脉冲偏压频率对 TiSiN/TiAlN 纳米多层膜结构和性能的影响规律

魏永强，游业豪，蒋志强

（郑州航空工业管理学院 航空工程学院，郑州 450015）

摘 要：目的 研究脉冲偏压频率对 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜结构和性能的影响，优化工艺参数，以提高薄膜的性能。**方法** 采用脉冲偏压电弧离子镀，在 M2 高速钢和单晶硅基底上以不同脉冲偏压频率沉积 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜，采用扫描电子显微镜（SEM）、能谱仪（EDS）、X 射线衍射仪和纳米压痕仪，研究脉冲偏压频率对 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的表面形貌、元素成分、截面形貌、相结构和纳米硬度的影响。**结果** TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜表面的大颗粒直径主要集中在 1 μm 以下，随着脉冲偏压频率的变化，大颗粒的数量为 184~234，所占面积为 40.686~63.87 μm^2；主要元素为 Ti 元素和 N 元素，所占原子比分别为 48%和 50%，Si 和 Al 元素的含量较少；多层结构不明显，截面形貌可观察到柱状晶的细化，80 kHz 时出现片状化结构；以(111)晶面为择优取向，晶粒尺寸在 20 nm 左右；纳米硬度为 28.3~32.3 GPa，弹性模量为 262.5~286.8 GPa。**结论** 50 kHz 时，TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜表面大颗粒的数量最少，为 184 个；70 kHz 时大颗粒所占面积最小，为 40.686 μm^2；晶粒尺寸在 50~60 kHz 时发生细化，60 kHz 时，晶粒尺寸达到最小值 19.366 nm，纳米硬度和弹性模量分别达到最大值 32.3 GPa 和 308.6 GPa，脉冲偏压频率的最佳频率范围为 50~70 kHz。

关键词：电弧离子镀；纳米多层膜；TiSiN/TiAlN；脉冲偏压频率；纳米硬度

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2021)12-0311-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.12.030

Effects of Pulse Bias Frequency on the Microstructure and Properties of TiSiN/TiAlN Nano-Multilayer Films

WEI Yong-qiang, YOU Ye-hao, JIANG Zhi-qiang

(School of Aeronautics and Astronautics, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450015, China)

ABSTRACT: Effects of the pulse bias frequency on the microstructure and properties of TiSiN/TiAlN nano-multilayer films were investigated for optimizing the process parameters and improving the performances. The TiSiN/TiAlN nano-multilayer

收稿日期：2021-06-07；**修订日期：**2021-09-27

Received：2021-06-07；**Revised：**2021-09-27

基金项目：国家自然科学基金（51401182）；航空科学基金（2016ZE55013）；河南省高等学校重点科研项目指导计划（22B430030）

Fund：Supported by National Natural Science Foundation of China (51401182), Aeronautical Science Foundation of China (2016ZE55013), Guiding Project of Key Scientific Research Projects of Higher Education Institutions of Henan Province of China (22B430030)

作者简介：魏永强（1980—），男，博士，副教授，主要研究方向为表面改性及硬质薄膜。

Biography：WEI Yong-qiang (1980—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification and hard coating.

引文格式：魏永强，游业豪，蒋志强. 脉冲偏压频率对 TiSiN/TiAlN 纳米多层膜结构和性能的影响规律[J]. 表面技术，2021，50(12)：311-319.

WEI Yong-qiang, YOU Ye-hao, JIANG Zhi-qiang. Effects of pulse bias frequency on the microstructure and properties of TiSiN/TiAlN nano-multilayer films[J]. Surface technology, 2021, 50(12): 311-319.

film were deposited by arc ion plating technology with defferent pulse bias frequency on M2 high-speed steel and monocrystalline silicon substrates. The surface morphology, element composition, cross-section morphology, phase structure and nanohardness of the TiSiN/TiAlN nano-multilayer films were investigate by scanning electron microscope (SEM), energy spectrometer (EDS), X-ray diffractometer and nanoindenter. The diameter of the macroparticles on the surface of the TiSiN/TiAlN nano-multilayer film was mainly concentrated below 1 μm. With the change of the pulse bias frequency, the number of macroparticles was 184~234, and the area was 40.686~63.87 μm^2. The main elements of TiSiN/TiAlN nano-multilayer films were Ti and N, which reached to 48% and 50%, respectively. The contents of Si and Al were small. The multilayer structure was not obvious from the cross-sectional morphology, and columnar crystals of TiSiN/TiAlN nano-multilayer films refined. Flaky structure of the crystals appeared at 80 kHz. The TiSiN/TiAlN nano-multilayer films were crystallized with preferred orientation (111) crystallographic planes. The grain size was about 20 nm. The nano hardness was between 28.3~32.3 GPa, and the elastic modulus was between 262.5~286.8 GPa. The number of macroparticles on the surface of the TiSiN/TiAlN nano-multilayer films reached the minimium 184 at 50 kHz. The area occupied by macroparticles reached the minimium 40.686 μm^2 at 70 kHz. the grain size was refined at 50~60 kHz. The grain size reached the minimum value of 19.366 nm at 60 kHz. The nano-hardness and the elastic modulus reached the maximum values of 32.3 GPa and 308.6 GPa, respectively. 50~70 kHz was the best the pulse bias frequency range.

KEY WORDS: arc ion plating; nano multilayer film; TiSiN/TiAlN; pulsed bias frequency; nano hardness

为了提升硬质薄膜的力学性能和抗氧化性，在 TiN 薄膜中，通过掺杂 Al、Si 元素，使 Si_3N_4 非晶相与纳米级的 TiN 之间形成包裹层，可以有效阻止晶界滑移和位错运动，获得高硬度、强韧性等。在将 TiAlN 与 TiSiN 结合，实现 TiSiN/TiAlN 纳米多层结构的研究中[1-4]，通过调制周期，控制 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的应力[5]，可以使其比 TiSiN 和 TiAlN 薄膜具有更高的硬度和更低的摩擦系数[1]。人们通过在基体上施加脉冲偏压[6-7]，调整脉冲偏压幅值[8-9]、占空比[9-12]和频率[6]产生等离子体鞘层振荡[13-15]，对等离子体的能量进行有效调节，来实现薄膜性能和结构的优化。Zhang 等人[16]改变脉冲频率（5~100 kHz），发现脉冲频率为 60 kHz 时，离子能量和离子密度最高。赵彦辉等人[17]采用正交试验研究脉冲偏压参数，发现脉冲偏压幅值是影响 Ti/TiN 薄膜硬度的最主要因素，其采用的脉冲偏压频率变化范围为 20~40 kHz。Aharonov 等人[18]研究了脉冲偏压幅值、占空比和频率对 TiN 薄膜制备过程中大颗粒缺陷变化规律的影响，发现大颗粒的数量主要取决于脉冲偏压幅值和占空比，而频率对其几乎没有影响，其采用的脉冲偏压频率范围为 0~40 kHz。李正阳等人[19]研究发现脉冲偏压频率变化引起的离子振荡，改变了基体与接地电位的距离，对 TiN 薄膜沉积速率影响较大，其采用的脉冲偏压频率为 15~45 kHz。目前，对于电弧离子镀中涉及 40 kHz 以上频率变化对多层薄膜微观结构和性能的影响研究涉及较少。本文采用脉冲偏压电弧离子镀技术在 M2 高速钢表面制备 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜，研究脉冲偏压频率变化对 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜微观结构和纳米硬度的影响规律，并对微观结构与强化机制之间的影响规律进行探讨分析。

