

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2017.03.026

多弧离子镀沉积 TiN-Cu 复合膜

杨红¹, 刘进², 石云龙¹

(1. 四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064;

2. 四川大学原子核科学技术研究所教育部辐射物理及技术重点实验室, 成都 610064)

摘要: 利用多弧离子镀的方法, 分别在不同弧电流和沉积时间下, 在不锈钢基体上沉积 TiN-Cu 复合膜; 对薄膜表面形貌、截面形貌、相组成和硬度进行表征。结果表明, 复合膜中的 Cu 含量、沉积条件对薄膜微观结构和硬度有重要的影响。金属 Cu 的加入, 阻止了 TiN 柱状晶的生长, 改变了纯 TiN 薄膜的择优取向。当沉积时间为 2 h, 脉冲负偏压为 200 V 时, Cu 含量为 12.96 at%, 复合膜硬度达到最大值为 2976 HV。

关键词: 多弧离子镀; 复合膜; 择优取向; 硬度

中图分类号: TG 174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)02-0376-05

TiN-Cu composite films deposited by multi-arc ion plating

YANG Hong¹, LIU Jin², SHI Yun-Long¹

(1. Institute of physical science and technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Education Ministry of China, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: TiN-Cu composite films were deposited on stainless substrates at different arc current and deposited time, using a type of multi-arc ion plating system. The surface morphology, cross-sectional morphology, phase structure and hardness of composite films were characterized. The results show that, with increasing in the Cu content, metallic Cu can inhibit the columnar growth and change the preferred orientation of pure TiN films. The highest value of composite film hardness is obtained at 2976 HV with 12.96 at% Cu, when deposited time is 2 h and negative pulse bias is 200 V. Cu content and deposition condition have a great impact on the hardness of composite films.

Keywords: Multi-arc ion plating; Composite film; Preferred orientation; Hardness

1 引言

与传统的单一相薄膜相比, 纳米复合涂层具有更好的机械性能。在工模具、刀具表面抗磨损、延长寿命等方面具有很大的应用潜力^[1-3]。增加纳米复合膜硬度的方式之一是采用两相或多相系统, 使材料复合化。两相纳米晶复合膜可被分为两类: 一类是 nc-MeN/硬相(如 α -Si₃N₄、 α -TiB₂ 等)纳米

复合膜; 另一类是 nc-MeN/软相(如 Cu、Ni、Y、Ag 等)纳米复合膜^[4,5]。这里 nc-和 α -分别表示纳米晶相和非晶相, Me 是 Ti, W, Zr, Cr, Mo, Al 等能形成硬质氮化物的过渡族金属元素。有研究表明^[6-9], nc-MeN/金属复合膜的机械性能可通过控制金属含量和氮化物的结构来提高。例如: 影响 TiN-Cu 复合膜硬度的主要因素是晶粒尺寸, 即纳米晶的形成和长大^[10]。TiN-Cu 复合膜的硬度与

收稿日期: 2016-01-19

基金项目: 四川省科技厅科技支撑计划(2014GZ0004)

作者简介: 杨红(1991-), 女, 重庆开县人, 硕士生, 主要研究领域为材料改性技术。E-mail: 1261361771@qq.com

软金属 Cu 的含量、沉积条件有关。

本文采用在工业生产中应用较多的多弧离子镀技术,以工业纯 Cu 和工业纯 Ti 为靶材,在不锈钢基体上沉积 TiN-Cu 复合膜,对其表面形貌、截面形貌、相组成和显微硬度进行了分析研究。

2 薄膜制备及表征

基体材料为单面抛光的 316 不锈钢,尺寸为 $\phi 15.8\text{mm} \times \phi 0.5\text{mm}$ 。薄膜制备所用设备为国产多功能离子镀膜机。实验前将基体在酒精、丙酮中分别超声清洗 10 min 后冷风吹干,置真空腔室内。镀膜样品的摆放位置如图 1 所示。镀膜前的本底真空为 5.10^{-3} Pa。通入氩气到压强为 2.0 Pa,先用 600 V 的负偏压对基体进行辉光清洗 5 min;接着用 600 V 负偏压 Ti 靶弧光清洗 5 min,靶电流为 80 A。为了提高膜基附着力,沉积纯 Ti 缓冲层约 50 nm。沉积过程中,基体温度设定为 200 K,腔体压强保持

为 0.7 Pa,占空比为 40%,频率为 60 KHz。具体实验参数如表 1 所示。

所沉积薄膜的形貌由岛津 S-4800 型场发射扫描电镜观察和测定。沉积薄膜的相结构由 Bruker-X 射线衍射谱仪(管电流为 10 mA,管电压为 30 KV)测定。沉积薄膜的硬度由 HV-1000D 型显微硬度计测定,施加载荷 10 g,加载时间 10 s。

