

# PIIID 复合强化处理轴承钢表面 TiN 膜层的 XPS 表征

刘洪喜<sup>1</sup>, 蒋业华<sup>1</sup>, 詹兆麟<sup>1</sup>, 汤宝寅<sup>2</sup>

1. 昆明理工大学机电工程学院, 云南 昆明 650093
2. 哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001

**摘要** 用等离子体浸没离子注入与沉积(PIIID)复合强化新技术在 AISI52100 轴承钢基体表面成功合成了硬而耐磨的氮化钛薄膜。膜层表面的化学组成和相结构分别用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)表征;膜层表面的原子力显微镜(AFM)形貌显示出 TiN 膜结晶完整,结构致密均匀。XRD 测试结果表明, TiN 在(200)晶面衍射峰最强,具有择优取向。Ti(2p)的 XPS 谱峰泰勒拟合分析揭示出, Ti(2p<sub>1/2</sub>)峰和 Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>峰均有双峰出现,表明氮化物中的 Ti 至少存在不同的化学状态; N(1s)的 XPS 谱峰在 396.51, 397.22 和 399.01 eV 附近出现了三个分峰,分别对应于 TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, TiN 和 N—N 键中的氮原子。结合 O(1s)的 XPS 结果,证实膜层中除生成有稳定的 TiN 相外,还有少量钛的氧化物和未参与反应的单质氮。整个膜层是由 TiN, TiO<sub>2</sub>, Ti—O—N 化合物和少量单质氮组成的复合体系。

**关键词** XPS 分析; 等离子体浸没离子注入与沉积(PIIID); 氮化钛薄膜; 轴承钢

**中图分类号:** TG172.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)09-2585-05

## 引言

等离子体浸没离子注入与沉积(PIIID)是近十多年来在等离子体浸没离子注入(PIII)技术基础上发展起来的一种新的材料表面复合改性处理技术<sup>[1]</sup>。它兼有离子注入和薄膜沉积的优点,可在室温下进行,基材基本无变形,沉积速率高,产生的新相不受平衡相图限制;大大减少了传统离子注入直射性的不足,能处理复杂形状零件;加上沉积过程中高能离子束对沉积层的轰击,靶材基体原子与沉积层原子在界面处能相互渗入混合,使界面模糊不清,从而明显增强了沉积层与基体间的结合力,致使薄膜服役过程中不容易产生表层剥离现象。与此同时,通过引入不同的金属离子和气体离子,并适当调节金属源电弧脉宽和高压偏压脉宽的比例,可在被改性材料表面合成不同类型、不同组成和不同厚度的金属薄膜、化合物薄膜、有机物薄膜、类金刚石及金刚石薄膜等等。由于能获得机械性能非常理想的改性层,且制备出的薄膜密度和硬度高,耐磨耐蚀性好,因而受到各国科技工作者的普遍关注和重视<sup>[2-5]</sup>。目前,有关 PIIID 在机械零件、生物材料、半导体掺杂、磁存储工业、电池电极改性和聚合物改性方面的应用已越来越多<sup>[6-8]</sup>。

本文运用 PIIID 复合处理技术在 AISI52100 轴承钢基体表面合成了氮化钛薄膜,通过 X 射线衍射(XRD)和 X 光电子能谱(XPS)分析了改性处理后试样表面膜层的化学组成和相结构,以期优化 PIIID 处理工艺、提高成膜质量和改善轴承综合机械性能方面提供一条有益途径。

## 1 实验

薄膜合成在哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室的多功能等离子体浸没离子注入与沉积装置上进行<sup>[9]</sup>。基体是经淬火和回火处理(HRC61~65)的 AISI52100 轴承钢圆形试片,尺寸为 $\varnothing 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 。试样在注入和沉积薄膜前均需机械磨光和抛光至表面粗糙度  $R_a \leq 0.06\text{ }\mu\text{m}$ ,接着在丙酮和无水乙醇中各超声清洗 10 min,再经电吹风吹干后进行氩离子溅射清洗 30 min,以除去试样表面可能残存的氧化物和油污杂质。本底真空为  $5.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。以高纯钛靶(99.5%)作阴极,通过 S 型磁导管产生阴极真空弧;高纯氮气(99.9%)为工作气体,工作气体压力为  $4.0 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ 。射频源功率 600 W,金属源主弧脉宽 1 000  $\mu\text{s}$ ;试样距磁导管端口 140 mm,气体流量  $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,注入脉宽 60  $\mu\text{s}$ ;基体温度  $< 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,其余 PIIID 处理参数如表 1 所示。

