

# 多元离子束增强沉积在新型薄膜材料上的应用\*

张 涛 张通和 张荟星 马本坤

(北京师范大学低能核物理所, 国家教委射线束材料工程开放实验室 北京 100875)

李国卿 宫泽祥

(大连理工大学三束实验室 大连 116023)

**摘 要** 采用  $N^+ + Cr^+$  多元离子束增强沉积合成 (TiCr)N 膜层, 对膜层进行了 AES、TEM 和 XRD 分析. 测试了膜基体系的力学性能和电化学性能. 与普通物理气相沉积相比, 多元离子束增强沉积显示了开发新型薄膜材料的较强潜力.

**关键词** 离子束 薄膜 (TiCr)N

**分类号** TG174.44

## 1 引 言

载能离子束用于薄膜的增强沉积过程, 形成了离子束增强沉积薄膜技术 (IBED). 这一技术有望在室温下获得良好的膜基结合, 从而扩大薄膜技术的应用范围. 由于离子束具有剂量、能量可以精确控制的特点, 以及相关设备和技术不断发展完善, 因此人们认识到, 可以采用多元离子束 (包括成膜粒子) 对沉积过程中的膜基界面及膜层进行调控. 随着研究工作不断进展, 一种新的薄膜沉积技术——多元离子束增强沉积技术, 正在逐步发展成熟. 这一新技术除了具有在室温沉积温度下获得良好膜基结合的特点外, 它还能方便地控制膜层成分, 而且能消除膜层元素的微观偏析状态, 因而它又是新材料研究开发的有力手段.

基于上述发展趋势, 采用  $N^+ + Cr^+$  离子束增强沉积 TiN 类硬质膜, 研究多元离子束对膜层特性的影响及注入元素在膜层中的存在形态.

## 2 实验方法

离子束增强沉积过程是在多功能离子注入机上进行. 气体离子源发射 Ar 离子, 轰击

Ti 靶, 在基底上沉积 Ti, 同时气-固离子源发射  $N^+$  或  $N^+ + Cr^+$  离子束, 增强了沉积过程. Ti 靶纯度为 99.8%. 根据对离子束和 Ti 原子沉积分别测量的结果, 沉积过程在粒子到达比是  $N^+ : Cr^+ : Ti = 1.5 : 0.5 : 11$ . 气-固源加速电压选定为 40 kV. 离子束增强沉积的膜层沉积速率 10~11 nm/min. 基本真空  $2.5 \times 10^{-3}$  Pa, 在气-固源发射  $N^+$  工作状态下, 工作室真空  $5 \times 10^{-2}$  Pa. 基片采用 M2 钢和 304L 钢, 膜层厚度 800 nm 左右. 为了用 AES 方法分析膜-基过渡层, 单独沉积了 200~300 nm 的膜层.

实验中, AES 分析在 SIA100 表面分析系统上进行, XRD 分析在 D/MAX-3AX 射线衍射仪上进行, TEM 在 H-800 电镜上进行, 电化学测试在 M342 电化学测量系统上进行. 实验条件: 参比电极采用饱和甘汞电极, 电解液为 0.5M  $H_2SO_4$  蒸馏水溶液, 温度 30℃.

## 3 结果及讨论

### 3.1 膜层晶体结构和成分

透射电镜观察结果表明,  $N^+$  和  $N^+ + Cr^+$  离子束增强沉积的膜层晶粒尺寸约为 50~80

\* 北京市自然科学基金资助课题, 课题编号 1962001.

nm, 见图 1. 这一晶粒尺寸远大于同样温度条件下的 PVD TiN 膜晶粒尺寸 (5~10 nm)<sup>[1,2]</sup>. 这表明, 载能粒子与沉积膜层的动态作用能促使膜层晶粒长大, 这是离子束向膜层能量输入促进形核长大的结果. Kant R A<sup>[3]</sup>也观察到了这一现象, 所不同的是他们仅

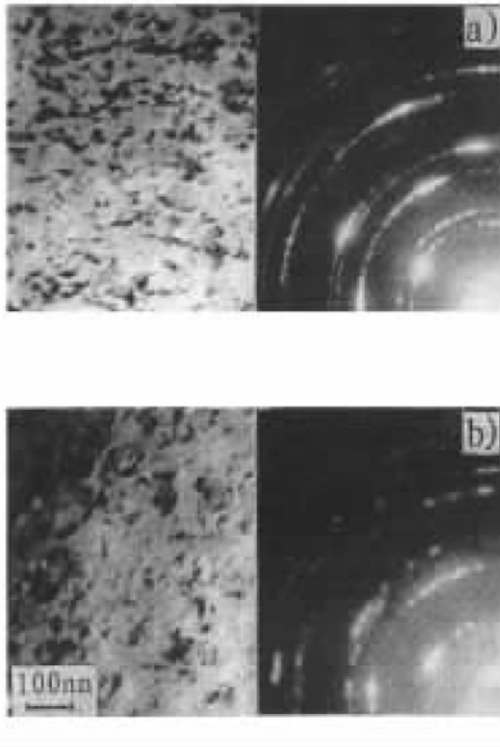


图 1 膜层的 TEM 分析结果  
a) N<sup>+</sup>增强沉积 TiN 膜  
b) N<sup>+</sup>+Cr<sup>+</sup>增强沉积 TiN 膜

