

# 脉冲偏压对电弧离子镀 Ti/TiN 纳米多层薄膜 显微硬度的影响\*

赵彦辉<sup>1)</sup> 林国强<sup>1,2)</sup> 李晓娜<sup>1,2)</sup> 董闯<sup>1)</sup> 闻立时<sup>1,3)</sup>

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024

2) 大连理工大学物理系, 大连 116024

3) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

**摘要** 采用脉冲偏压电弧离子镀方法在高速钢基体上沉积 Ti/TiN 纳米多层薄膜, 采用正交实验法设计脉冲偏压电参数, 考察脉冲偏压对 Ti/TiN 纳米多层薄膜显微硬度的影响. 结果表明, 在所有偏压参数 (脉冲偏压幅值、占空比和频率) 和几何参数 (调制周期和周期比) 中, 脉冲偏压幅值是影响显微硬度的最主要因素; 当沉积工艺中脉冲偏压幅值为 900 V、占空比为 50% 及频率为 30 kHz 时, 薄膜硬度可高达 34.1 GPa, 此时多层膜调制周期为 84 nm, TiN 和 Ti 单元层厚度分别为 71 和 13 nm; 由于薄膜中的单层厚度较厚, 纳米尺寸的强化效应并未充分体现于薄膜硬度的贡献中, 硬度的提高主要与脉冲偏压工艺, 尤其是脉冲偏压幅值对薄膜组织的改善有关.

**关键词** 脉冲偏压, 电弧离子镀, Ti/TiN 纳米多层薄膜, 显微硬度

中图法分类号 TB383

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)10-1106-05

## EFFECT OF PULSED BIAS ON MICROHARDNESS OF Ti/TiN MULTILAYER FILMS DEPOSITED BY ARC ION PLATING

ZHAO Yanhui<sup>1)</sup>, LIN Guoqiang<sup>1,2)</sup>, LI Xiaona<sup>1,2)</sup>, DONG Chuang<sup>1)</sup>, WEN Lishi<sup>1,3)</sup>

1) State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024

2) Department of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024

3) Institute of Metals Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LIN Guoqiang, professor, Tel: (0411)84708380-8301, E-mail: gqin@dlut.edu.cn

Supported by National High Technical Research and Development of Programme of China

(No.2002AA302507)

Manuscript received 2005-03-18, in revised form 2005-06-04

**ABSTRACT** Ti/TiN nano-multilayer films were deposited on high-speed-steel (HSS) substrates using arc ion plating, and orthogonal experiments were used to analyze the effects of the electrical parameters of pulsed bias on microhardness of Ti/TiN multilayer films. The results show that in all the pulsed bias related parameters (pulsed bias magnitude, duty ratio and frequency) and the geometry parameters (modulation period and period ratio), pulsed bias magnitude is the major factor affecting microhardness of the multilayer films. The maximum microhardness of 34.1 GPa was obtained with pulsed bias magnitude 900 V, duty ratio 50% and frequency 30 kHz, and the responding modulation period is 84 nm, the single layer thicknesses of TiN and Ti are 71 and 13 nm, respectively. Due to the large single layer thickness, the nano-scale strengthening effect is not obviously manifested. The increase of the microhardness correlates mainly with refinement of microstructure resulted from the pulsed bias parameters especially the pulsed bias magnitude.

**KEY WORDS** pulsed bias, arc ion plating, Ti/TiN nano-multilayer film, microhardness

薄膜制备的近期研究表明, 优异的性能可以通过设计

多层薄膜来实现<sup>[1-3]</sup>, 其中高、低剪切模量材料交替沉积的多层薄膜显示了很强的优势. Holmberg 等<sup>[4]</sup>曾定性指出采用高模量和低模量相互交替的多层表面体系可能会进一步改善表面的力学性能. 研究表明<sup>[5]</sup>, 通过沉积一个较软的层 (如纯金属) 和一个较硬的层 (如氮化物) 交