1 实验

1.1 TiSiN/TiAlN 纳米多层膜的制备

采用北京泰科诺 TSU-650 多功能离子镀膜机，通过改变脉冲偏压频率，分别在高速钢、单晶硅片上沉积 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜。图 1 为电弧离子镀真空镀膜系统示意图。工件距靶材 25 cm，镀膜室壁上有 3 个靶位，分别安装高纯 Ti 靶（99.9%）、TiAl（原子比 50∶50）合金靶和 TiSi（原子比 80∶20）合金靶，靶材尺寸为 ϕ100 mm×40 mm，反应气体采用高纯 Ar、高纯 N_2（99.999%）。

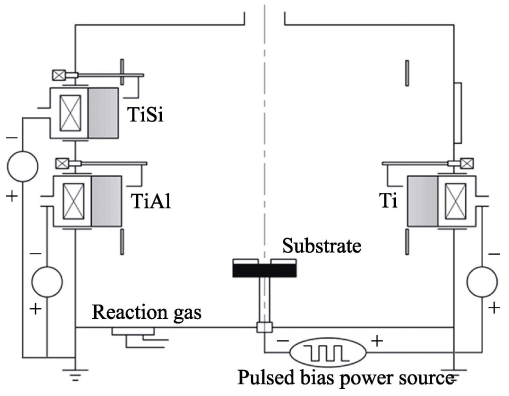


图 1 电弧离子镀真空镀膜系统

Fig.1 Schematic diagram of arc ion plating system

镀膜采用 M2 高速钢，基体尺寸为 ϕ30 mm×3 mm，单晶硅片尺寸为 10 mm×10 mm×0.5 mm。M2 高速钢基体的预处理工艺顺序为：采用电火花线切割将直径为 ϕ30 mm 的圆钢切成尺寸为 ϕ30 mm×3 mm 的圆片→1240 ℃高温淬火→560 ℃回火热处理 3 次→圆片磨

床双面打磨→600#水砂纸打磨→800#水砂纸打磨→1 μm 的金刚石抛光剂抛光处理至镜面状态为止→丙酮中超声清洗 5~10 min→无水乙醇中超声清洗 5~10 min→烘干→放入真空室样品台。当真空度达到 5×10^{-3} Pa、真空室内温度达到 200 ℃以上时，开始进行薄膜沉积。沉积主要包括 4 个过程：1）以 40 mL/min 的流量通入高纯 Ar 气体，Ti 靶弧电流为 80 A，脉冲偏压幅值为−800 V，占空比为 40%，脉冲偏压频率为 40 kHz，Ti 离子轰击清洗基体表面 10 min；2）关闭高纯 Ar 气体，以 60 mL/min 的流量通入高纯 N_2 气体，Ti 靶弧流为 80 A，脉冲偏压幅值为−300 V，占空比为 40%，脉冲偏压频率为 40 kHz，沉积 10 min 制备 TiN 过渡层，以提高膜基结合强度；3）Ti 靶电流设为 80 A，交替打开 TiSi 靶和 TiAl 靶，进行 TiSiN/TiAlN 多层薄膜沉积，具体实验参数见表 1；4）关机取样，通氮气冷却真空室，当温度降至 150 ℃以下时，关闭真空系统，取出镀膜样品。

表 1　TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜制备的实验参数

Tab.1 Experimental parameters of TiSiN/TiAlN nano-multilayer films

Processing parameter	Value
Ti, TiSi, TiAl arc current/A	80
Pulse bias frequency/kHz	40, 50, 60, 70, 80
Pulse bias voltage/V	300
Pulse bias duty cycle/%	40
N_2 flow rate/(mL·min^{-1})	100
Deposition period/s	t_{TiSi}/t_{TiAl}=180/120
Vacuum pressure/Pa	5×10^{-3}
Deposition temperature/℃	≥200
Deposition time/min	60

1.2　膜层结构表征与性能测试

采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪（德国布鲁克）对 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜相结构进行检测，扫描角度为 20°~80°，扫描速度为 2(°)/min。采用场发射扫描电子显微镜 SIGMA HV-01-043（德国蔡司）对薄膜表面、截面进行分析观察，利用 Nano Xflash Detector 5010 能谱仪（德国布鲁克）对多层薄膜的元素成分进行检测。采用 CSM 超纳米压痕仪（UNHT，安东帕瑞士）对膜层进行纳米硬度检测，压入深度约为 0.1 μm，即膜层厚度的 1/10 左右，施加最大载荷为 10 mN，加载速度和卸载速度为 20 mN/min，保持时间为 5 s，在膜层不同位置选取 5 个点进行检测，取平均值作为最终测量结果。

2　结果与讨论

2.1　表面形貌

图 2 所示为不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层膜的表面形貌。随着脉冲偏压频率的增加，薄膜表面的大颗粒数量以及脱落引起的微孔或微坑缺陷逐渐减少，且大颗粒的尺寸也变小。大颗粒在空间传输过程中，主要受到 4 种作用力[13,20-21]——自身重力、电场力、离子拖曳力和热泳力，在等离子体鞘层中（基体附近）的受力情况[13]则主要以前 2 种力为主。当大颗粒尺寸较小（5 μm 以下）时[13,20]，鞘层区域内大颗粒受到的电场力均大于离子拖曳力与重力之和，尤其是半径越小，电场力对大颗粒的排斥力越显