用 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 离子作为增强沉积离子束. 膜层透射电镜观察及随后的 XRD 分析证实膜层是 TiN 多晶. 根据 XRD 测定的晶体晶格常数: N<sup>+</sup>增强沉积膜层是 0.420 nm, N<sup>+</sup>+Cr<sup>+</sup>增强沉积膜层是 0.422 nm. 在 N<sup>+</sup>+Cr<sup>+</sup>增强沉积膜层中未发现晶体 Cr 和 CrN. 根据 Harris 择优取向系数公式

$$T(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} = \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \quad (1)$$

式中,  $I$  是膜中 TiN 相的衍射强度,  $I_0$  是标准粉末 TiN 的衍射强度. 得到 N<sup>+</sup>增强沉积膜层的  $T(111)=1.6$ , N<sup>+</sup>+Cr<sup>+</sup>增强沉积膜层的  $T(111)=1.4$ , 即两种膜层均是 (111) 择优取向. 这是 TiN 的原子密排面.

图 2 是膜层成分-深度分布的 AES 分析结果. 两种膜层 Ti 的 2P<sub>3/2</sub> 结合能是 456.9 eV, 对应于 TiN 或 TiO. 膜层中均含 C 和 O, 半定量分析 C 和 O 的浓度均在 10 at% 左右. N1s、O1s、C1s 的结合能分别是 398.0 eV、531.6 eV 和 282.0 eV. N<sup>+</sup>+Cr<sup>+</sup>增强沉积的膜层, Cr 的 2P<sub>3/2</sub> 结合能是 575.8 eV, 对应于 CrN. Cr 含量的半定量分析结果为 2 at% 左右, 这一结果与膜层沉积过程中粒子到达比相符合. 从上述 XRD、XPS 分析结果可见, N<sup>+</sup>+Cr<sup>+</sup>离子束增强沉积的膜层是 TiN 和 CrN 的固溶体, 其中 CrN 的含量约 4 at%. C 和 O 的晶体位置不详, 但根据文献[4], C 和 O 可能取代部分 N, 而处于 TiN 晶体结构中 N 的位置上. 在 N<sup>+</sup>+Cr<sup>+</sup>离子束增强沉积过

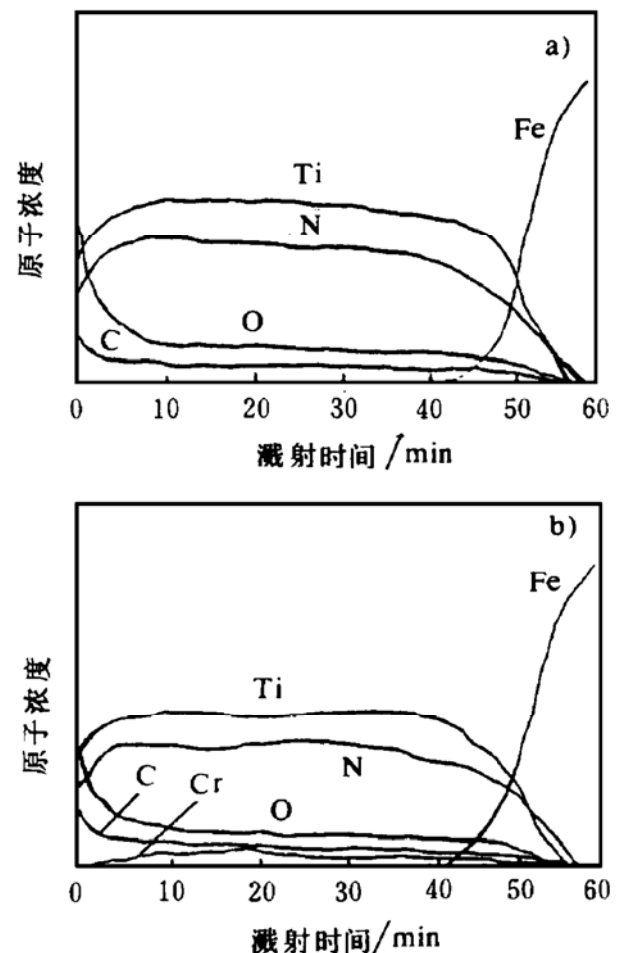


图 2 膜层成分-浓度分布 Auger 分析结果.  
a) N<sup>+</sup>增强沉积 TiN 膜, 粒子到达比 N<sup>+</sup>: Ti=1.5: 11;  
b) N<sup>+</sup>+Cr<sup>+</sup>增强沉积 TiN 膜, 粒子到达比 N<sup>+</sup>: Cr<sup>+</sup>: Ti= 1.5: 0.5: 11.