\* 国家高技术研究发展计划资助项目 2002AA302507

收到初稿日期: 2005-03-18, 收到修改稿日期: 2005-06-04

作者简介: 赵彦辉, 男, 1973 年生, 博士生

替的多层薄膜结构, 与单层薄膜相比可大大提高其断裂韧性. 因为在软硬交替多层体系中, 软层 (低切变模量) 将起到剪切带的作用, 使得硬层 (高切变模量) 与硬层之间可以在保持低应力水平的情况下产生一定的“相对滑动”. 而 Ti/TiN 多层薄膜作为其中一种, 由于其所用的材料简单而且容易制备, 近年来得到了普遍的关注.

对于传统的电弧离子镀技术, 由于具有明显的离化率优势 (70%—80%), 已经成为 TiN 类硬质薄膜制备不可替代的沉积工艺 [6], 但由于存在大颗粒污染、沉积速率过快和界面区域混杂等原因, 与磁控溅射镀膜等常用工艺相比, 一般认为很难制得高质量的纳米多层薄膜.

1991 年, Olbrich 等 [7] 把直流偏压改成脉冲形式, 产生了脉冲偏压电弧离子镀 (pulsed bias arc ion plating, PBAIP) 技术. 与传统的直流偏压工艺相比, 它具有减少大颗粒数量与尺度、降低沉积温度、改善组织结构等优点 [7—11], 已经具备了沉积纳米多层薄膜的工艺条件.

本文应用脉冲偏压电弧离子镀技术, 在高速钢基体上沉积 Ti/TiN 纳米多层薄膜, 为避免过多的参数影响仅采用正交试验法设计脉冲偏压电参数的改变, 单独考察脉冲偏压对薄膜硬度的影响, 为促进脉冲偏压电弧离子镀技术的深入发展提供较直观的工艺依据.

## 1 实验方法

薄膜合成设备为 Bulat6 型电弧离子镀膜系统, 如图 1 所示. 试样为 10 mm×10 mm×15 mm 的高速钢. 实验中保持如下参数不变: 弧流  $I_1=I_2=80$  A; 气压  $p_{N_2}=0.34$  Pa,  $p_{Ar}=0.2$  Pa; 靶与试样距离为 400 mm;

镀前离子溅射清洗 5 min. 然后用正交试验法来设计脉冲偏压的电参数 (脉冲偏压幅值  $U_p$ 、占空比  $D$ 、频率  $f$ ), 共分 9 组实验 (如表 1 所示) 来沉积所需的薄膜.

Ti/TiN 多层沉积通过在镀膜时交替通入 Ar 气和  $N_2$  气来实现, 第一层通入  $N_2$  得到 TiN, 1.5 min 后改为 Ti, 再 0.5 min 后又改回到 TiN, 如此交替进行. 为充分体现薄膜的性质共沉积 41 层, 最后一层仍为 TiN, 沉积总时间均为 41.5 min.

在表 1 中, 用极差法分析各个电参数对薄膜硬度的影响权重. 即将各个因素同一水平的性能数值相加列于正交表中 ( $R_1, R_2$  及  $R_3$ ), 然后用三个数值中的最大值与最小值相减, 则得到脉冲偏压幅值、占空比和频率这三个因素对该性能影响的极差  $R$ , 极差值越大, 说明该因素影响权重越大.

薄膜结构分析在岛津 X 射线衍射仪 (XRD,  $CuK\alpha$ )

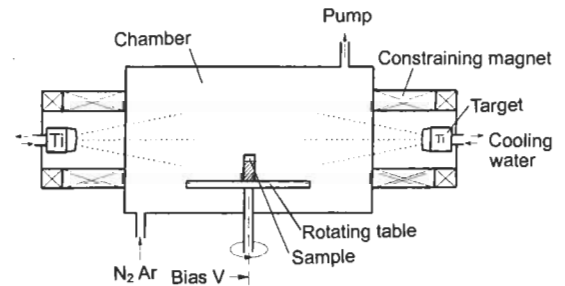


图 1 Bulat6 型电弧离子镀设备示意图

Fig.1 Schematics of Bulat 6 arc ion plating system

表 1 不同脉冲偏压工艺下的 Ti/TiN 多层薄膜单层厚度、总膜厚、显微硬度及 TiN 层晶粒尺寸

Table 1 Thicknesses of the single Ti and TiN layers, the total thickness, microhardness of Ti/TiN multilayer films and the corresponding grain size of the TiN layer in Ti/TiN multilayer films

