

脉冲偏压对复合离子镀(Ti,Cu)N薄膜 结构与性能的影响

张臣, 黄美东, 陈泽昊, 王萌萌, 王宇

(天津师范大学 物理与材料科学学院, 天津 300387)

摘要:目的 (Ti,Cu)N 薄膜是一种新型的硬质涂层材料,关于其结构和性能的研究报道还较少。研究脉冲偏压对 (Ti,Cu)N 薄膜结构与性能的影响规律,以丰富该研究领域的成果。方法 将多弧离子镀和磁控溅射离子镀相结合构成复合离子镀技术,采用该技术在不同的脉冲偏压于高速钢基体表面制备 (Ti,Cu)N 薄膜。分析薄膜的微观结构,测定沉积速率及薄膜显微硬度,通过摩擦磨损实验测定薄膜的摩擦系数。结果 在不同偏压下获得的 (Ti,Cu)N 薄膜均呈晶态,具有(200)晶面择优取向,当脉冲偏压为-300 V 时,薄膜的择优程度最明显。随着脉冲偏压的增加,薄膜表面大颗粒数量减少且尺寸变小,表面质量提高;沉积速率呈现先增大、后减小的趋势,在脉冲偏压为-400 V 时最大,达到 25.04 nm/min;薄膜硬度也呈现先增大、后减小的趋势,在脉冲偏压为-300 V 时达到最大值 1571.4HV。结论 脉冲偏压对复合离子镀 (Ti,Cu)N 薄膜的表面形貌、择优取向、沉积速率和硬度均有影响。

关键词: 复合离子镀; (Ti,Cu)N 薄膜; 脉冲偏压; 表面形貌; 结构; 力学性能

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)10-0022-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.10.004

Effects of Pulsed Bias on the Structure and Properties of (Ti,Cu)N Coatings Prepared by Hybrid Ion Plating

ZHANG Chen, HUANG Mei-dong, CHEN Ze-hao, WANG Meng-meng, WANG Yu

(College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

ABSTRACT: **Objective** There are few reports on the microstructure and properties of (Ti,Cu)N thin film, which is a new type of hard coating. This work investigated the effects of pulsed bias on the structure and properties of (Ti,Cu)N film, enriching research results of this area. **Methods** The hybrid ion plating technique, realized by simultaneously using arc ion plating and magnetron sputtering, was employed to deposit (Ti,Cu)N film samples onto high-speed steel under different pulsed biases. Surface morphology, crystalline structure, thickness, micro-hardness as well as friction coefficient of the coatings were measured respectively.

收稿日期: 2015-06-26; 修订日期: 2015-07-24

Received: 2015-06-26; Revised: 2015-07-24

基金项目: 天津师范大学创新计划项目(52X09038);天津师范大学大学生创新项目(201510065021)

Fund: Supported by the Innovative Training Program of Tianjin Normal University (52X09038) and the Undergraduate Students' Innovative Program of Tianjin Normal University(201510065021).

作者简介: 张臣(1990—),女,天津人,硕士研究生,主要研究硬质薄膜。

Biography: ZHANG Chen(1990—), Female, from Tianjin, Research focus: hard coatings.

通讯作者: 黄美东(1972—),男,四川人,博士,副教授,主要研究功能薄膜。

Corresponding author: HUANG Mei-dong(1972—), Male, from Sichuan, Ph. D., Associate professor, Research focus: functional films.

Results All the films were crystalline in spite of the varying bias. The (Ti,Cu)N coatings deposited at -300 V had the most obvious preferred plane (200). Both the quantity and the size of the macro-particles on the film surface became smaller with the increasing pulsed bias, presenting an improved surface quality. Deposition rate of the (Ti,Cu)N film increased first and then decreased with increasing pulsed bias, and the maximum deposition rate, 25.04 nm/min, was achieved at a pulsed bias of -400 V. Micro-hardness of the films changed similarly to the deposition rate with the varying pulsed bias, and it reached the maximum value of 1571.4HV at -300 V. **Conclusion** The pulsed bias had an obvious influence on the surface morphology, crystalline orientation, deposition rate and microhardness of (Ti,Cu)N films.