程中,Cr 以  $\text{Cr}^+$  离子形式而不是以 Cr 原子团进入膜层,且  $\text{Cr}^+$  具有比溅射粒子高得多的能量.这些都利于 Cr 在膜层中以原子尺寸级别的均匀分布,从而形成 TiN-CrN 固溶体.而在室温含氮气氛中 Ti、Cr 共溅射沉积条件下,则不能形成 TiN+CrN 固溶结构,形成的只是 TiN 与 CrN 嵌合结构<sup>[2]</sup>.这表明,离子束技术在新材料微观结构合成和研究方面,比材料制备传统手段有更大的优势.

### 3.2 膜层性能

以 304L 为基体的膜层试样的阳极极化

曲线见图 3,电化学特性参数见附表.  $\text{N}^+$  +  $\text{Cr}^+$  离子束增强沉积膜层(304L 基体)的腐蚀电流是  $\text{N}^+$  离子束增强沉积膜层(304L 基)腐蚀电流的 1/25,即前者有更好的耐蚀性能.两种膜层的 Knoop 硬度测试结果差别不大, $\text{N}^+$  离子束增强沉积膜层(M2 基体)Knoop 硬度是  $1\,510\sim 1\,620\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ ,  $\text{N}^+$  +  $\text{Cr}^+$  离子束增强沉积膜层(M2 基体)Knoop 硬度是  $1\,480\sim 1\,540\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ .这些硬度值均比高温条件下制备氮化钛膜硬度值小.这可能与低温下制备氮化钛的膜孔隙率大而离子束又不能充分降低膜孔隙率有关.

表 膜层阳极极化过程参数

试 样	自腐蚀电位 (mV)	自腐蚀电流 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	极化电阻 ( $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ )
$\text{N}^+$ 增强沉积膜/304L	-141.4	1.01	21.59
$\text{N}^+$ + $\text{Cr}^+$ 增强沉积膜/304L	304.8	0.04	543.4

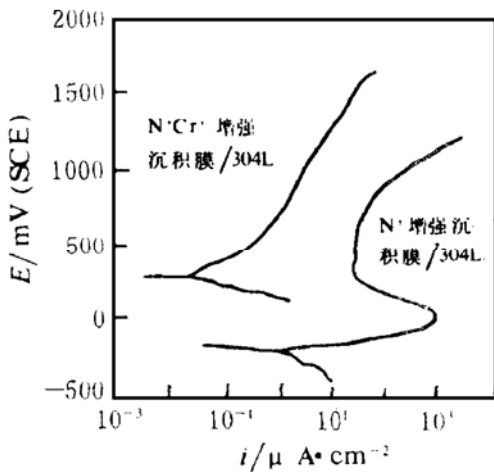


图 3 试样的阳极极化曲线. 电解液为 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  蒸馏水溶液

## 4 结 论

室温下, $\text{N}^+$  +  $\text{Cr}^+$  离子束增强沉积 TiN 可获得 TiN-CrN 固溶体膜,膜层晶粒尺寸  $50\sim 80\text{ nm}$ ,离子束有促使膜层晶粒长大的作

用.与  $\text{N}^+$  离子束增强沉积相比, $\text{N}^+$  +  $\text{Cr}^+$  离子束增强沉积的膜层试样有较好的电化学性能.两种膜层硬度值均比高温下制备氮化钛膜的硬度值小.膜层成份分析与沉积过程中粒子到达比符合较好,表明多元离子束增强沉积能够用来方便地控制膜层成份.

## 参 考 文 献

- 1 Sundgren J E, Hentzell H T G. Current Status of Vapour Deposition of Hard Film. J Vac Sci Technol, Sep 1986, A4:2259~2270
- 2 Ch Wirz, Blatter A. Properties of Films Prepared by Thermal Coevaporation of Cr and Ti in Nitrogen. Thin Solid Films, 1992,214:63~67
- 3 Kant R A. Ion Beam Modification of TiN Films during Vapour Deposition. Materials Science & Engineering, 1987,90:357~365
- 4 Savvides N, Window B J. Binary and Ternary Nitride and Carbide, Appl Phys, 1988,64:225

# Applications of Multicomponent Ion Beam Enhanced Deposition in New Film Material

ZHANG Tao ZHANG Tonghe ZHANG Huixing MA Benkun  
(*Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University,  
Radiation Beam & Materials Engineering Laboratory of State Education  
Committee of China, Beijing 100875*)

LI Guoqing GONG Zexiang  
(*Three Beam Laboratory, Dalian University of Technology, Dalian 116023*)

**Abstract** Multicomponent ion beam enhanced deposition was used to synthesize (TiCr)N films. The films were characterized by AES, TEM and XRD methods. The electrochemical property and mechanics property of the films were measured. The experimental results show that the multicomponent ion beam enhanced deposition has stronger potential of new material development than physical vapour deposition.

**Key Words** ion beam film (TiCr)N

---

(上接第157页)

micro-beam obtained by using X-ray focusing lens and its application in  $\mu$  is given.

**Key Words** X-rays microbeam X-ray fluorescence analysis X-ray lens monolithic X-ray lens