

文章编号: 1000-324X(2003)02-0495-05

直接氮化法制备纳米晶 TiN 薄膜

姜洪波, 高 濂, 李景国

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 首先采用溶胶-凝胶法在 Al_2O_3 基体上制备了 TiO_2 纳米晶薄膜, 然后在管式气氛炉中, 用氨气作为还原剂, 直接氮化制备 TiO_2 纳米晶薄膜; 从而成功地在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷基片上制备了纳米晶 TiN 薄膜. 利用 XRD、XPS、FE-SEM 等分析技术, 研究了制备的纳米晶 TiN 薄膜的相组成及形貌. 结果表明最佳工艺条件为: 氮化温度为 700°C , 氮化时间为 1h.

关键词: 直接氮化法; 纳米晶 TiN 薄膜; TiO_2 薄膜

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

1 引言

氮化钛是一种新型材料, 具有硬度高(显微硬度为 21GPa)、熔点高(2950°C)、化学稳定性好的特点, 而且具有金黄色金属光泽, 是一种受人欢迎的代金装饰材料. 由于其良好的耐磨性能, 在机械切削加工工业中, 已广泛采用化学气相沉积法(CVD法)在切削刀具上沉积氮化钛涂层, 提高刀具的耐磨性能, 延长切削刀具的使用寿命.

制备氮化钛薄膜的常规方法是气相法, 如化学气相沉积法^[1]. 近年来, 人们发明了许多新颖的制备方法, 如过滤真空电弧沉积法^[2,3], 利用金属有机化合物为原料在低温下气相沉积氮化钛薄膜的研究也日渐增多^[4], 但是有关纳米晶氮化钛薄膜制备的报道并不多, 见到的研究报道主要有: Wen 等人^[5]分别在高速钢和不锈钢基体上, 用空心阴极放电离子喷涂法(hollow cathode discharge ion plating)制备了纳米晶 TiN 多层薄膜, 单层薄膜的厚度分别为 400、80、40、20、10nm 晶, 随着单层薄膜晶粒粒径的减小, 薄膜的硬度增加. Inoue 等人^[6]用等离子体-合金反应法与喷涂沉积法相结合的方法制备了由纳米 TiN 颗粒组成的薄膜材料, 纳米 TiN 颗粒的粒径只有 8nm, 沉积速率为 $3.0 \times 10^{-3} \text{mm}^3/\text{s}$. Bae 等人^[7]以 $\text{Ti}[\text{Me}_2\text{N}]_4$ 和 NH_3 为原料, 在 633K 和 665Pa 下, 在单晶硅基体上制备了纳米 TiN 薄膜, 薄膜的碳和氧含量均较低, 粒径只有 10nm 左右.

上述制备纳米晶 TiN 薄膜的方法均需要大型、昂贵的设备. 本文研究了一种制备纳米晶 TiN 薄膜的简单方法. 首先利用溶胶-凝胶法在 Al_2O_3 基体上制备 TiO_2 纳米晶薄膜, 然后在氨气气氛下, 直接氮化制备纳米晶 TiN 薄膜, 制备方法简单易行, 具有极大的、潜在的应用前景.

收稿日期: 2002-01-11, 收到修改稿日期: 2002-03-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064506)

作者简介: 姜洪波(1977-), 男, 硕士. 通讯联系人: 高 濂, E-mail: liangaoc@onlie.sh.cn(L.Gao)

2 实验

2.1 样品的制备

实验中采用钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$, 分析纯) 为起始原料, 准确量取一定量的钛酸丁酯溶于无水乙醇中, 配制成 5vol% 的溶液, 加入乙酰丙酮 (AcAc) 作为抑制剂, 延缓钛酸丁酯的强烈水解. 然后在强烈搅拌下, 滴加硝酸和去离子水的混合溶液到钛酸丁酯-无水乙醇溶液中, 得到稳定的 TiO_2 溶胶, 上述物质的量之比为 $\text{Ti}(\text{OBU})_4:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{AcAc}=1:20:2:0.2:0.5$. 以洁净的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷基片作为基体, 采用旋转涂片法制备 TiO_2 薄膜, 速度为 3200 r/min, 重复上述操作几次, 可以得到不同厚度要求的薄膜, 湿膜在 80°C 干燥 10min. 将相应的基片放入石英坩锅中, 装入管式气氛炉, 通入氨气, 氨气流量为 $0.5\sim 1.0\text{L}/\text{min}$, 升温至 $550\sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5\sim 7^\circ\text{C}/\text{min}$, 在此温度下, 保温 1~3h, 然后, 在流动氨气下, 自然冷却至室温, 得到相应的纳米晶氮化钛薄膜.