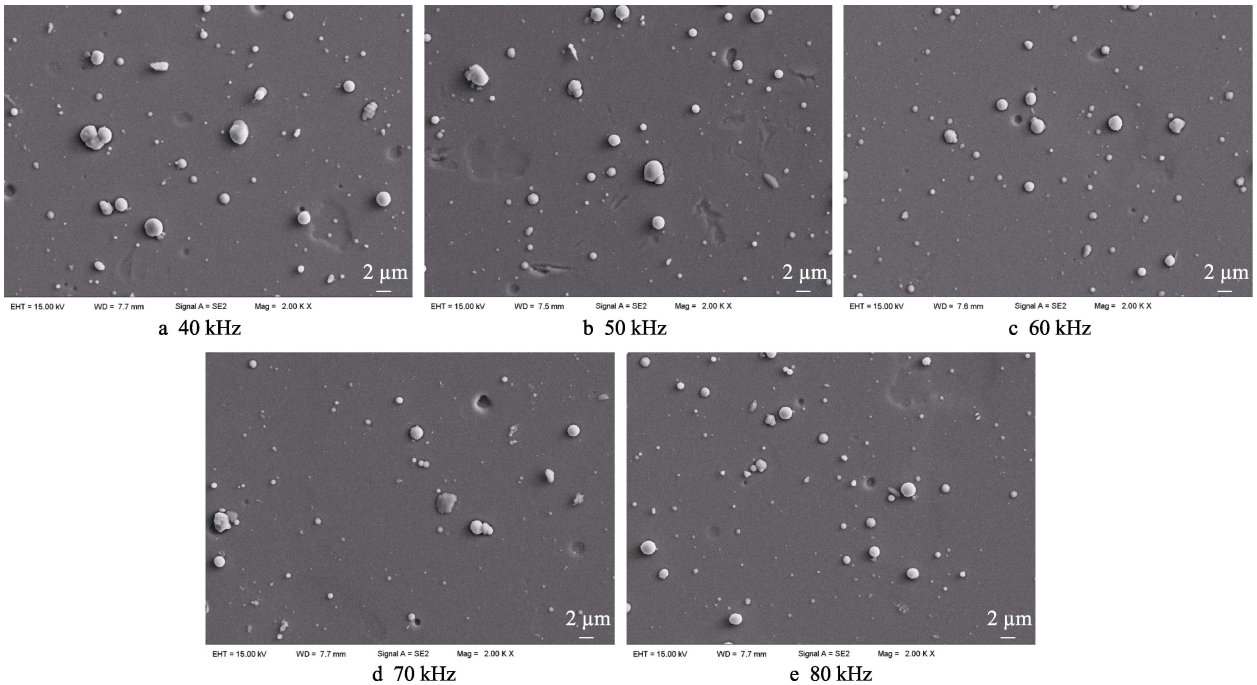
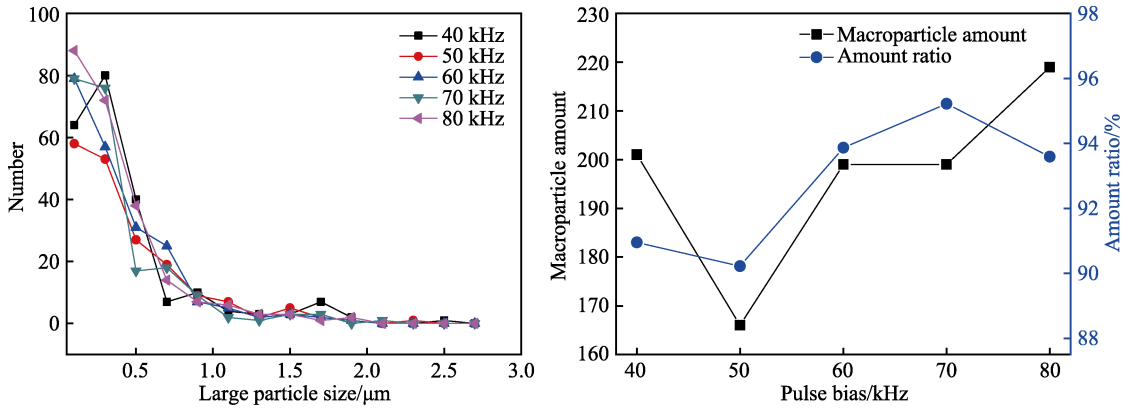


图 2　不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的表面形貌

Fig.2 SEM surface morphology of the deposited TiSiN/TiAlN nano-multilayer films with different pulse bias frequency

著，可以有效阻止大颗粒沉积在薄膜表面。随着脉冲偏压频率的增加，等离子体鞘层的周期性变化加速，鞘层振荡使更多的负电荷到达大颗粒周围，对大颗粒的充电过程反复进行，充电频率随着脉冲偏压频率的升高而增加[22]，大颗粒表面所带的负电荷增多；在基体负偏压的作用下，大颗粒受到的电场力（排斥力）增加[15]，能够到达基体表面的大颗粒数量减少，使薄膜的表面质量得到明显改善。而多层薄膜表面出现的微坑或微孔缺陷，主要是由于大颗粒与薄膜之间附着力较弱，在离子轰击或者薄膜与大颗粒之间内应力的作用下，大颗粒从薄膜表面脱落而形成[23]。

采用 ImageJ 图像分析软件，对不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层膜的表面形貌进行分析，图 3a 所示为不同脉冲偏压频率下薄膜表面的大颗粒数量和尺寸统计结果。大颗粒的总数目分别为 221、184、212、209、234，其中直径 1 μm 以下的大颗粒数目分别为 201、166、199、199 和 219，占其总数的比例分别为 90.95%、90.22%、93.87%、95.22%和 93.59%（如图 3b 所示），直径在 1 μm 以上的颗粒数目分别为 20、18、13、10 和 15。大颗粒的尺寸主要在直径 1 μm 以下，随着脉冲偏压频率的增加，直径 1 μm 以上的大颗粒数量占比不断减少。脉冲偏压频率引起基体周围等离子体鞘层发生振荡周期性变化，鞘层振荡使更多的负电荷到达大颗粒周围，对大颗粒的充电过程反复进行，并且频率增加，引起薄膜表面大颗粒缺陷的减少[13,15,23]。



a 薄膜表面大颗粒尺寸和数量分布　　b 直径1 μm以下大颗粒的数量和所占比例

图 3　不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜表面大颗粒数目统计结果

Fig.3 Macroparticles number of the deposited TiSiN/TiAlN nano-multilayer films with different pulse bias frequency: a) size and quantity distribution of macroparticles on the film surface; b) the ratio and number of macroparticles below 1 μm in diameter