收稿日期: 2008-10-22, 修订日期: 2009-01-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(50601010)和教育部博士点基金(2006067002)资助

作者简介: 刘洪喜, 1972 年生, 昆明理工大学机电工程学院教授 e-mail: vipliuhx@yahoo.com.cn

Table 1 Detailed parameters for TiN films on AISI52100 steel substrate surface by PIHID

Sample No.	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Bias voltage/kV	—	15	25	35	25	25	25	25	25	25
Surface roughness/ $\mu\text{m}$	—	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.53	0.44	0.34
Implanted time/h	—	4	4	4	2	3	5	4	4	4

通过荷兰 Philips 公司产的 X'pert 型 X 射线衍射仪进行合成薄膜试样的 XRD 分析。Cu 的单体  $K\alpha$  波长为 1.540 6 nm, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 采用连续扫描模式, 衍射角范围  $20^\circ \sim 90^\circ$ 。用 PHI5700 ESCA 系统对合成的薄膜进行 XPS 分析, 以纯 Ag 标准样品校准分析器功函数。在所有分析过程中靶电压均为 12.5 kV, 靶功率 250 W。分析工作分为三部分: 使用 Mg 靶  $K\alpha$  线, 以宽程扫描来对薄膜样品进行 XPS 成分分析; 对薄膜试样进行元素深度分析, 其中氩离子枪溅射剥蚀加速电压 3 kV, 剥蚀电流密度为  $30 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 剥蚀速率  $0.5 \sim 0.6 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 通过 PC-ACCESS-ESCA-V6.0ETM 软件对 N(1s) 和 Ti(2p) 进行 Gaussian 拟合, 以确定 N 和 Ti 的化学态及在每种化学态中的比例。通过 AFM 来测定 TiN 薄膜的表面粗糙度和表面形貌。其中 AFM 在美国 Digital Instruments 公司型号为 Nanoscope<sup>®</sup> III a 的接触式原子力显微镜上进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜试样的 XRD 成分分析

分析薄膜晶体结构可以找到制备工艺对薄膜相关性性能影响的根本原因所在。X 射线衍射分析是以晶体结构为基础的。每种结晶物质都有其特定的结构参数, 包括点阵类型、单胞大小、单胞中原子数目及其位置等等。由任一物质 X 射线衍射花样的唯一性, 可根据衍射线数目、位置及衍射强度来鉴别物相的存在。为探讨 PIHID 处理后轴承试样表面的组成, 图 1 给出了一定注入电压和处理时间下, 衍射角在  $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  范围内 PIHID 合成 TiN(试样 T2) 薄膜的 XRD 图谱。

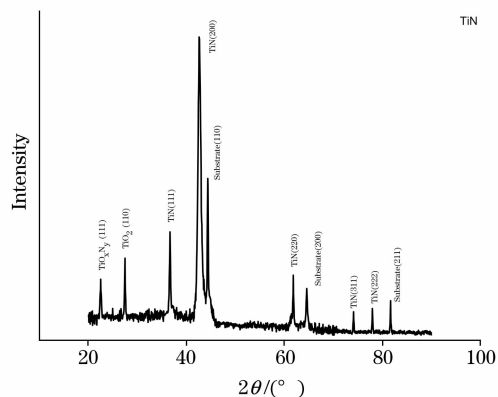


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of TiN film

由图 1 中谱线可以看出, 衍射角  $2\theta$  分别在  $36.675^\circ$ ,  $42.625^\circ$ ,  $61.825^\circ$ ,  $74.125^\circ$  和  $77.975^\circ$  附近均出现了较强的衍