KEY WORDS: hybrid ion plating; (Ti,Cu)N film; pulsed bias; surface morphology; structure; mechanical property

随着现代化科学技术和经济的飞速发展,人们在生产和生活中对工具、材料的要求越来越严格,新型材料的研发与工艺技术在拥有更多机会的同时,也面临更大的挑战^[1-2]。针对现代加工业对刀模具性能要求的不断提高,用于表面改性的涂层出现成分多元化、结构复合化的趋势,纳米复合膜和纳米多层膜得到迅速发展^[3-4]。人们已经开发出新型的(Ti,Al)N, TiCN, (Ti,Al)CN, (Cr,Al)N, (Ti,Cu)N等薄膜及其多层膜,在刀模具的表面改性等方面发挥了巨大作用。其中,(Ti,Cu)N薄膜是新近开发的薄膜材料,相关文献报道较少。

在制备硬质薄膜的工艺中^[5-6],常用的是多弧离子镀技术和磁控溅射离子镀技术。多弧离子镀技术^[7]是在真空条件下,利用弧光放电理论,使阴极靶材料蒸发、离化,飞向位于阳极的基体表面,沉积成膜。该技术具有很高的沉积速率,操作简单,镀膜速度快,效率高,不足之处是阴极电弧蒸发的过程激烈,制备的薄膜表面存在大颗粒,表面光洁度差。磁控溅射技术^[8-9]的工艺性稳定,容易操作,并且镀制的薄膜较为均匀,但是离化率与沉积能量都较低,薄膜不够致密,且结合力不强。文中将多弧离子镀技术和磁控溅射离子镀技术相结合,利用多弧离子镀沉积Ti离子,磁控溅射离子镀溅射Cu离子,充分利用二者的优点构成复合离子镀,在基体表面制备优质(Ti,Cu)N薄膜。

1 实验

1.1 复合离子镀(Ti,Cu)N薄膜

所用镀膜设备为国产SA-6T型复合离子镀膜机。在沉积过程中,固定直流偏压为100 V,占空比30%,工作气压0.6 Pa,其中Ar气与N₂气的分压比为1:5,沉积时间45 min,改变脉冲偏压分别为-100,-200,-300,-400,-500 V。

选用W18Cr4V高速钢作为基体材料,用砂纸打磨、抛光至镜面。先将基体材料进行30 min超声清洗,用酒精和丙酮溶液交替擦拭,吹风机吹干后,置于样品台上,放入腔室,靶基距为30 cm。然后,使真空室的本底真空度达到 5×10^{-3} Pa,通入Ar气至5 Pa,调节直流偏压为200 V,脉冲偏压为-600 V,占空比为60%,对样品进行辉光清洗15 min。之后,调节气压至0.5 Pa,在同样的偏压条件下开启Ti靶电弧,利用Ti离子对基体表面溅射清洗5 min。再在保持Ar气压0.5 Pa的条件下,降低偏压,沉积3 min纯金属Ti过渡层,以提高薄膜和基体的结合力。最后,按照 $p(\text{Ar}):p(\text{N}_2)=1:5$ 保持工作气压为0.6 Pa,根据设定的偏压镀制薄膜样品。

1.2 表征及检测

1) 利用SU8020型扫描电子显微镜(SEM)观察(Ti,Cu)N薄膜的表面形貌,放大倍数为10 000倍。

2) 通过德国Bruker D8 Advance型X射线衍射仪表征薄膜的晶体结构,采用Cu-K α 射线源,以步进方式扫描,起始角度为30°,终止角度为70°,步宽为0.05°,扫描速度为4(°)/min。