2.2 表征技术

制备的纳米晶氮化钛薄膜用日本电子产 JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察其形貌, 采用日本 JEOL 公司的 JEM-200CX 型高分辨透射电子显微镜分析了薄膜的表面形貌和结构, 用电子衍射仪鉴定了微区的相结构. 仪器的加速电压为 200kV. 用 VG-Microlab II 型电子能谱仪 (XPS) 对薄膜进行了 XPS 研究 ($\text{MgK}\alpha$ 射线, 测试的真空度 $2\times 10^{-9}\text{Pa}$, 功率 300W, C_{1s} 为内标, $E_b=284.60\text{eV}$). 在 D/max-2550V 型 X 射线多晶衍射仪 (XRD) 上对薄膜样品进行 XRD 分析.

3 结果和讨论

3.1 XRD 研究

用 XRD 研究了在不同氮化条件下制备的纳米晶氮化钛薄膜的相组成. 结果表明: 在 550°C 时处理 3h 后, 没有发现明显的 TiN 峰, 说明在 550°C 温度下, 不能将 TiO_2 薄膜氮化成 TiN 薄膜. 图 1 表示了 600 和 700°C 下, 不同氮化时间时, 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷基片制备的 TiN 薄膜的 XRD 谱图. 从图可以看到, 由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷基片背底的影响, TiN 衍射峰的

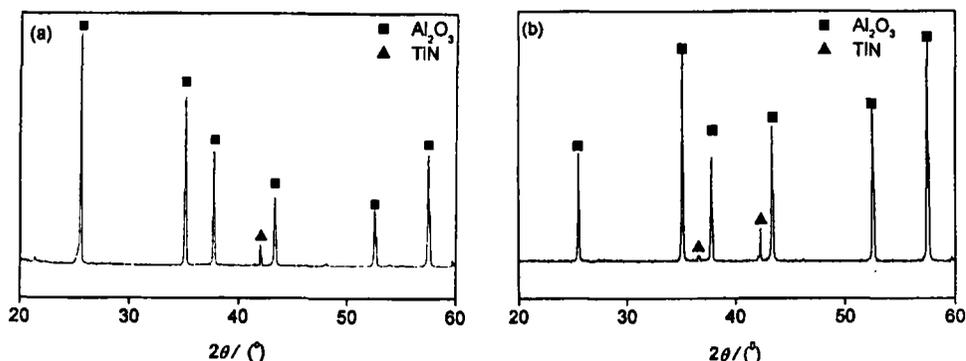


图 1 不同氮化条件下制备的纳米晶 TiN 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of nanocrystalline TiN films prepared at different nitridation temperatures

(a) 600°C for 3h; (b) 700°C for 1h

强度均较弱. 由图 1(a) 可以看出, 在 600°C 氮化 3h 后, 在 42.3° 处出现了 TiN 的主峰, 表示已经有部分 TiO₂ 氮化为氮化钛. 但仅有这一个衍射峰出现, 并且由于 TiO₂ 在 25.3° 主衍射峰与 α -Al₂O₃ 的衍射峰非常接近, 很难判断 TiO₂ 是否氮化完全. 进一步升高氮化温度, 在 700°C 氮化处理 1h 后, 其 XRD 图如图 1(b) 所示, 从图中可以看出在 25.3° 左右的衍射峰的强度明显降低, 并且在 36.6° 和 42.3° 都出现了 TiN 的衍射峰, 而且峰的强度相对于图 1(a) 也有所增强, 表明在 600°C 氮化 3h, 氮化反应并不完全, 在 700°C 进行氮化反应, 氧化钛转变为 TiN 的反应进行得更加完全.