图 4 所示为表面大颗粒所占面积和面积比统计结果。随着脉冲偏压频率从 40 kHz 增加到 80 kHz，大颗粒所占 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的表面积分别为 63.87、52.506、44.952、40.686、46.351 μm^2，所占总面积（54.04 μm×38.41 μm=1922.04 μm^2）的比例分别为 3.323%、2.732%、2.339%、2.117%和 2.412%。从 40 kHz 增加至 70 kHz 过程中，由 63.87 μm^2 降至最小值 40.686 μm^2。当脉冲偏压频率为 50 kHz 时，大颗粒的数目最少（如图 3a），但是直径 1 μm 以上的大颗粒数量占比较高，大颗粒所占的面积仅低于 40 kHz 下的值；当脉冲偏压频率增加至 60 kHz 或 70 kHz 时，大颗粒的数目出现增加，其所占的面积比降低，原因在于直径 1 μm 以下的大颗粒数量和占比增加（如图 3b）；当脉冲偏压频率增加到 80 kHz 时，大颗粒所占面积又增加到 46.351 μm^2。脉冲偏压频率的变化对表面大颗粒的沉积有所改善，随着脉冲偏压频率的增加，对 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜表面尺寸较大的大颗粒清除效果增强[17]，引起大颗粒的所占面积比逐渐减小。

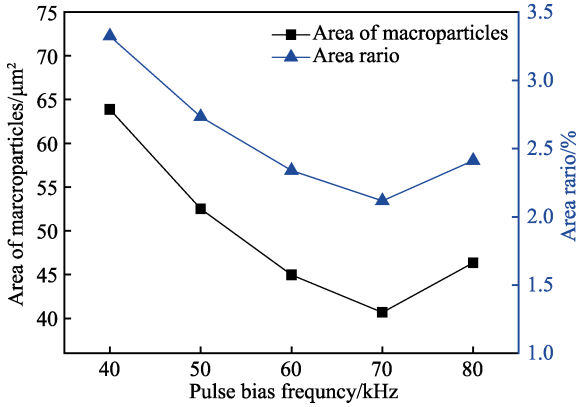


图 4　不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜表面大颗粒所占面积及面积比

Fig.4 Marcroparticles area and area ratio of the deposited TiSiN/TiAlN nano-multilayer films with different pulse bias frequency

2.2　截面形貌

图 5 所示为不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的截面形貌和厚度。在基体上沉积 TiN 过

渡层，以实现 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜与基体之间的良好结合，在过渡区域界面位置处的膜层组织细密。对于交替沉积的 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜，由于 Ti 靶持续产生 Ti 离子和单层薄膜沉积速率较低，多层薄膜截面的结构分层不明显。如图 5a 所示，当脉冲偏压频率为 40 kHz 时，多层薄膜的截面形貌中柱状晶结构显著，直接贯穿整个多层薄膜的截面；随着脉冲偏压频率逐渐增加，由柱状晶结构向片状晶结构演化，没有出现贯穿整个膜层的柱状晶组织，晶体组织逐渐致密，如图 5b—5e 所示。脉冲偏压频率为 80 kHz 时，电弧等离子体振荡加速过程加剧，引起离子能量的提高，促进了薄膜晶体组织的生长，片状晶体组织取代柱状晶结构，如图 5e 中间位置所示。脉冲偏压频率改变了偏压作用的周期，在基体表面的鞘层随着频率变化而改变，引起进入鞘层的离子加速周期变化，改变了对离子能量提升的作用，进而改变了薄膜的生长机制[24-25]。由于在 TiN 中掺入了 Al、Si 元素，对部分 Ti 进行了置换，使得柱状晶细化，晶粒尺寸计算结果也证实了多层薄膜截面中晶体组织的演化规律。如图 5f 所示，当脉冲偏压频率为 70 kHz 时，膜层厚度下降至 1.01 μm。脉冲偏压频率的增加，改变了基体附近等离子体鞘层的振荡，使沉积离子的密度发生变化，并随着基体的转动位置变化，薄膜的厚度发生变动，总体保持为~1 μm。

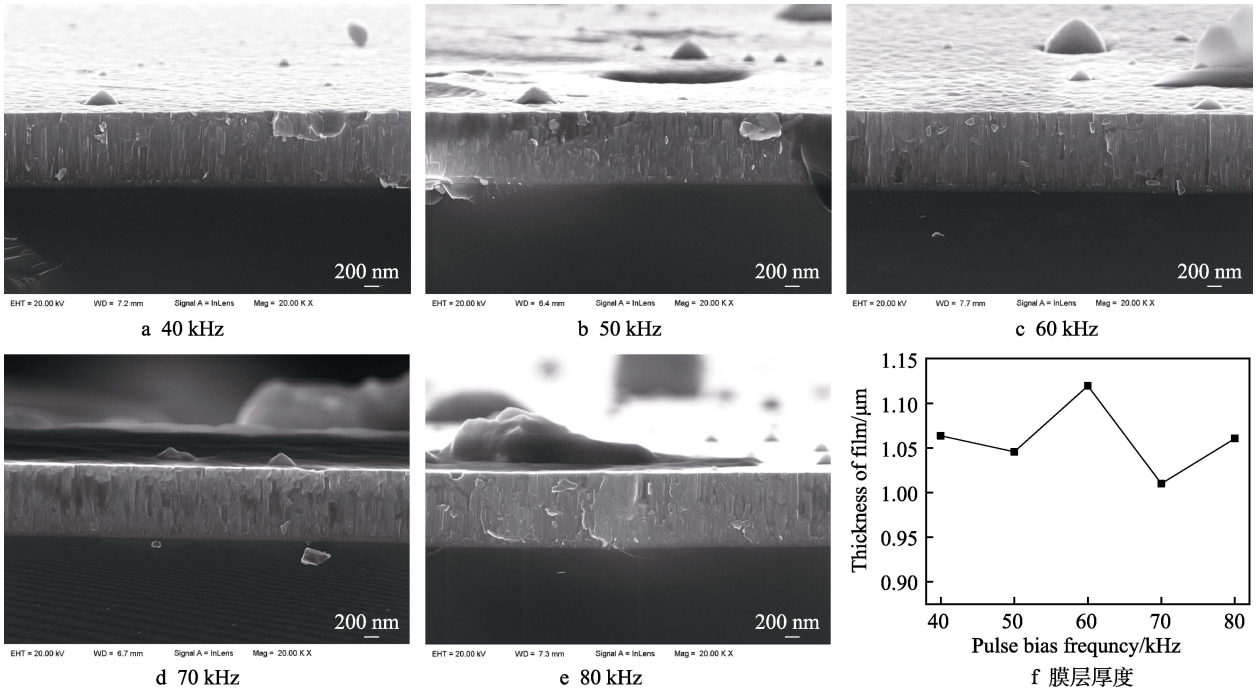


图 5　不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的截面形貌及厚度

Fig.5 SEM cross-section morphology of the deposited TiSiN/TiAlN nano-multilayer films with different pulse bias frequency: f) film thickness results

