K, et al. Microstructure and properties of nitride and di-boride hard coatings deposited under intense mild-energy ion bombardment [J]. *Surf Coat Technol*, 1999, 133: 116-119.
- [3] CHOU Wenjun, YU Geping, HUANG Jiahong. Bias effect of ion-plated zirconium nitride film on Si(100) [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 405: 162-169.
- [4] BUDKE E, KREMPEL-HESE J, MAIDHOF H, et al. Decorative hard coatings with improved corrosion resistance [J]. *Surf Coat Technol*, 1999, 112: 108-113.
- [5] LJUNGRANTZ H, ODEN M, HULTMAN L, et al. Nanoindentation studies of single-crystal (001)-, (011)-, and (111)-oriented TiN layers on MgO [J]. *J Appl Phys*, 1996, 80 (12): 6725-6733.
- [6] HUANG Jiahong, LAU Kiangwee, YU Geping. Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of nanocrystalline TiN thin films produced by unbalanced magnetron sputtering [J]. *Surf Coat Technol*, 2005, 191: 17-24.
- [7] HUANG Jiahong, HO Chihsin, YU Geping. Effect of nitrogen flow rate on the structure and mechanical properties of ZrN thin films on Si (100) and stainless steel substrates [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 102(1): 31-38.
- [8] MA Chenghsin, HUANG Jiahong, CHEN Haydn. Nanohardness of nanocrystalline TiN thin films [J]. *Surf Coat Technol*, 2006, 200: 3868-3975.
- [9] OVID'KO I A. Deformation of nanostructures [J]. *Science*, 2002, 295(5564): 2386-2386.
- [10] SCHIØTZ J, JACOBSEN K W. A maximum in the strength of nanocrystalline copper [J]. *Science*, 2003, 301(5638): 1357-1359.
- [11] 王书运. 纳米颗粒的测量与表征[J]. *微纳电子技术*, 2005(1): 37-41.  
WANG Shuyun. Measurement and characterization of nanoparticle [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2005(1): 37-41.
- [12] PETROV I, BARNA P B, HULTMAN L, et al. Microstructural evolution during film growth [J]. *J Vac Sci Technol: A*, 2003, 21(5): S117-S128.
- [13] PATSALAS P, LOGOTHETIDIS S. In-situ monitoring of the electronic properties and growth evolution of TiN films [J]. *Surf Coat Technol*, 2004, 180/181: 421-424.
- [14] HULTMAN L, SUNDGREN J E, GREENE J E, et al. High-flux low-energy (20 eV) N ion irradiation during TiN deposition by reactive magnetron sputtering: effects on microstructure and preferred orientation [J]. *J Appl Phys*, 1995, 78(9): 5395-5403.
- [15] ABADIAS G, TSE Y Y, GUÉRIN P H. Interdependence between stress, preferred orientation and surface morphology of nanocrystalline TiN thin films deposited by dual ion beam sputtering [J]. *J Appl Phys*, 2006, 99(11): 113519. 1-113519. 12.
- [16] TUNG Hsiao ming, HUANG Jiahong, TSAI Dingguy, et al. Hardness and residual stress in nanocrystalline ZrN films: effect of bias voltage and heat treatment [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 500(1/2): 104-108.

(编辑 葛赵青 赵大良)