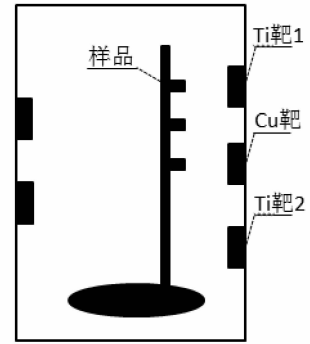


图 1 镀膜样品摆放位置
Fig. 1 The position of coating samples

表 1 复合膜沉积参数及元素含量

Tab. 1 Deposition parameters and Cu contents of composite films

样品	Ti1/A	Cu/A	Ti2/A	沉积时间/h	偏压(V)	Cu(at%)	厚度(um)	硬度(HV)
S1	110	0	90	1	200	0	0.99	626
S2	110	52	90	1	200	7.38	1.55	1135
S3	110	60	90	1	200	9.66	1.51	950
S4	110	68	90	1	200	12.32	1.46	850
S5	110	76	90	1	200	15.24	1.11	830
S6	110	0	90	2	200	0	1.93	2037
S7	110	52	90	2	200	10.30	3.02	2407
S8	110	60	90	2	200	12.96	2.98	2976
S9	110	68	90	2	200	14.11	2.86	1746
S10	110	76	90	2	200	16.57	2.17	1557

3 实验结果与讨论

3.1 TiN-Cu 复合膜的表面及截面形貌

TiN-Cu 复合膜表面呈金黄色,颜色光亮且均匀,沉积膜表面平整、致密。图 2 中 a、b、c 分别是 TiN-Cu 复合膜样品 S6、S8、S10 的表面形貌。由图 2(a-c)中表面形貌可知,纯 TiN 和 TiN-Cu 复合膜表面都存在数量和尺寸不等的颗粒。多弧离子镀沉积的薄膜表面会产生较大颗粒,这主要是由于弧斑在靶材表面滚动,金属不是以离子状态而是以金属液滴的形式飞溅到基体表面。对比图 2(a-c)可知,弧源电流越大,薄膜表面的颗粒越大。

图 3 中 a、b、c 分别是 TiN-Cu 复合膜样品 S1、

S2、S5 的截面形貌。由图 3(a-c)中截面形貌可知,纯 TiN 膜呈现出明显的柱状结构。随着金属 Cu 含量的增加,薄膜截面形态发生了变化。TiN-Cu 复合膜截面主要由细小颗粒组成。共沉积复合纳米晶的形成是由于 Ti、N、Cu 原子混合沉积过程中,Cu 原子多分布在 TiN 晶粒的周围^[11]。少量的金属 Cu 加入 TiN 中,对 TiN 的柱状晶生长会起到阻碍作用。因此,在 TiN 形核初期或长成小晶粒时,TiN 晶粒还来不及长大就会被同时沉积或扩散所至的 Cu 原子包覆,从而抑制了 TiN 的合并长大,使得 TiN 颗粒尺寸变小^[12]。本实验中,当金属 Cu 的含量较高时,Cu 很容易聚集形成粗大的颗粒。