3) 通过美国AMB10SXP-2型台阶仪测量薄膜的厚度,并根据沉积时间计算出薄膜的沉积速率。

4) 利用维氏硬度计测量薄膜显微硬度。采用维氏压头,载荷为25 g,保持时间为10 s。每个样品测量3个点,取平均值。

5) 利用MS-T3000型摩擦磨损仪测试薄膜的摩擦磨损性能。用不锈钢球旋转摩擦,载荷为0.5 N,转速为500 r/min,测试时间为10 min,最后得到薄膜的摩擦系数。

2 结果与讨论

2.1 (Ti,Cu)N薄膜的表面形貌

图1为不同脉冲偏压下制备的(Ti,Cu)N薄膜表

面形貌。可以观察到,薄膜表面存在大颗粒,它们的尺寸和数量均不相等。在较低偏压下,大颗粒数量较多,尺寸不均匀,如图1a,b所示。随着脉冲偏压增加,大颗粒数目减少,尺寸也有所减小,薄膜表面变得洁净平整,如图1c,d,e所示。这些大颗粒是由于电弧高温蒸发作用下,材料表面形成熔滴并喷发出来沉积而成的。在真空等离子体环境下,由电弧蒸发出来的小液滴在飞行过程中与更多的电子碰撞而带负电,带负电的小液滴要穿过一定厚度的等离子体鞘层才能到达基体表面。由于基体表面施加负偏压,带负电的液滴在接近基体时会受到基体表面电场的排斥力作用,所以液滴在通过等离子体鞘层过程中需要克服电场力做功。当脉冲偏压较小时,基体对液滴的排斥

力较小,小液滴的初始动能可以克服电场力做功,穿过鞘层,在基体表面沉积而形成大颗粒。随着脉冲偏压增大,排斥力也相应增大,小液滴的动能不足以克服电场力做功,越来越多的小液滴无法到达基体,沉积到表面的大颗粒因而减少,薄膜表面形貌得以改善^[10-12]。另外,通过与文献[10]的研究结果进行对比可以看出,本实验中制得的薄膜表面大颗粒少,表面形貌明显较好。这是因为所采用的复合离子镀技术结合了电弧离子镀和溅射离子镀,二者复合后,真空室内等离子体的性质发生了变化,表现为离子密度增大,从而增大了飞行液滴表面的电荷量,进而使排斥力增大,这种排斥作用对于较大的液滴效果更明显,使得到达基体的大颗粒尺寸明显减小,数量明显减少。