Process No.	Parameter			Microhardness GPa	Film thickness $\mu\text{m}$	Ti/TiN single layer thickness nm	Grain size of TiN layer nm
	$U_p$ V	$D$ %	$f$ kHz				
1	300	10	20	18.7	1.77	53/33	11
2	300	30	30	15.9	2.26	80/29	14
3	300	50	40	18.7	2.39	94/22	14
4	600	10	30	26.8	2.06	75/24	17
5	600	30	40	26.5	2.19	87/18	18
6	600	50	20	25.1	1.87	75/15	19
7	900	10	40	29.4	2.21	77/30	13
8	900	30	20	27.6	1.85	71/18	17
9	900	50	30	34.1	1.75	71/13	23
$R_1$	52.3	74.9	71.4				
$R_2$	78.4	70.0	76.8				
$R_3$	91.1	77.9	74.6				
$R$	37.7	7.9	5.4				

Note: three numbers in  $R_i$  are the sum of microhardnesses at the same  $U_p, D$  and  $f$ , respectively; three numbers in  $R$  are the difference of the maximum and the minimum of microhardness in the same column

上进行;用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测 Ti/TiN 纳米多层薄膜横截面形貌,并测试单层厚度及总膜厚.显微硬度测试在 DMH-2LS 型努氏显微硬度计上进行,载荷为 0.098 N,每个试样的硬度取 10 次测量结果的平均值.

TiN 层的平均晶粒尺寸采用 Scherrer 方程<sup>[12]</sup>根据 XRD 图谱的衍射峰宽来计算

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$

式中,  $D$  为平均晶粒尺寸,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\theta$  为 Bragg 角,  $B$  为半高宽.其中,  $\lambda=0.154056$  nm,且取 TiN 的 111 衍射峰进行计算.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 多层薄膜结构与截面多层形貌

图 2 为 2 号工艺下沉积的 Ti/TiN 多层薄膜的 XRD 图谱.可以看出,多层薄膜由 Ti 和 TiN 两相组成,其中 Ti 出现 100, 101, 002 峰,而 TiN 的衍射峰包括 111, 200, 220 及 311,其中以 111 衍射强度最高.同时,在  $2\theta=73^\circ$  左右出现了  $Ti_2N$  的衍射峰,由于峰强较低,说明  $Ti_2N$  在膜层中含量较少,这可能是 Ti 层和 TiN 层界面发生  $Ti+TiN=Ti_2N$  反应所致<sup>[13]</sup>.

图 3 为该薄膜经腐蚀增加衬度后的横截面 SEM 形貌.其中,浅色为 TiN 层,深色为 Ti 层.由此形貌像可直接测出每一单层的厚度,其它工艺下的膜厚也依此方法计算,所得结果列于表 1 中.

从表 1 反映出多层膜总厚度和各单元层厚度随着脉冲偏压参数而改变,这是由于不同的电参数带来不同程度的离子轰击溅射效应所致.

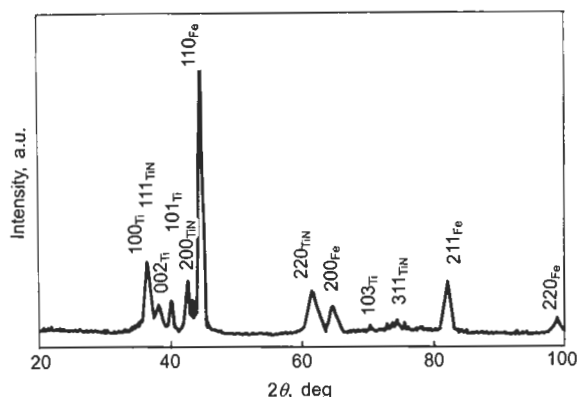


图 2 2 号工艺沉积的 Ti/TiN 多层薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD diffraction spectrum of the Ti/TiN multilayer film deposited by process No.2

### 2.2 Ti/TiN 多层薄膜的显微硬度

9 组实验的多层薄膜显微硬度及计算出的 TiN 层的晶粒尺寸同样列于表 1 中.