2.3　薄膜成分和相结构分析

图 6 所示为不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的元素组成分析结果，TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜中元素成分主要是 N 和 Ti，只有少量 Al 和 Si。随着脉冲偏压频率的变化，Ti 元素的原子数分数为 49.1%~50.28%，N 元素的原子数分数为 48.3%~50.14%，Si 元素的原子数分数为 0.96%~1.59%，Al 元素的原子数分数为 0.01%~0.19.%，各元素含量并没有随脉冲偏压频率改变而发生显著变化，说明脉冲偏压频率的变化对元素含量影响较小。

图 7 所示为不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的 XRD 衍射图谱以及基体和 TiN 标准 PDF 卡片图谱。通过对比 TiN 标准 PDF 卡片(65-0414、38-1420)、AlN 标准 PDF 卡片（ 25-1495、46-1200 ）

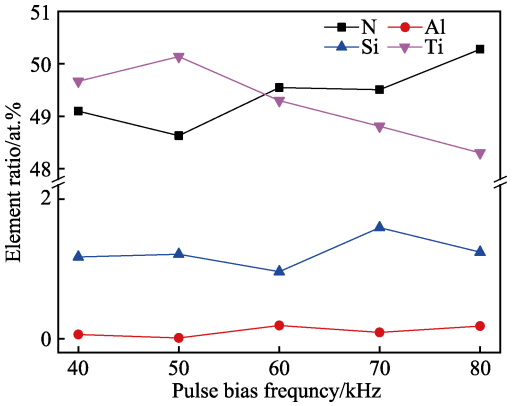


图 6　不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的元素成分

Fig.6 Chemical composition of the deposited TiSiN/TiAlN nano-multilayer films with different pulse bias frequency

和相关 TiSiN、TiAlN[26-27]的 XRD 结果可知，在衍射角分别为 36.5°、42.4°、61.5°、77.5°时，沉积的 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜与标准卡片的衍射峰有较好对应，其主要衍射峰为(111)、(200)、(220)和(222)晶面的衍射峰。在 44.5°衍射角位置，除了对应高速钢基体相之外，还对应 AlN 相的(200)晶面。在 XRD 衍射峰中，并没有发现 TiSiN 三元相，一方面在于 Al、Si 元素含量较少，另外一方面是由于 Si 和 N 会形成非晶态 Si_3N_4 化合物[28-29]。TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜相结构以面心立方结构的(111)晶面为主峰，与标准卡片对比，其峰值位置向左偏移，原因在于 Al、Si 元素掺杂在 TiN 晶格中，导致其晶格发生畸变，引起晶面间距和晶格参数增大[30]。随着脉冲偏压频率的增加，在 36.3°衍射角位置，(111)晶面衍射峰变得尖锐，峰值强度持续增长，说明多层薄膜的结晶度变高，在此位置晶体生长择优取向明显。在 61.5°衍射角位置，(220)晶面的衍射峰较宽，峰强逐渐变低，说明在这个方向晶体生长的择优取向降低。在 77°衍射角位置，随着脉冲偏压频率的增加，(222)晶面峰值强度逐渐增高，择优取向有所增加，衍射峰较标准 PDF 卡片向右发生偏移。这是由于 Al 原子取代 Ti 原子，引起晶格常数变小，使衍射峰的位置发生变化。在沉积离子到达基体表面的过程中，脉冲偏压频率的增加引起基体附近等离子体鞘层振荡加快，基体负偏压电场做功引起离子能量变化。随着鞘层性质及距离基体位置不同而发生复杂变化[13,15,31]，鞘层振荡将对离子进行反复加速，引起离子能量的增加。在脉冲偏压幅值为−300 V 和占空比为 40%的条件下，高能离子的轰击可以提供薄膜生长过程中原子的迁移能，促进原子的迁移，使 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜沿着(111)晶面方向生长[32-33]，引起(111)晶面的择优生长趋向更加显著。

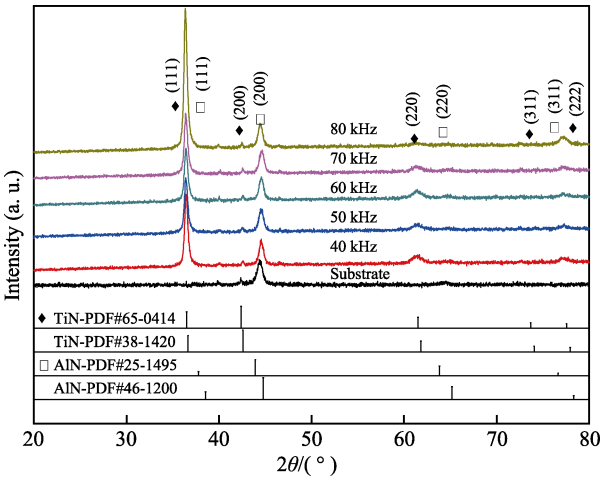


图 7　不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的 XRD 衍射图谱

Fig.7 XRD of the deposited TiSiN/TiAlN nano-multilayer films with different pulse bias frequency

根据谢乐公式（Scherrer）计算 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜在(111)择优取向晶面处的晶粒尺寸[34]，如式(1)所示。

$$D=\frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \tag{1}$$

式中：D 表示晶粒尺寸；β_{hkl} 表示衍射峰的半高宽；k 表示谢乐常数，取值为 0.89；铜的 X 射线波长 λ=0.154 056 nm；θ 表示衍射峰对应的衍射角。其中，半高宽、衍射角均为弧度制。晶粒尺寸计算结果见表 2，随着脉冲偏压频率的增加，晶粒尺寸由 40 kHz 时的 20.572 nm 减小至 60 kHz 时的 19.366 nm 后，又在 80 kHz 时增加至 20.364 nm，但其晶粒尺寸基本维持在 20 nm，与截面形貌中观察到的多层薄膜晶粒生长趋势有一定的对应。