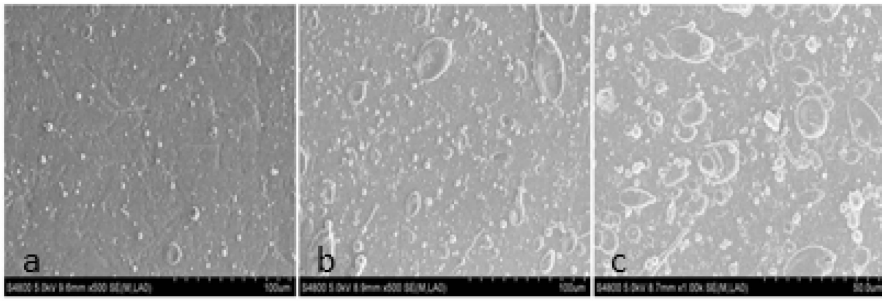


图 2 复合膜的表面形貌
Fig. 2 Surface images of composite films

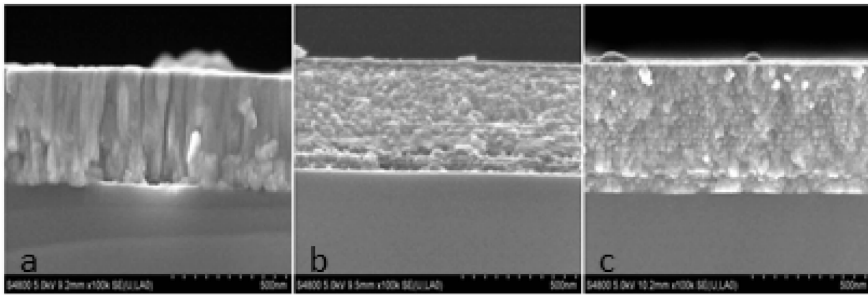


图 3 复合膜的截面形貌
Fig. 3 Cross-Sectional images of composite films

3.2 TiN-Cu 复合膜的表面能谱

图 4(a)、(b)分别是 TiN-Cu 复合膜样品 S3、S5 的表面能谱。由图 4 可知,Ti、N、Cu 是沉积薄膜的主要组成元素。本文只列出了部分样品的表

面能谱,根据 TiN-Cu 复合膜的表面能谱,计算得出,沉积薄膜中 Cu 原子分数如表 1 所示。随着 Cu 靶电流的增加,沉积薄膜中 Cu 元素的原子分数增加。

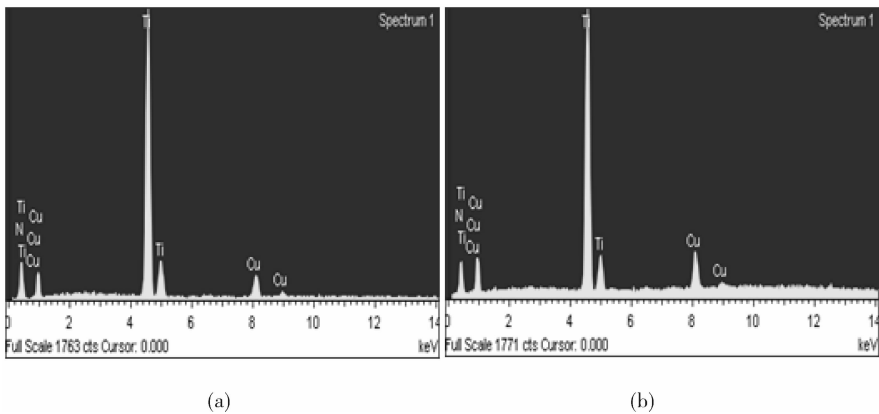


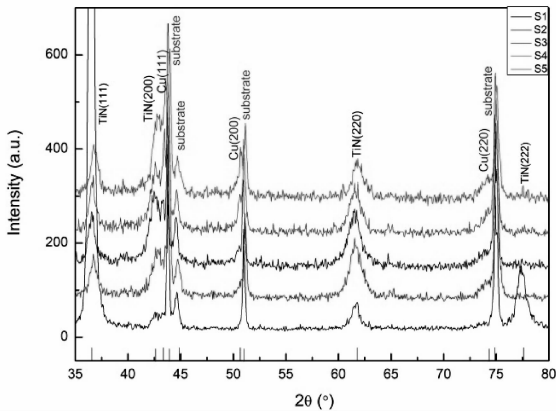
图 4 复合膜的表面能谱
Fig. 4 The surface energy spectrum of composite films

3.3 TiN-Cu 复合膜的 XRD 谱

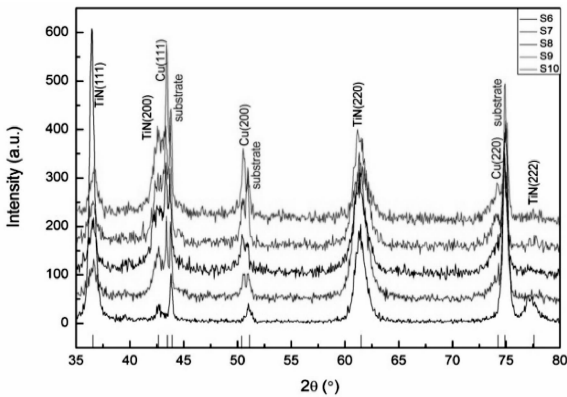
图 5(a)、(b)分别为不同 Cu 靶电流沉积时间为 1 h、2 h 的 TiN-Cu 复合膜的 X 射线衍射谱。图 5 中出现 TiN 相的(111)、(200)和(220)较强的衍射峰,以及 Cu 相的(111)、(200)和(220)的衍射峰,说明复合膜中由 TiN 相和 Cu 相构成。由图 5