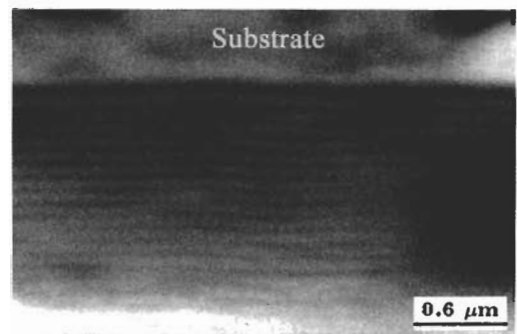


图 3 2 号工艺沉积的 Ti/TiN 多层薄膜横截面 SEM 形貌

Fig.3 Cross-sectional SEM morphology of the Ti/TiN multilayer film deposited by process No.2

从正交极差计算结果看,脉冲偏压幅值、占空比及频率的极差值  $R$  分别为 37.7, 7.9 和 5.4,这说明影响显微硬度的主要因素为脉冲偏压幅值,而占空比和频率为次要因素.而且偏压幅值较高时,显微硬度值普遍较高;偏压幅值较低时,显微硬度值则较低.这是由于偏压值越高, Ti 等正离子在脉冲电场中获得的能量越高,从而对薄膜表面产生更强的离子轰击,离子轰击可提高原子活性,促进扩散,可使组织更加致密<sup>[14]</sup>,这些效应会促进显微硬度的提高.尽管占空比和频率对离子能量也有一定影响,但与脉冲偏压的影响相比影响较小<sup>[15]</sup>.

Messier 等<sup>[16]</sup>提出的薄膜结构区域模型表明,薄膜组织决定于离子轰击能量(偏压幅值)及基体温度.在脉冲偏压作用过程中,高偏压幅值使沉积离子能量增加,同时,由于离子能量是间歇性导入,基体沉积温度较低,易于得到均匀、细小、致密的过渡区组织.与直流偏压工艺下沉积的薄膜相比,脉冲偏压下得到的薄膜组织致密程度提高,晶粒明显细化<sup>[11]</sup>.而薄膜材料的硬度一般与其沉积工艺及其所沉积薄膜的组织结构密切相关,在本文实验条件下,不同脉冲偏压对多层薄膜的组织改善程度不同,但偏压幅值越高,沉积离子的能量越高,越有利于薄膜组织的致密化<sup>[14]</sup>,这会促进多层薄膜显微硬度的增加.

晶粒细化有利于多层薄膜显微硬度的提高<sup>[13]</sup>.但是从计算出的 TiN 层的晶粒尺寸可以看出,并非晶粒尺寸越小,显微硬度值越高.例如,1 号工艺 TiN 层的晶粒尺寸为 11 nm,其显微硬度仅为 18.7 GPa;而 9 号工艺 TiN 层的晶粒尺寸为 23 nm,但其显微硬度却高达 34.1 GPa.这说明在本文条件下制备的单元层普遍较厚,晶粒尺寸不是影响 Ti/TiN 多层薄膜显微硬度的主要因素.