表 2　(111)晶面的晶粒尺寸计算参数

Tab.2 Calculated crystalline size of (111) crystal plane

Pulse bias frequncy/kHz	Diffraction angle 2θ/(°)	FWHM/(°)	Grain size/nm
40	36.409	0.402	20.572
50	36.391	0.419	19.736
60	36.384	0.427	19.366
70	36.374	0.411	20.119
80	36.332	0.406	20.364

2.4　纳米硬度及强化机理分析

图 8 所示为不同脉冲偏压频率下制备的 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的载荷-位移曲线、纳米硬度和弹性模量。图 8a 表明，随着载荷增大，压痕深度逐渐增加，60 kHz 时的 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜压痕深度最小，薄膜的力学性能最佳。如图 8b 所示，随着脉冲偏压频率从 40 kHz 增加到 60 kHz，纳米硬度由 28.9 GPa 上升至最大值 32.3 GPa，弹性模量由 286.8 GPa 上升至最大值 308.6 GPa；在 70 kHz 时，纳米硬度和弹性模量分别下降至最小值 28.3 GPa 和 262.5 GPa；脉冲偏压频率增加至 80 kHz 时，纳米硬度和弹性模量又达到 28.9 GPa 和 294.9 GPa。当脉冲偏压频率从 40 kHz 增加到 60 kHz 时，(111)晶面的晶粒尺寸由 20.572 nm 减小至 19.366 nm，当脉冲偏压频率从 70 kHz 增加到 80 kHz 时，晶粒尺寸又增加至 20.364 nm，晶粒尺寸呈现先减小、后增大的变化趋势。根据 Hall-Petch 强化效应，晶粒的细化使得硬度增加，且晶界密度的增加对位错运动有一定限制作用，位错跨越晶界的可能性减小[35]，不易发生跨晶界的移动，因此 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜抵抗变形的能力增强，纳米硬度和弹性模量增加[36]；同时，多层薄膜中 TiSiN 层和 TiAlN 层之间的弹性模量存在差异[37]，弹性模量

较高的一层阻止了位错在膜层界面间的运动，使多层薄膜的硬度增加。当脉冲偏压频率为 70 kHz 时，多层薄膜中 Si 含量达到最大值 1.59%，有可能形成 Si_3N_4 非晶相结构，减弱多层薄膜的界面强化作用，此外，基底效应也会引起硬度的降低，导致硬度降低至最小值 28.3 GPa[38]。

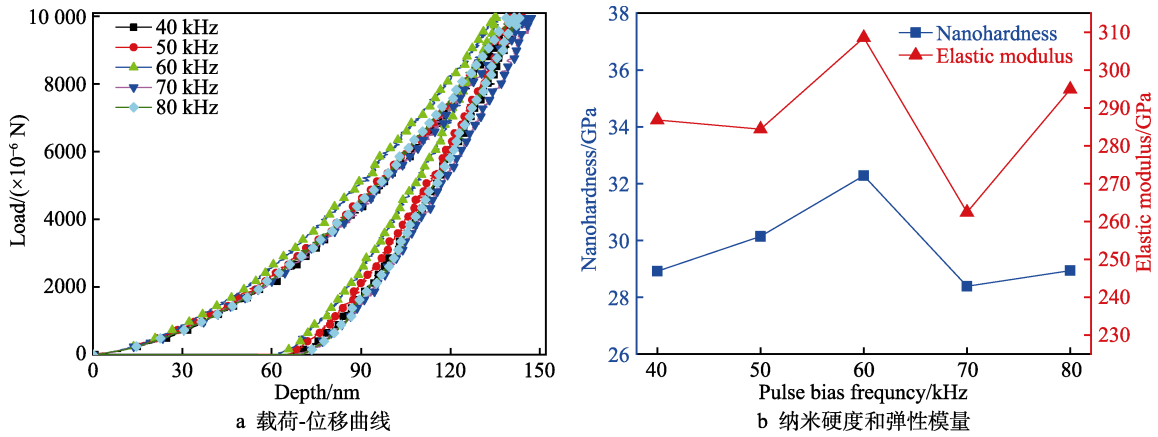


图 8　不同脉冲偏压频率下 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的纳米硬度、弹性模量和载荷-位移曲线

Fig.8 Nano-hardness, elastic modulus and load displacement curve of the deposited TiSiN/TiAlN nano-multilayer films with different pulse bias frequency: a) the load displacement curve; b) nano-hardness and elastic modulus

3　结论

1）对 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜表面进行形貌分析，发现薄膜表面结构均匀，在脉冲偏压频率为 70 kHz 时，大颗粒面积占比达到 2.12%，1 μm 以下颗粒数目占比达到 95.22%。随着脉冲偏压频率的增加，薄膜中 Ti 质量分数为 49.1%~50.28%，N 质量分数为 48.3%~50.14%，Si 质量分数为 0.96%~1.59%，Al 质量分数为 0.01%~0.19%，脉冲偏压频率对 TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的元素含量影响不大。

2）TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的厚度为~1 μm，当脉冲偏压频率为 60 kHz 时，多层薄膜的厚度达到最大值 1.1 μm。Ti 靶持续产生等离子体导致分层结构不明显，随着脉冲偏压频率逐渐增加，引起离子能量增大，多层薄膜由柱状晶结构向片状晶结构演化。

3）TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜以(111)晶面为择优取向，主要以 TiN 相结构为主。Al、Si 元素的掺杂和脉冲偏压频率对等离子体能量的影响，引起(111)晶面峰值位置的偏移，脉冲偏压频率为 60 kHz 时，(111)晶面的晶粒尺寸达到最小值 19.366 nm，

4）TiSiN/TiAlN 纳米多层薄膜的纳米硬度均在 28 GPa 以上，当脉冲偏压频率为 60 kHz 时，晶粒尺寸最小，纳米硬度和弹性模量分别达到最大值 32.3 GPa 和 308.6 GPa。

参考文献：

[1] CHANG C L, CHEN W C, TSAI P C, et al. Characteristics and performance of TiSiN/TiAlN multilayers coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation[J]. Surface and coatings technology, 2007, 202(4-7): 987-992.

[2] KUMAR C S, PATEL S K. Performance analysis and comparative assessment of nano-composite TiAlSiN/TiSiN/TiAlN coating in hard turning of AISI 52100 steel[J]. Surface and coatings technology, 2018, 335: 265-279.

[3] KUMAR C S, PATEL S K. Effect of duplex nanostructured TiAlSiN/TiSiN/TiAlN-TiAlN and TiAlN-TiAlSiN/TiSiN/TiAlN coatings on the hard turning performance of Al_2O_3-TiCN ceramic cutting tools[J]. Wear, 2019, 418-419: 226-240.