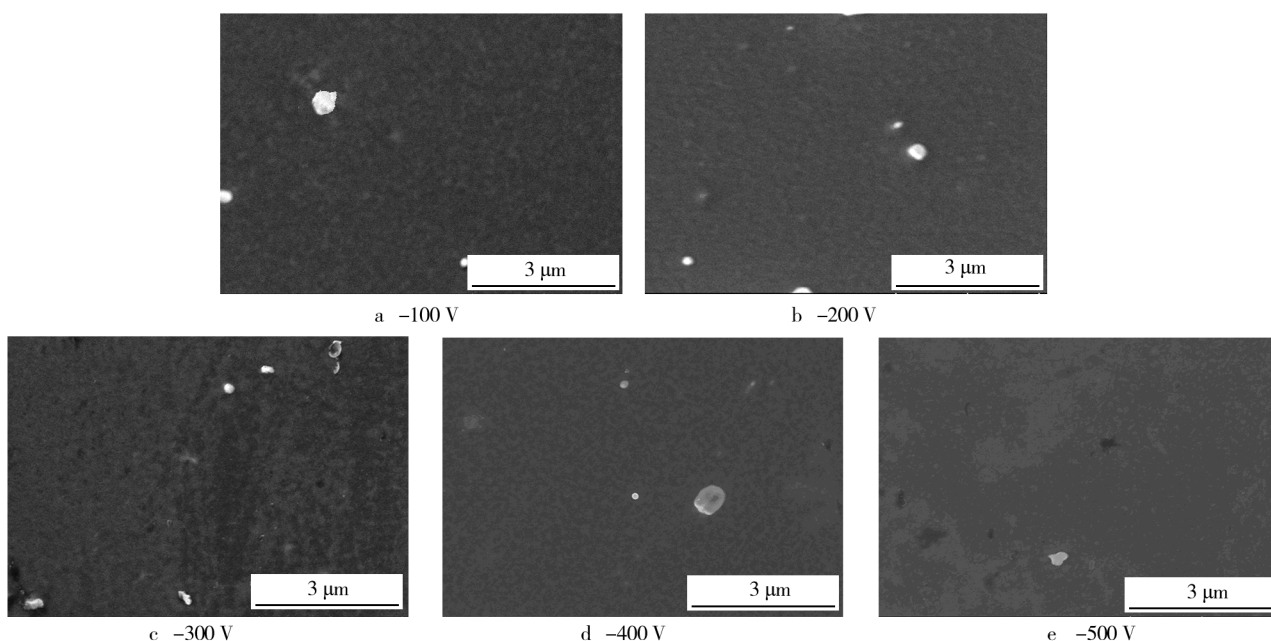


图1 不同脉冲偏压下的(Ti,Cu)N薄膜表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of (Ti,Cu)N films at different pulse biases

2.2 (Ti,Cu)N薄膜的晶体结构

相对于电弧蒸发的Ti原子,溅射产生的Cu数量明显要少,Cu以置换固溶的方式存在于薄膜中。图2为不同脉冲偏压下制备的(Ti,Cu)N薄膜XRD图谱,图谱中存在(Ti,Cu)N薄膜(111)晶面和(220)晶面的衍射峰。(111)晶面衍射峰强度很弱,而(220)晶面衍射峰强度明显较高,为薄膜生长的择优取向。可以看出,当负偏压为300 V时,(111)峰几乎消失,只能观察到(220)峰,说明此时薄膜的择优取向最明显。

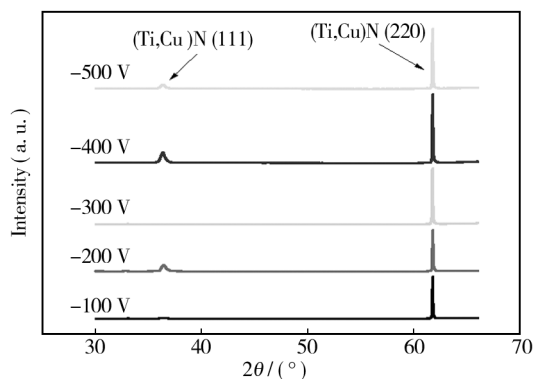


图2 不同脉冲偏压下的(Ti,Cu)N薄膜XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of (Ti,Cu)N films at different pulse biases

2.3 (Ti,Cu)N 薄膜的沉积速率

图3为(Ti,Cu)N薄膜的沉积速率随脉冲偏压的变化情况。可以看出,随着脉冲偏压增加,薄膜沉积速率先增加,后减小。在脉冲偏压为-400 V时,薄膜的沉积速率最大,达到25.04 nm/min;继续增加脉冲偏压,薄膜的沉积速率反而减小。原因分析如下:随着脉冲偏压的增加,基体电场逐渐增强,更多的离子被基体吸引,薄膜的沉积速率随之增加;但随着脉冲偏压继续增加到-500 V时,由于离子对薄膜表面的轰击作用过强,已经沉积好的薄膜表面原子被溅射掉,因此沉积速率反而下降^[13]。

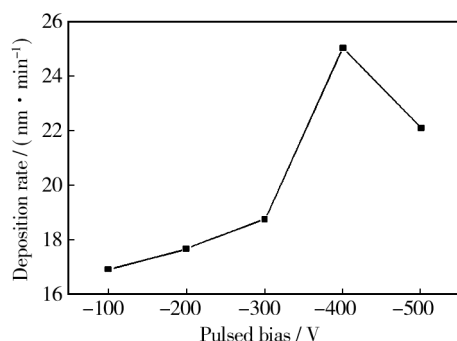


图3 不同脉冲偏压下(Ti,Cu)N薄膜的沉积速率

Fig. 3 Deposition rate of (Ti,Cu)N films at different pulse biases

2.4 (Ti,Cu)N 薄膜的显微硬度

图4为(Ti,Cu)N薄膜的显微硬度随脉冲偏压的变化情况。可见随着脉冲偏压的增加,薄膜的硬度呈先增大、后减小的变化。在脉冲偏压为-300 V时,薄膜的硬度最高,达到1571.4HV,远远高于基体硬度;但继续增加脉冲偏压,薄膜的硬度反而降低。