可知,实验中纯 TiN 薄膜呈(111)晶面方向择优生长,形成柱状结构。金属 Cu 的加入减弱了复合膜中 TiN(111)晶面的择优取向,同时 TiN(222)衍射峰消失;因为在薄膜沉积过程中 Cu 作为有选择性的添加元素,会以金属晶态分布在 TiN 相周围,抑制 TiN 相晶粒长大和诱发新的 TiN 相新核生成。

由于 TiN 相不断被诱发形成新核, 而这些新核常常是自由取向. 随着金属 Cu 含量的增加, 复合膜中 TiN(200)衍射峰逐渐增强; 这是因为当复合膜中金属含量增加时, 金属 Cu 形成了较大的晶粒, 这种软相金属可以产生较大的塑性变形, 在一定程度上缓解了膜层的内应力, 膜层的应变能较小; TiN 具有 NaClB1 型微观结构, TiN(200)晶面具有最低表面能, 而 TiN(111)晶面具有最低的应变能^[13]. 随着金属 Cu 含量的增加, 复合膜中 TiN(220)衍射峰逐渐减弱, 这与薄膜沉积过程中原子的迁移速率有关^[14].



(a)



(b)

图 5 不同 Cu 靶电流复合膜的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of composite films at various Cu target currents

图 6 为不同 Cu 含量时 TiN-Cu 复合膜中 TiN 晶粒尺寸. 根据衍射峰的宽度随晶粒大小变化的关系, 采用 Scherrer 公式^[15]对 TiN-Cu 复合膜中 TiN 的晶粒尺寸进行计算. 由图 6 中的计算结果可知, 纯 TiN 薄膜的晶粒尺寸约为 22 nm; 本实验中, 复合膜中 Cu 的含量为 7.38-16.57 at%, 复合膜中 TiN 的晶粒尺寸为 16-20 nm. Cu 的加入使

复合膜中 TiN 晶粒尺寸减小, Cu 元素的加入有着细化晶粒的作用^[8].

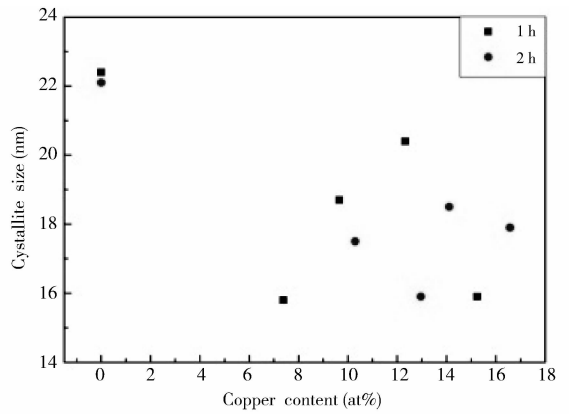


图 6 不同 Cu 含量 TiN 晶粒尺寸

Fig. 6 Crystallite size of the TiN as a function of the Cu content

3.4 TiN-Cu 复合膜的硬度

图 7 为不同 Cu 含量时 TiN-Cu 复合膜的硬度变化趋势. TiN-Cu 复合膜的硬度随着 Cu 含量的增加, 复合膜的硬度先增大后减小. 当 TiN-Cu 复合膜沉积时间为 1 h, Cu 含量为 7.38 at% 时, 此时复合膜中 TiN 晶粒尺寸最小, 复合膜硬度达到最大值 1135 HV; 当 TiN-Cu 复合膜沉积时间为 2 h, Cu 含量为 12.96 at% 时, 此时复合膜中 TiN 晶粒尺寸最小, 复合膜硬度达到最大值 2976 HV. 根据由 Barna 和 Adamik 构造的结构区域模型, 第二相金属作为杂质相在薄膜生长过程中起到阻止第一相氮化物微晶颗粒生长的作用; 当所添加的元素含量增加时, 会抑制颗粒的生长和刺激更多的成核导致球状的微结构形成. 根据霍尔佩奇效应, 位错不能穿过晶粒边界, 晶界能有效阻止位错的产生和裂

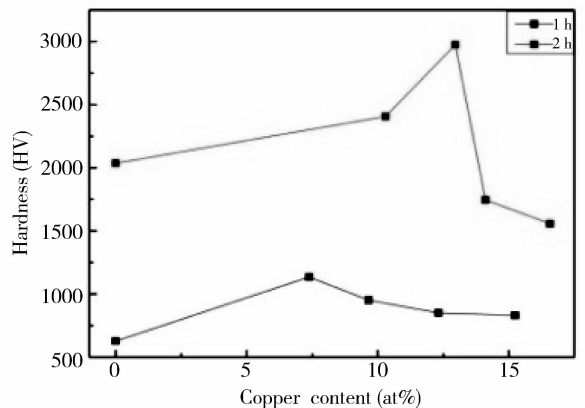


图 7 不同 Cu 含量复合膜的硬度

Fig. 7 Hardness of composite films as a function of the Cu content

纹的扩散,使薄膜硬度增强;当 Cu 的含量过高时, Cu 做为软相的作用更为明显,引起薄膜硬度降低^[16]. 本实验中,沉积时间为 2 h 的复合膜硬度整体高于沉积时间为 1 h 的复合膜硬度;这是因为本实验中所用不锈钢基体为软基体,当沉积时间变为原来的 2 倍时,复合膜的厚度明显增加,基体对复合膜硬度影响减小,使复合膜的硬度增加.