射峰, 对应显示为面心立方结构 TiN 的 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 晶面。其中, (200) 晶面衍射峰最强, 具有择优取向, 这和通常情况下 (111) 作为 TiN 密排面有些不同, 可能与 PIHID 特性和工艺参数选择有关。另外, 在衍射谱峰中还可看见位于  $27.475^\circ$  处有着较强的  $\text{TiO}_2$  谱峰, 对应于  $\text{TiO}_2$  的 (111) 晶面。这一方面是因为 PIHID 合成薄膜的过程在真空系统中进行, 真空室的真空度不高致使少量未同 N 反应的 Ti 离子与 O 结合; 另一方面, 处理后的试样未立即进行 XRD 分析, 而是长时间暴露在大气中, 这样会在表面吸附大气中的 O 和水分; 当然, 部分 TiN 也可能在 PIHID 过程中被少量氧化。同时, 位于  $22.525^\circ$  处也出现了较强的衍射峰, 该峰不同于一般条件下的 TiN 和  $\text{TiO}_2$ , 通过查阅标准 X 射线衍射图谱, 并结合下面有关 XPS 的分析结果, 可以判定其为 Ti, O, N 组成的混合物, 在此表示为  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ , 至于  $x$  和  $y$  的具体数值或者  $x/y$  的比值为多少, 本文未做更多研究。另外, 与标准 PDF 卡片上的衍射峰进行对比, 可以发现, 此工艺下合成薄膜后的衍射峰有展宽的趋势, 说明膜层中可能存在纳米晶粒<sup>[10]</sup>。

从膜层表面的 XRD 谱峰中可看到基体 ( $\alpha\text{-Fe}$ ) 相, 这是因为根据 X 射线照射物体的深度  $H = 3.45 \sin\theta/\alpha$  (其中  $\theta$  为入射角,  $\alpha$  为物体的吸收系数), 当射线入射角  $\theta = 1^\circ \sim 40^\circ$  时,  $H$  估计有几  $\mu\text{m}$  深度<sup>[11]</sup>。一般而言, 由于存在着辐照损伤和离子溅射效应, PIHID 通过 N 气和 Ti 合成 TiN 仅在表面浅层  $5 \sim 6 \mu\text{m}$  以下, 由于 TiN 密度为  $5.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , X 射线不仅可穿透 TiN 表层, 还可穿过 Ti 和 N 在基体中固溶体复合层的亚表面而接触到基体。所以, 从 XRD 图谱反映的物相信息来看, 被处理轴承钢试样的表面膜层中主要存在 TiN、氧化物  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  和  $\alpha\text{-Fe}$  基体相。

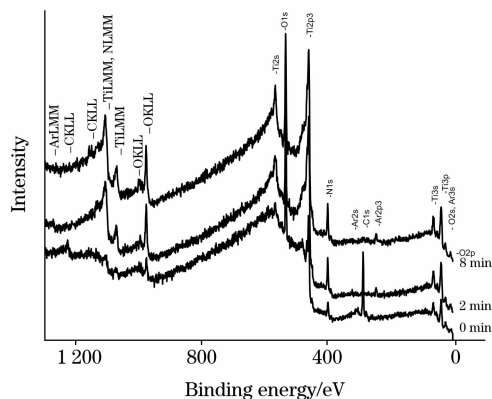


Fig. 2 XPS survey scan spectra at different depth

### 2.2 薄膜试样表面的 XPS 能谱

XPS 分析在材料表面、界面研究中具有重要作用。利用

XPS 可比较准确地分析、确定材料的表面特征, 从而在金属表面改性研究中获得广泛应用。为了获得 TiN 膜层的表面信息, 本文采用 XPS 方法, 较为详细地描述了在 AISI52100 轴承钢表面通过 PIHID 合成 TiN 膜的表层成分和微观结构。

试样 T2 距表面不同深度处的 XPS 全谱如图 2 所示。从图中谱线可以发现, 试样表面组成元素主要为 C, N, Ti, O。其中, C 主要存在于薄膜表面, 且随着刻蚀深度的增加, C 含量逐渐减少, 直至消失; 相反, Ti 和 N 的含量却随着表面