[4] CHEN Zi-liang, LOU Ming, GENG Dong-sen, et al. Effect of the modulation geometry on mechanical and tribological properties of TiSiN/TiAlN nano-multilayer coatings[J]. Surface and coatings technology, 2021, 423: 127586.

[5] BARTOSIK M, ARNDT M, RACHBAUER R, et al. Cross-sectional X-ray nano-diffraction and -reflectivity analysis of multilayered AlTiN-TiSiN thin films: Correlation between residual strain and bi-layer period[J]. Scripta materialia, 2015, 107: 153-156.

[6] FESSMANN J, OLBRICH W, KAMPSCHULTE G, et al. Cathodic arc deposition of TiN and Zr(C,N) at low substrate temperature using a pulsed bias voltage[J]. Materials science and engineering: A, 1991, 140: 830-837.

[7] OLBRICH W, FESSMANN J, KAMPSCHULTE G, et al. Improved control of TiN coating properties using cathodic arc evaporation with a pulsed bias[J]. Surface and coatings technology, 1991, 49(1-3): 258-262.

[8] YANG Zhong-tian, ZHU Li-ya, YANG Bing, et al. Structure and properties of Ti-Si-N coatings synthesized by combining cathode arc and middle-frequency magnetron sputtering[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 24(5): 702-705.

[9] 陈扬枝, 万玉林, 吕月玲. 多弧离子镀的工艺参数对 TiAlN 膜层性能的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48(12): 103-107.
CHEN Yang-zhi, WAN Yu-lin, LYU Yue-lin. Effects of process parameters on properties of TiAlN film by multi-arc ion plating[J]. Hot working technology, 2019, 48(12): 103-107.

[10] LUGSCHEIDER E, KNOTEK O, LÖFFLER F, et al. Deposition of arc TiAlN coatings with pulsed bias[J]. Surface and coatings technology, 1995, 76-77: 700-705.

[11] 付志强, 苗志玲, 岳文, 等. 脉冲偏压占空比对电弧离子镀TiAlN涂层的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(11): 3482-3486.
FU Zhi-qiang, MIAO Zhi-ling, YUE Wen, et al. Influence of duty ratio of pulsed bias on TiAlN coatings deposited by arc ion plating[J]. Rare metal materials and engineering, 2018, 47(11): 3482-3486.

[12] 郭朝乾, 林松盛, 石倩, 等. 基体负偏压及占空比对电弧离子镀 CrN 薄膜表面大颗粒和厚度的影响[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(13): 668-673.
GUO Chao-qian, LIN Song-sheng, SHI Qian, et al. Effects of negative substrate bias voltage and duty ratio on macroparticles and thickness of CrN film deposited by arc ion plating[J]. Electroplating & finishing, 2019, 38(13): 668-673.

[13] 郭慧梅, 林国强, 盛明裕, 等. 大颗粒在等离子体鞘层中的受力分析与计算[J]. 金属学报, 2004, 40(10): 1064-1068.
GUO Hui-mei, LIN Guo-qiang, SHENG Ming-yu, et al. Analysis and calculation of forces on macro- particles in plasma sheath[J]. Acta metallrugica sinica, 2004, 40(10): 1064-1068.

[14] LIN Guo-qiang, BAI Xiao, DONG Chuang, et al. Substrate temperature calculation for pulsed bias arc ion plating[J]. Surface and coatings technology, 2005, 194(2-3): 325-329.

[15] 黄美东, 林国强, 董闯, 等. 偏压对电弧离子镀薄膜表面形貌的影响机理[J]. 金属学报, 2003, 39(5): 510-515.
HUANG Mei-dong, LIN Guo-qiang, DONG Chuang, et al. Mechanism of effect of bias on morphologies of films prepared by arc ion plating[J]. Acta metallrugica sinica, 2003, 39(5): 510-515.

[16] ZHONG D, MISHRA B, MOORE J J, et al. Effect of pulsed plasma processing on controlling nanostructure and properties of thin film/coatings[J]. Surface engineering, 2004, 20(3): 196-204.

[17] 赵彦辉, 林国强, 李晓娜, 等. 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 [J]. 金属学报, 2005, 41(10): 1106-1110.
ZHAO Yan-hui, LIN Guo-qiang, LI Xiao-na, et al. Effect of plused bias on microhardness of Ti/TiN multilayer films deposited by arc ion plating[J]. Acta metallurgica sinica, 2005, 41(10): 1106-1110.

[18] AHARONOV R R, CHHOWALLA M, DHAR S, et al. Factors affecting growth defect formation in cathodic arc evaporated coatings[J]. Surface and coatings technology, 1996, 82(3): 334-343.

[19] LI Zheng-yang, ZHU Wu-biao, ZHANG Yong, et al. Effects of superimposed pulse bias on TiN coating in cathodic arc deposition[J]. Surface and coatings technology, 2000, 131(1-3): 158-161.

[20] 魏永强, 宗晓亚, 蒋志强, 等. 电弧离子镀中 Ti 大颗粒空间传输过程中受力变化特征分析[J]. 中国表面工程, 2017, 30(4): 27-35.
WEI Yong-qiang, ZONG Xiao-ya, JIANG Zhi-qiang, et al. Force characteristics analysis of Ti macroparticles space transmission in arc ion plating[J]. China surface engineering, 2017, 30(4): 27-35.

[21] ANDERS A. Growth and decay of macroparticles: A feasible approach to clean vacuum arc plasmas?[J]. Journal of applied physics, 1997, 82(8): 3679-3688.

[22] LIN Guo-qiang, ZHAO Yan-hui, GUO Hui-mei, et al. Experiments and theoretical explanation of droplet elimination phenomenon in pulsed-bias arc deposition[J]. Journal of vacuum science & technology A: Vacuum, surfaces, and films, 2004, 22(4): 1218-1222.

[23] 黄美东, 林国强, 董闯, 等. 负偏压在电弧离子镀沉积 TiN/TiCN 多层薄膜中的作用[J]. 金属热处理, 2001, 26(7): 17-20.
HUANG Mei-dong, LIN Guo-qiang, DONG Chuang, et al. Effect of negative bias on deposition of TiN/TiCN multilayer films by arc ion plating[J]. Heat treatment of metals, 2001, 26(7): 17-20.