4 结 论

(1) 纯 TiN 膜呈现出明显的柱状结构. 在 TiN-Cu 复合膜中, Cu 的加入会阻止 TiN 柱状晶的生长,细化 TiN 晶粒.

(2) 在沉积的 TiN-Cu 复合膜中,随着 Cu 靶电流的增加,沉积薄膜中 Cu 含量增加,薄膜表面的颗粒越大.

(3) 纯 TiN 薄膜表现出明显的(111)择优取向;金属 Cu 的加入,改变了纯 TiN 薄膜的择优取向;随着金属 Cu 含量的增加, TiN-Cu 复合膜中 TiN(200)的衍射峰逐渐增强, TiN(220)的衍射峰逐渐减弱.

(4) 复合膜的硬度与薄膜中 Cu 的含量和沉积条件有关. 在 TiN-Cu 复合膜中,随着金属 Cu 含量的增加,复合膜的硬度先增加后减小;当沉积时间为 2 h,脉冲负偏压为 200 V 时,此时 Cu 含量为 12.96 at%,复合膜硬度达到最大值为 2976 HV.

参考文献:

- [1] Lagrini A, Charvet S, Benlahsen M, *et al.* Microstructure and electronic investigations of carbon nitride films deposited by RF magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Film*, 2005, 482: 41.
- [2] Voevodin A A, Zabinski J S. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications [J]. *Compos Sci Technol*, 2005, 65: 741.
- [3] 张志国, 张森. 新型超硬材料 BC₂N 的第一性原理研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2015, 5: 25.
- [4] Musil J, Vlcek J. Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size [J]. *Mater Chem Phys*, 1998, 54: 116.
- [5] Musil J, Vlcek J. Magnetron sputtering of hard

- nanocomposite coatings and their properties [J]. *Surf Coat Technol*, 2001, 142: 557.
- [6] Zhang L, Ma G J, Lin G Q, *et al.* Synthesis of Cu doped TiN composite films deposited by pulsed bias arc ion plating [J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res*, 2014, 320: 17.
- [7] Rahmati A. Reactive DC magnetron sputter deposited Ti - Cu - N nanocomposite thin films at nitrogen ambient [J]. *Vacuum*, 2011, 85: 853.
- [8] Patsalas P, Abadias G, Matenoglou G M, *et al.* Electronic and crystal structure and bonding in Ti-based ternary solid solution nitrides and Ti - Cu - N nanocomposite films [J]. *Surf Coat Technol*, 2010, 205: 1324.
- [9] 王丹, 高吉成, 张骥群, 等. 沉积参数对 Ni-Co 镀层成分及微观结构影响研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2013, (1): 24.
- [10] Pinakidou F, Paloura E C, Matenoglou G M, *et al.* Nanostructural characterization of TiN - Cu films using EXAFS spectroscopy [J]. *Surf Coat Technol*, 2010, 204: 1933.
- [11] Myung H S, Lee H M, Shaginyan L R, *et al.* Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings [J]. *Surf Coat Technol*, 2003, 163: 591.
- [12] Myung H S, Han J G, Boo J H. A study on the synthesis and formation behavior of nanostructured TiN films by copper doping [J]. *Surf Coat Technol*, 2004, 177: 404.
- [13] Jones M I, McColl I R, Grant D M. Effect of substrate preparation and deposition conditions on the preferred orientation of TiN coatings deposited by RF reactive sputtering [J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 132: 143.
- [14] Zhao Y, Wang X, Xiao J, *et al.* Ti - Cu - N hard nanocomposite films prepared by pulse biased arc ion plating [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 258: 370.
- [15] 刘清平, 曲敬信, 潘国顺. 多弧离子镀(Ti,Cr)N膜层工艺及性能 [J]. *机械工程材料*, 2002, 26: 20.
- [16] Myung H S, Lee H M, Shaginyan L R, *et al.* Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings [J]. *Surf Coat Technol*, 2003, 163: 591.