深度的增加而逐渐增大; O 一直存在于膜层中, 且含量变化不明显, 但总的比例较高。图中少量的 Ar 来自于 Ar 的离子溅射。为进行表面元素的定量分析并确定其化学状态, 实验过程中记录了试样表面的 Ti( $2p$ ), N( $1s$ ), O( $1s$ ), C( $1s$ ) 的高分辨 XPS 谱。图 3 为不同刻蚀时间下距离表面一定深度处的 Ti( $2p$ ) XPS 谱峰。不同深度处 Ti( $2p$ ) 峰拟合后结合能位置、半峰宽度(FWHM)、对应的相组成、面积及不同成分所占的比例均示于表 2 中。

Table 2 XPS analysis results of Ti( $2p_{3/2}$ ) and Ti( $2p_{1/2}$ ) at different depth from the surface

Etching time	Peak position/eV		FWHM		Area		Percent of total area/%		Compounds
	Ti( $2p_{3/2}$ )	Ti( $2p_{1/2}$ )	Ti( $2p_{3/2}$ )	Ti( $2p_{1/2}$ )	Ti( $2p_{3/2}$ )	Ti( $2p_{1/2}$ )	Ti( $2p_{3/2}$ )	Ti( $2p_{1/2}$ )	
0 min	455.60	461.23	1.82	1.81	588	294	5.11	2.56	TiN
	457.10	462.14	2.29	2.88	1 864	932	16.21	8.11	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	458.68	464.19	2.04	2.62	5 212	2 606	45.34	22.67	TiO <sub>2</sub>
2 min	455.58	461.20	1.78	2.07	3 170	1 584	15.61	7.80	TiN
	456.90	461.94	2.16	2.65	4 166	2 083	20.52	10.26	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	458.74	464.26	2.44	2.80	6 201	3 100	30.54	15.27	TiO <sub>2</sub>
4 min	455.58	461.10	1.78	1.87	3 123	1 561	15.08	7.54	TiN
	456.90	462.14	2.16	2.45	4 176	2 088	20.17	10.08	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	458.74	464.26	2.44	3.10	6 507	3 253	31.42	15.71	TiO <sub>2</sub>
8 min	455.58	461.10	1.78	1.87	3 646	1 823	16.24	8.12	TiN
	456.90	462.14	2.16	2.45	4 425	2 212	19.71	9.85	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	458.74	464.26	2.44	3.10	6 894	3 447	30.71	15.36	TiO <sub>2</sub>

从图 3 和表 2 所示结果可看出, 膜层中不存在单质状态的 Ti(单质 Ti 结合能位于 454.50 eV)。Ti( $2p$ ) 的 XPS 谱峰, 比起金属钛来向高结合能方向移动, 且谱峰半高宽较宽, 峰形明显不对称, 在高端有较宽的拖尾峰。同时, 无论是 Ti( $2p_{1/2}$ ) 峰还是 Ti( $2p_{3/2}$ ) 峰, 均有双峰出现, 说明氮化物中的 Ti 至少存在不同的化学状态。对 Ti( $2p$ ) 峰进行泰勒分解, 发现距试样表面不同深度处(对应 455.58, 457.10 和 458.74 eV 附近)均出现 3 个分峰。根据光电子能谱结果和 Bertotti 等<sup>[12]</sup>的研究证实: 对于理想配比的 TiN<sub>x</sub>( $x=1$ ), 其 Ti( $2p$ )

峰的峰位应该处于 454.60~455.60 eV 之间, 所以本实验中 Ti( $2p$ ) 峰的结合能 455.58 和 455.60 eV 应与理想配比的 TiN 峰对应。与 Ti( $2p$ ) 结合能位于 458.50~459.30 eV 之间的 XPS 相对应的峰位应该属于 Ti 的氧化物 TiO<sub>2</sub><sup>[13,14]</sup>。因此可以认为, 结合能位于 458.68 和 458.74 eV 处的 Ti( $2p$ ) 的 XPS 谱峰表明, PIHID 处理轴承钢的表面膜层中存在 TiO<sub>2</sub> 相。