[24] 赵彦辉, 史文博, 刘忠海, 等. 电弧离子镀沉积工艺参数的影响[J]. 真空, 2018, 55(6): 49-59.
ZHAO Yan-hui, SHI Wen-bo, LIU Zhong-hai, et al. Effect of deposition process parameters on arc ion plating[J]. Vacuum, 2018, 55(6): 49-59.

[25] ANDERS A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching[J]. Thin solid films, 2010, 518(15): 4087-4090.

[26] PENG Y H, CHEN Li, XU Y X, et al. Interface enhanced mechanical and thermal properties of TiSiN/TiAlN multilayers[J]. Journal of alloys and compounds, 2021, 861: 158571.

[27] GENG Dong-sen, ZENG Rui-kai, WU Zheng-tao, et al. An investigation on microstructure and milling performance of arc-evaporated TiSiN/AlTiN film[J]. Thin solid films, 2020, 709: 138243.

[28] FLINK A, ANDERSSON J M, ALLING B, et al. Structure and thermal stability of arc evaporated $(Ti_{0.33}Al_{0.67})_{1-x}Si_xN$ thin films[J]. Thin solid films, 2008, 517(2): 714-721.

[29] MILETIĆ A, PANJAN P, ŠKORIĆ B, et al. Microstructure and mechanical properties of nanostructured Ti-Al-Si-N coatings deposited by magnetron sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2014, 241: 105-111.

[30] ZHANG Jie, CHEN Li, KONG Yi, et al. Microstructure,

mechanical and thermal properties of TiAlTaN/TiAlSiN multilayer[J]. Vacuum, 2021, 187: 110138.

[31] 戚栋, 王宁会, 林国强, 等. 脉冲偏压电弧离子镀鞘层尺度演化的特性与分析[J]. 金属学报, 2006, 42(8): 861-864.
QI Dong, WANG Ning-hui, LIN Guo-qiang, et al. Characteristics and analysis of the sheath scaling evolution in pulsed bias arc ion plating[J]. Acta metallurgica sinica, 2006, 42(8): 861-864.

[32] ZHAO Biao-chun, ZHAO Xiao-xiao, LIN Liang-liang, et al. Effect of bias voltage on mechanical properties, milling performance and thermal crack propagation of cathodic arc ion-plated TiAlN coatings[J]. Thin solid films, 2020, 708: 138116.

[33] CHANG Yin-yu, CHAO Liang-chan. Effect of substrate bias voltage on the mechanical properties of AlTiN/CrTiSiN multilayer hard coatings[J]. Vacuum, 2021, 190: 110241.

[34] LIU Hui, YANG Fu-chi, TSAI Y J, et al. Effect of modulation structure on the microstructural and mechanical properties of TiAlSiN/CrN thin films prepared by high power impulse magnetron sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2019, 358: 577-585.

[35] FRIEDMAN L H, CHRZAN D C. Scaling theory of the hall-petch relation for multilayers[J]. Physical review letters, 1998, 81(13): 2715-2718.

[36] 史新伟, 李杏瑞, 邱万起, 等. 磁过滤电弧离子镀 TiN 薄膜的制备及其强化机理研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(5): 486-491.
SHI Xin-wei, LI Xing-rui, QIU Wan-qi, et al. Hardening mechanism of TiN coating by magnetic filtered arc ion plating[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2008, 28(5): 486-491.

[37] KOEHLER J S. Attempt to design a strong solid[J]. Physical review B, 1970, 2(2): 547-551.

[38] 王更柱, 陈添, 解志文, 等. Ti-Al-Si-N 涂层界面微结构研究[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(2): 179-183.
WANG Geng-zhu, CHEN Tian, XIE Zhi-wen, et al. Synthesis and interface structures of Ti-Al-Si-N coatings[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2015, 35(2): 179-183.

（上接第 310 页）

[19] 阎耀保, 付嘉华, 金瑶兰. 射流管伺服阀前置级冲蚀磨损数值模拟[J]. 浙江大学学报(工学版), 2015, 49(12): 2252-2260.
YIN Yao-bao, FU Jia-hua, JIN Yao-lan. Numerical simulation of erosion wear of pre-stage of jet pipe servo valve [J]. Journal of Zhejiang University (engineering science), 2015, 49(12): 2252-2260.

[20] SHAH S N, JAIN S. Coiled tubing erosion during hydraulic fracturing slurry flow[J]. Wear, 2008, 264(3-4): 279-290.

[21] 王博, 郭海莹, 耿孝恒, 等. 气固混合流对集输管道弯管的冲蚀模拟[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47(1): 46-52.
WANG Bo, GUO Hai-ying, GENG Xiao-heng, et al. Erosion simulation of gas-solid mixed flow in a bent pipe[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (natural science edition), 2020, 47(1): 46-52.

[22] 付鹏, 罗松, 杨卫平, 等. 垂直通风猪舍气流及温度场的 CFD 仿真优化[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2020(18): 34-38.
FU Peng, LUO Song, YANG Wei-ping, et al. CFD simulation optimization of airflow and temperature field in vertically ventilated pig house[J]. Heilongjiang animal science and veterinary medicine, 2020(18): 34-38.

[23] 裴泽光. 喷气涡流纺纤维与气流耦合作用特性及应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2011.
PEI Ze-guang. Study on the characteristics and application of the fiber-airflow interaction in vortex spinning [D]. Shanghai: Donghua University, 2011.

[24] 李长俊, 季楚凌, 陈磊, 等. 气固两相流下球阀磨损特性研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2015, 11(3): 5-11.
LI Chang-jun, JI Chu-ling, CHEN Lei, et al. Research on erosion characteristics of ball valve under gas-solid two-phase flow[J]. Journal of safety science and technology, 2015, 11(3): 5-11.

[25] 彭文山, 曹学文. 管道参数对液/固两相流弯管流场及冲蚀影响分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(1): 87-96.
PENG Wen-shan, CAO Xue-wen. Influence of pipe parameters on flow field of liquid-solid two-phase flow and erosion of pipe bend[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(1): 87-96.

[26] LIN Zhe, RUAN Xiao-dong, ZHU Zu-chao, et al. Numerical study of solid particle erosion in a cavity with different wall heights[J]. Powder technology, 2014, 254: 150-159.

[27] 陈良勇, 段钰锋, 刘猛, 等. 水平管入口段内水煤浆流动特性数值模拟[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2010, 40(2): 402-408.
CHEN Liang-yong, DUAN Yu-feng, LIU Meng, et al. Numerical study of developing coal-water slurry flow in entrance region of horizontal pipe[J]. Journal of Southeast University (natural science edition), 2010, 40(2): 402-408.