另外,薄膜的几何参数,包括调制周期和周期比对多层膜的硬度也可能产生影响.为此根据表 1 的数据,做出各工艺下多层薄膜的调制周期、周期比与显微硬度的三维关系图(如图 4 所示).由前面的正交试验结果可知,  $U_p$  是主要的沉积工艺参数,其数值在图中标出.同时,将相

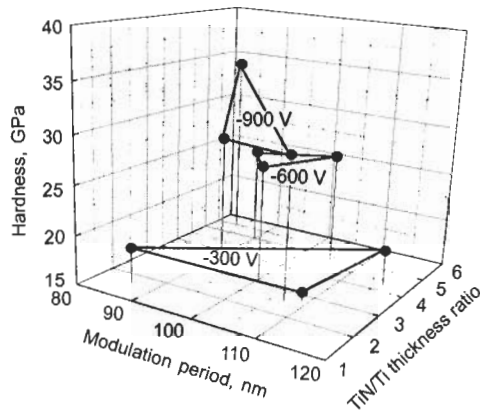


图4 调制周期、Ti/TiN 厚度比、显微硬度及偏压幅值的三维关系图

Fig.4 3D presentation of the correlations between modulation period, Ti/TiN thickness ratio, microhardness and  $U_p$  values (marked data)

同  $U_p$  的硬度点连接起来, 形成三个三角形, 每个三角形表示相同  $U_p$  时对应的硬度值。可以看出, 在每个三角形中, 显微硬度值变化不大, 而  $U_p$  值不同时, 显微硬度值出现明显变化。这说明, 与几何参数相比, 偏压幅值仍然是影响显微硬度的主要因素。显微硬度值只是在小的范围内随着调制周期的减小和周期比的增加而增大, 这说明调制周期和周期比对显微硬度值还是有一定影响的, 这与 Li 等人<sup>[17]</sup> 的研究结果一致; 此外在不考虑沉积工艺的影响下, 在周期比较大时, TiN 硬层体积分数的增加也有利于显微硬度的提高。可以看出, 显微硬度对几何参数的弱依赖关系应该与本实验条件下单层厚度较大有关。

电弧离子镀的工艺特点是离化率和沉积离子的能量远高于磁控溅射等工艺下的离化率与离子能量, 而在脉冲偏压下其幅值比直流偏压高得多(文献[18]报道可高达 20 kV), 而偏压幅值对离子能量的影响最为显著<sup>[15]</sup>, 所以脉冲偏压的利用则进一步提升了一部分离子的能量, 因此在薄膜沉积过程中会对生长表面产生强烈的离子轰击效应。所以采用脉冲偏压电弧离子镀沉积 Ti/TiN 多层薄膜, 载能离子的轰击会由于使 Ti 层和 TiN 层混合作用增强而出现一定厚度的混合层, 这与磁控溅射沉积的纳米多层薄膜直接过渡界面的特性有着显著的差异, 而界面混合一直被认为会对纳米多层薄膜的显微硬度产生不利的影响<sup>[14]</sup>。本实验 9 号工艺沉积的 Ti/TiN 纳米多层薄膜的显微硬度仍达到了 34.1 GPa, 超过了用混合物法则<sup>[17]</sup> 计算的 Ti/TiN 多层薄膜的显微硬度。Dueck 等<sup>[19]</sup> 采用非平衡磁控溅射沉积了 Ti/TiN 纳米多层薄膜, 其最高显微硬度达到了 43 GPa, 是目前文献报道的 Ti/TiN 纳米多层薄膜显微硬度值最高的, 而此时 Ti 层和 TiN 层的厚度均小于 5 nm。而在其显微硬度 (33.4 GPa) 接近 9 号工艺下的显微硬度值时, 其 Ti 层和 TiN 层的厚度分

别为 6.4 和 6.9 nm, 比 9 号工艺下 Ti 层和 TiN 层的厚度分别要低 50% 和 90%。这说明, 在脉冲偏压电弧离子镀工艺中, 多层界面可能得到了强化, 从而有利于硬度的提高。与传统方法相比, 脉冲偏压电弧离子镀工艺制备的 Ti/TiN 纳米多层薄膜在不降低单层厚度的同时, 即在充分得到纳米尺寸的一些强化效应的情况下, 仍可得到很高的硬度, 其单元层厚度的增加使得制备具有“超硬特性”的纳米多层薄膜变得更加容易实现, 这对扩大电弧离子镀的应用领域, 促进脉冲偏压电弧离子镀技术的深入开发具有实际的意义。