Xu 等<sup>[15]</sup>曾研究了 Ti 的各种氧化态, 结果表明, Ti<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup> 和 Ti<sup>4+</sup> 对应的 Ti( $2p_{3/2}$ ) 结合能分别为 455.50, 456.50 和 458.5 eV。对于 456.90 和 457.10 eV 处的新峰, 显然与表面富含 N 的环境有关。由于 TiN 表面包含有一定量的 O 原子, 且 O 是一种化学价态比较活泼的元素, 其电负性比 N 原子的大, 而原子半径却比 N 的要小。因此, 以共价键相结合的 TiN 薄膜, 在 O 的气氛作用下, Ti 与 O 尤其容易形成较强的 Ti—O 键。由于表面氧的含量较高, 所以氧原子很容易占领或者替换 Ti—N 中的部分 N 原子而形成 Ti—O—N 化合物, 从而使得 Ti 的化学位移向高结合能方向移动。位于 456.90 和 457.10 eV 处的 Ti 峰, 其结合能介于 456.50 eV (Ti<sup>3+</sup>) 与 458.50 eV (Ti<sup>4+</sup>) 之间, 显然它是一种 Ti 的次级氧化物。已发表的很多文献指出, 与位于 456.70~457.30 eV 处的 Ti( $2p$ ) XPS 峰相对应的应是 TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 或者说是 TiN<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub> 等 Ti 的氧氮化合物<sup>[16-19]</sup>。结合 N 和 O 的 XPS 图谱分析, 本研究认为, 结合能位于 456.90 和 457.10 eV 处的膜层表面应该有化合物 TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 存在。这是由于 O 离子与 N 离子形成氮化物时具有几乎相同的离子半径, 从而导致 TiN 与 TiO 具有相同的点阵常数, N 原子可有限的溶入 Ti 的氧

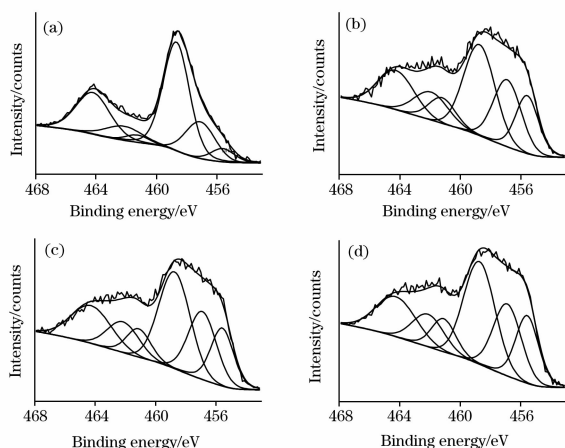


Fig. 3 XPS spectra of Ti( $2p_{3/2}$ ) and Ti( $2p_{1/2}$ ) at different depth from the surface of specimen

- (a): Film sample surface; (b): Etching 2 min;  
(c): Etching 4 min; (d): Etching 8 min

化物中,形成 N 原子周围被 O 或 N 原子包围的复杂相结构组成。故基体在 Ti 离子和 N 离子的气氛中经 PIID 处理后,

表面膜层中就会有 Ti 的氮氧化物生成。这一结果也证明了前面 XRD 谱线分析中存在 Ti 的氮氧化物的正确性。

Table 3 XPS analysis results of every element at different depths from the surface

Element	Area				Concentration/%			
	0 min	2 min	4 min	8 min	0 min	2 min	4 min	8 min
Ti(2p)	10 951	20 484	20 666	21 931	17.13	32.38	34.31	33.48
O(1s)	7 288	10 806	9 751	11 248	31.66	47.44	44.97	47.70
N(1s)	1 260	2 521	2 504	2 455	8.33	16.84	17.57	15.84
C(1s)	3 961	305	274	282	42.88	3.34	3.15	2.98