3.2 XPS 的研究

用 X 光电子能谱对经过 700°C 氮化处理 1h 后的薄膜进行表面成分分析, 并对其 Ti_{2p} 峰谱进行了窄谱扫描 (图 2), 其中 Ti_{2p_{3/2}} 电子结合能为 455.2eV, 同标准图谱中 TiN 的结合能比较吻合, 基本上没有发现氧化钛的存在, 这表明在 700°C 氮化处理 1h 后的薄膜基本上已经全部转变为 TiN. 同时由于薄膜表面易与氧结合, 形成表面吸附氧. 由于氧的影响, 使得 Ti_{2p_{3/2}} 的结合能偏向高结合能方向.

3.3 FE-SEM 和 TEM 研究

图 3 为在不同氮化条件下制备的纳米晶 TiN 薄膜的 FE-SEM 图像. 从图中可以看到: 在 600°C 氮化 3h 得到的薄膜的形貌如图 3(a) 所示, 制备的薄膜表面光洁, 但仅有少量的

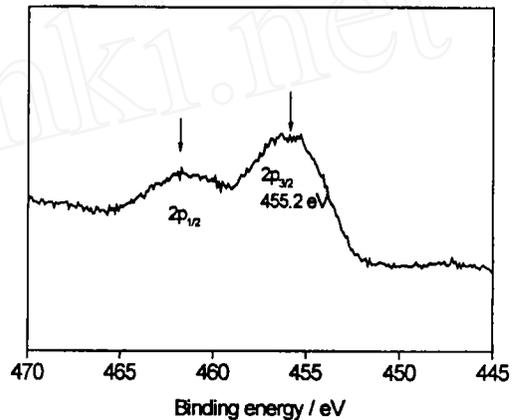


图 2 TiN 薄膜表面的 Ti_{2p} 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of Ti_{2p} of TiN thin films

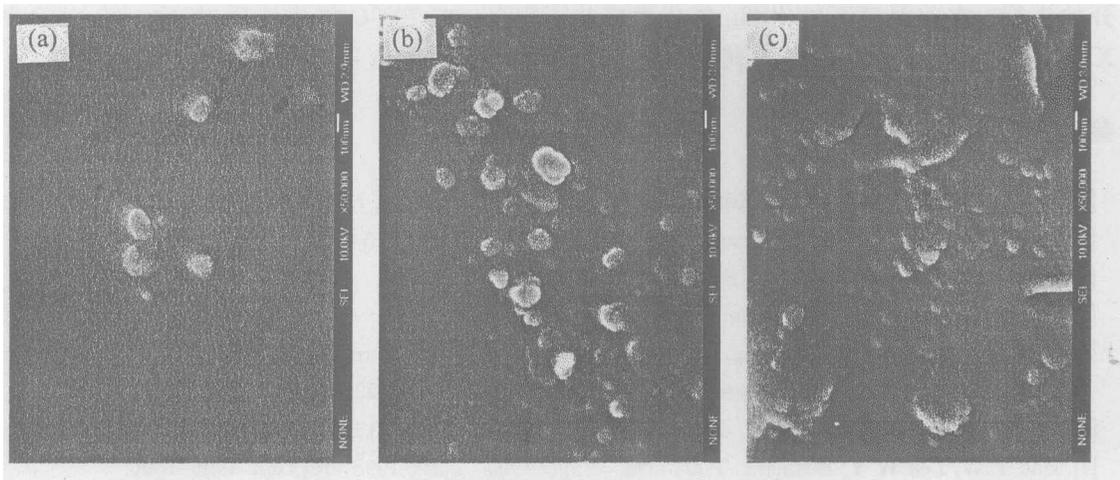


图 3 不同热处理温度样品的 FE-SEM 照片

Fig. 3 FE-SEM images of samples prepared at different nitridation temperatures

(a) 600 °C for 3h; (b) 700 °C for 1h; (c) 700 °C for 3h

TiN 晶粒出现, 说明氮化反应进行得不充分, 并且在此条件下氮化钛结晶也不好. 图 3(b) 为在 700°C 氮化处理 1h 后得到的纳米晶 TiN 薄膜的 FE-SEM 图像, 从中可以看出, 结晶更加明显, 晶粒长大明显. 图 3(c) 为 700°C 氮化处理 3h 后的 FE-SEM 图像, 可以看出, 晶粒异常长大, 出现了明显的团聚现象, 证明处理时间过长. 研究结果表明: 制备过程中氮化温

度对氮化反应的影响最大,氮化温度越高、氮化时间越长,氮化反应进行得越完全,同时TiN颗粒粒径也越大.