### 3 结论

(1) 脉冲偏压对电弧离子镀 Ti/TiN 纳米多层薄膜的显微硬度有明显影响, 在包括脉冲偏压幅值、频率和占空比, 以及薄膜调制周期、周期比和晶粒尺寸在内的诸多参数中, 脉冲偏压幅值是影响薄膜硬度的最主要因素。

(2) 在本实验条件下, 当脉冲偏压幅值为 900 V、占空比为 50% 及频率为 30 kHz 时, 薄膜硬度高达 34.1 GPa, 此时多层膜调制周期为 84 nm, TiN 与 Ti 单层厚度分别为 71 和 13 nm。

(3) 由于薄膜中的单层厚度较厚, 纳米尺寸的一些强化效应并未充分体现于薄膜硬度的贡献中, 硬度的提高主要与脉冲偏压工艺尤其是脉冲偏压幅值对薄膜组织的改善有关。

### 参考文献

- [1] Holleck H, Schier V. *Surf Coat Technol*, 1995; 76/77: 328
- [2] Jensen H, Sorensen G, Mannike I, Maktepavela F, Sobota J. *Surf Coat Technol*, 1999; 116/119: 1070
- [3] Kikuchi N, Kitagawa M, Sato A, Kusano E, Nanto H, Kinbara A. *Surf Coat Technol*, 2000; 126: 131
- [4] Holmberg K, Ronkainen H, Mathews A. In: Proc. First World Tribology, Coating Tribology Contact Mechanisms and Surface Design. London, UK: Congress, 1977: 251
- [5] Musil J, Zeman P, Hruby H, Mayrhofer P H. *Surf Coat Technol*, 1999; 120-121: 179
- [6] Wen L S, Huang R F. *Vacuum*, 2000; (1): 1  
(闻立时, 黄荣芳. 真空, 2000; (1): 1)
- [7] Olbrich W, Fessmann J, Kampschulte G, Ebberink J. *Surf Coat Technol*, 1991; 49: 258
- [8] Huang M D, Lin G Q, Dong C, Sun C, Wen L S. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 510  
(黄美东, 林国强, 董闯, 孙超, 闻立时. 金属学报, 2003; 39: 510)
- [9] Huang M D, Sun C, Lin G Q, Dong C, Wen L S. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 516  
(黄美东, 孙超, 林国强, 董闯, 闻立时. 金属学报, 2003; 39: 516)
- [10] Bai X, Lin G Q, Dong C, Wen L S. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 1069  
(白晓, 林国强, 董闯, 闻立时. 金属学报, 2004; 40: 1069)
- [11] Huang M D, Lee Y P, Dong C, Lin G Q, Sun C, Wen L S. *J Vac Sci Technol*, 2004; 22A: 250

- [12] Klug H P, Alexander L E, Translated by Sheng S X. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986: 421  
(Klug H P, Alexander L E, 盛世雄译. X射线衍射技术—多晶体和非晶质材料. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 421)
- [13] Wen L S, Huang R F, Guo L P, Gong J, Wei T Y, Chuang Y Z. *J Magn Magn Mater*, 1993; 126: 200
- [14] Mattox D M. *J Vac Sci Technol*, 1989; 7A: 1105
- [15] Dai Z L, Wang Y N. *J Appl Phys*, 2002; 92: 6428
- [16] Messier R, Giri A P, Roy R A. *J Vac Sci Technol*, 1984; A2(2): 500
- [17] Li T S, Li H, Pan F. *Surf Coat Technol*, 2001; 137: 225
- [18] Perry J, Treglio J R, Tian A F. *Surf Coat Technol*, 1995; 76/77: 815
- [19] Dueck A, Gamer N, Gesatzke W, Griepentrog M, Oesterle W, Sahre M, Urban I. *Surf Coat Technol*, 2001; 142-144: 579