表 3 所示为试样 T2 经 PIID 合成 TiN 薄膜后,距试样表面不同深度处各元素的 XPS 分析结果。由表 3 可知,绝大部分 N 以氮化物形式存在,而不是以间隙原子形式与 Fe, Cr 或 Ti 形成固溶体。除氮化物外,还有少量以表面吸附物或有机污染物形式存在的游离 N,也有未参与薄膜合成的单质 N<sub>2</sub>,图 4 所示 N 元素距表面不同深度处的 XPS 分析结果证实了这点。O 的主要存在方式是处理前基体表面污染或表面吸附水中的 O,也有真空系统不纯而混入真空室中的 O,这些 O 有部分与阴极真空弧产生的 Ti 离子化合生成了 TiO<sub>2</sub>。C 元素主要以表面污染物形式存在,这从表 3 中能明显看出,溅射 2 min 后,C 从 42.88%下降到 3.34%,并且随着溅射时间的延长,C 的含量进一步减少。

图 4 和表 3 是距离表面不同刻蚀时间(深度)下 N(1s)的 XPS 谱峰及其分析结果。对 N(1s)的 XPS 谱峰进行泰勒分解,发现分别在 396.51, 397.22 和 399.01 eV 附近出现了 3 个分峰。其中位于 397.22 eV 处的 N 峰对应于 TiN 中的 N 原子,399.01 eV 处的 N 则应该是 N—N 键中的 N 原子,而 396.51 eV 处的 N 比起 TiN 中的 N 原子结合能还低 0.71 eV,显然应该是 TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 中的 N 原子。

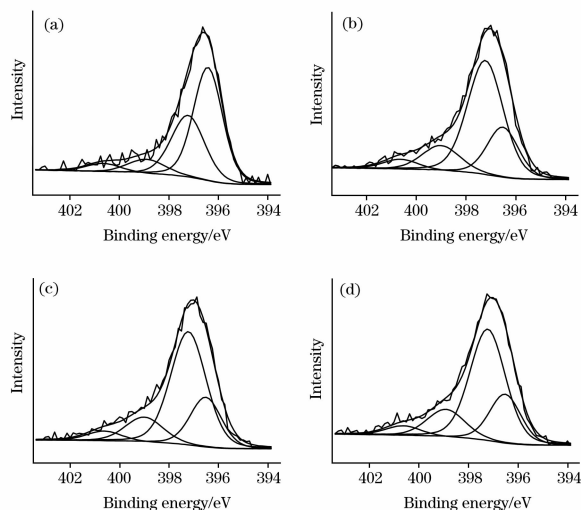


Fig. 4 XPS spectra of N(1s) at different depth from the surface of PIID specimen

(a): Film sample surface; (b): Etching 2 min;  
(c): Etching 4 min; (d): Etching 8 min

Table 4 XPS analysis results of N1s at different depths from the surface of TiN film specimen

Etching time	Peak position/eV	FWHM	Area	Percent of total area/%	Compounds
0 min	396.41	1.68	702	58.01	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	397.22	1.59	402	33.22	TiN
	398.91	1.80	106	8.76	N—N
2 min	396.51	1.58	723	27.68	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	397.22	1.69	1 530	58.58	TiN
	399.01	1.80	359	13.74	N—N
4 min	396.51	1.58	714	27.67	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	397.22	1.69	1 511	58.57	TiN
	399.01	1.80	3 55	13.76	N—N
8 min	396.51	1.58	736	27.21	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
	397.22	1.69	1 557	57.56	TiN
	398.91	1.80	412	15.23	N—N

### 3 结 论

运用等离子体浸没离子注入与沉积(PIID)复合表面强化技术合成 TiN 的 AISI52100 轴承钢表面膜层中生成有稳定的 TiN 相。由于膜层中存在一定量的氧,以共价键相结合

的 Ti,在氧气氛作用下,Ti 与 O 易形成较强的 Ti—O 键而替换 Ti—N 中部分氮原子,使得 Ti 的化学位移向高结合能方向移动,形成 TiO<sub>2</sub> 和 Ti—O—N 化合物,同时也有少量未参与反应的单质氮。故整个膜层是由 TiN, TiO<sub>2</sub>, Ti—O—N 化合物和少量单质氮组成的复合体系。