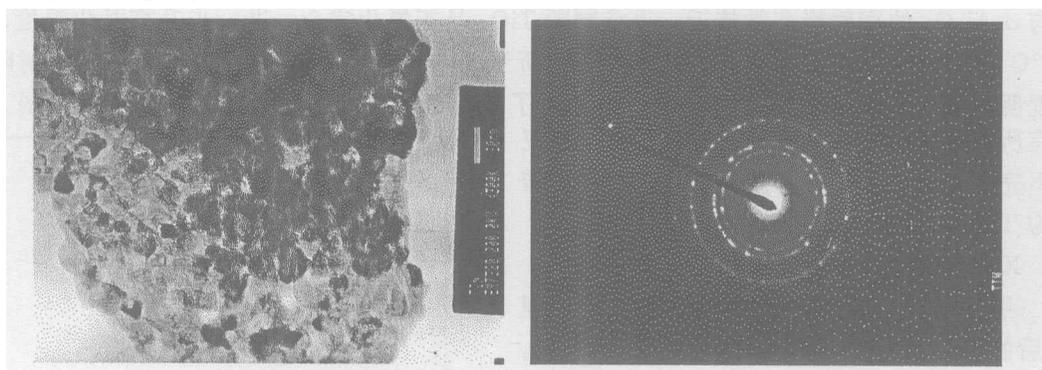


图 4 700°C 热处理后的 TiN 薄膜的 TEM 照片及电子衍射图

Fig. 4 TEM photograph and electron diffraction pattern of TiN thin films annealed at 700°C

图 4 为 700°C 氮化处理 1h 后得到的纳米晶 TiN 薄膜的 TEM 和电子衍射图. 由图可以看出小的 TiN 纳米晶为 20nm 左右, 颗粒粒径比较均匀. 同时对薄膜样品进行电子衍射测定, 可以看出薄膜呈现明显的晶态而不是非晶态, 具有明显的衍射环, 对应于立方 TiN 晶.

4 结论

首先采用溶胶-凝胶法在 α -Al₂O₃ 陶瓷基片上制备 TiO₂ 薄膜, 再采用直接氮化法氮化 TiO₂ 薄膜, 制备纳米晶 TiN 薄膜的工艺路线切实、可行. 实验结果表明氮化反应在 600°C 开始进行, 在此温度下氮化 3h, 氮化反应并不完全. 在 700°C 氮化处理 1h 后, 经 XRD 和 XPS 研究表明: TiO₂ 已基本转变为 TiN, 并且在此条件下制备的 TiN 薄膜的质量最好.

参考文献

- [1] Sugiyama K. *Fine ceramics*, Edited by: Saito S. Elsevier ohmsha, New York and Tokyo, 1988. 62-71.
- [2] Irie M, Ohara H, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 1998, **54**: 317-320.
- [3] Konyashin I, et al. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**: 6029-6038.
- [4] Berry A, et al. *Thin Solid Film*, 1998, **323**: 10-17.
- [5] Wen L S, Gong J, Yu B H, et al. *Nanocomposite multilayer titanium nitride films*, *C-MRS Int. Symp. Proc., Meeting Date 1990, Edited by: Huang, Liji. 1991, 4*: 219-222.
- [6] Inoue A, Kim B G, Nosaki K, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1992, **11(12)**: 865-867.
- [7] Bae Y W, Lee W Y, Besmann T M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66(15)**: 1895-1896.

Preparation of Nanocrystalline TiN Film by Direct Nitridation of TiO₂ Film

JIANG Hong-Bo, GAO Lian, LI Jing-Guo

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050, China)

Abstract: At first, nanocrystalline TiO₂ films were prepared by a sol-gel method on Al₂O₃ substrates. Then, nanocrystalline TiN films were successfully obtained by direct nitridation of the nano TiO₂ films using NH₃ as the reductant agent in a tube furnace. XRD, XPS and FE-SEM were used to study phase compositions and morphologies of the nanocrystalline TiN films. The results indicate that the best condition for preparing nanocrystalline TiN films by direct nitridation of TiO₂ films is nitridation temperature about 700°C and nitridation duration of about 1h.

Key words direct nitridation ; nanocrystalline TiN film ; TiO₂ film