## 参 考 文 献

- [1] Adners A. Surf. Coat. Technol., 1997, 93: 157.
- [2] Wan G J, Huang N, Yang P, et al. Thin Solid Films, 2005, 484(1-2): 219.
- [3] Ishihara M, Suzuki M, Watanabe T, et al. Diamond and Related Materials, 2004, 13: 1449.
- [4] LIU Hongxi, JIANG Yehua, ZHOU Rong, et al. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(3): 325.
- [5] Chu P K, Surf. Coat. Technol., 2007, 201: 5601.
- [6] LIU Hongxi, WANG Xiaofeng, WANG Langping, et al. Surf. Coat. Technol., 2007, 201(15): 6606.
- [7] Anders S, Anders A, Brown I G, et al. Surf. Coat. Technol., 1996, 85: 75.
- [8] Chu P K, Qin S, Chan C, et al. Mater. Sci. Eng. R, 1996, 17: 207.
- [9] Chu P K, Tang B Y, Wang S Y, et al. Rev. Sci. Instrum., 1997, 68(4): 1866.
- [10] Yang J H, Cheng M F, Luo X D, et al. Materials Science and Engineering A, 2007, 445-446(15): 558.
- [11] LIU Yan-ping, XU Jin-yong, et al(刘燕萍, 徐晋勇, 等). Chinese Journal of Vacuum Science and Technology(真空科学与技术学报), 2005, 25(4): 271.
- [12] Bertoti I, Mohai M, Sullivan J L, et al. Applied Surface Science, 1995, 84: 357.
- [13] Aronniemi M, Sainio J, Lahtinen J. Surface Science, 2007, 601(2): 479.
- [14] Diebold U. Surface Science Reports, 2003, 48(5-8): 53.
- [15] Xu Fuchun, Wang Shuiju, Lin Xiuhua, et al. Chinese Journal of Chemical Physic(物理化学学报), 2002, 15(1): 69.
- [16] Santucci S, Lozzi L, et al. Thin Solid Film, 1996, 290: 376.
- [17] Yang J, Bai H, Tan X, et al. Applied Surface Science, 2006, 253(4): 1988.
- [18] Man H C, Cui Z D, Yang X J. Applied Surface Science, 2002, 199: 293.
- [19] Zhao J, Garza E G, Lam K, et al. Applied Surface Science, 2000, 158: 246.

## XPS Characterization of TiN Layer on Bearing Steel Surface Treated by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition Technique

LIU Hong-xi<sup>1</sup>, JIANG Ye-hua<sup>1</sup>, ZHAN Zhao-lin<sup>1</sup>, TANG Bao-yin<sup>2</sup>

1. Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China
2. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

**Abstract** Titanium nitride (TiN) hard protective films were fabricated on AISI52100 bearing steel surface employing plasma immersion ion implantation and deposition (PIIID) technique. The TiN films were characterized using a variety of test methods. Atomic force microscope (AFM) revealed that the titanium nitride film has extremely smooth surface, very high uniformity and efficiency of space filling over large areas. X-ray diffraction (XRD) result indicated that (200) crystal face of titanium nitride phase is the preferred orientation and three kinds of titanium components exist in the surface modified layer. Tailor fitting analysis of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) combined with Ar ion etching proved that  $Ti2p_{1/2}$  and  $Ti2p_{3/2}$  have two peaks in the titanium nitride film layer, respectively. It is shown that different chemical state exists in titanium compound. N(1s) bond energy of XPS has also three fitting peaks at 396.51, 397.22 and 399.01 eV, corresponding to the nitrogen atom in  $TiN_xO_y$ , TiN and N—N, respectively. Combined with the XPS Tailor fitting analysis results of O(1s) bond energy, it was shown that there is a large amount of titanium nitride phase in addition to a small amount of simple substance nitrogen and oxide of titanium in the surface layer. The whole film system is made up of TiN,  $TiO_2$ , N—N and Ti—O—N compound.

**Keywords** XPS analysis; PIIID; Titanium nitride (TiN) film; Bearing steel

(Received Oct. 22, 2008; accepted Jan. 26, 2009)