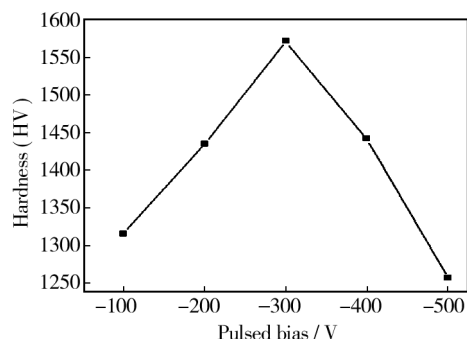


图4 不同脉冲偏压下的(Ti,Cu)N薄膜显微硬度

Fig. 4 Micro-hardness of (Ti,Cu)N films at different pulse biases

在基体脉冲偏压较低时,带电离子的速度较低,所携带的能量少,此时的离子飞向基体表面成膜时,对基体的轰击作用不明显,形成的薄膜致密度低,硬

度较低。随着脉冲偏压的增加,带电离子的速度和能量都有所增加,对薄膜的轰击作用明显,薄膜变得致密,并且高能离子的轰击可能增加薄膜生长的形核率,使得薄膜晶粒得到细化,因而硬度升高。但继续增加脉冲偏压后,离子的轰击作用过大,一方面使薄膜内部产生大量缺陷,另一方面轰击能量导致基体表面的温度过高,基体可能被回火,因此硬度反而降低^[7,14-15]。

2.5 (Ti,Cu)N 薄膜的摩擦系数

图5为不同脉冲偏压下制得的(Ti,Cu)N薄膜的摩擦系数。计算可知,薄膜的平均摩擦系数在0.32左右。摩擦系数^[16-17]是表征两个接触面之间相对滑动时的擦划特性,其影响因素比较复杂,总体来说,它的大小与薄膜表面粗糙程度和薄膜硬度有较为密切的关系,是多种因素综合作用的结果^[18]。图5表明,当脉冲偏压较低时,摩擦系数较大;当脉冲偏压增加到300 V时,摩擦系数最小,由于此时对应的薄膜硬度最大(见图4),可以认为此时摩擦系数主要受薄膜硬度影响。

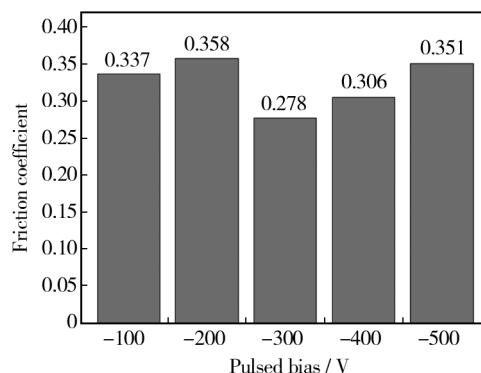


图5 (Ti,Cu)N薄膜的摩擦系数

Fig. 5 Friction coefficient of the hybrid plated (Ti,Cu)N films

3 结论

1) 通过复合离子镀获得的(Ti,Cu)N薄膜具有较高的表面质量。在低脉冲偏压下,制得的薄膜表面有一些大颗粒,随着脉冲偏压的增加,大颗粒数量减少,且尺寸变小。

2) 复合离子镀获得的(Ti,Cu)N薄膜呈晶态,具有(200)晶面择优取向。当脉冲偏压为-300 V时,薄膜的择优程度最明显。

3) 随着脉冲偏压的增加,(Ti,Cu)N薄膜沉积速率呈现先增大、后减小的趋势。在脉冲偏压为-400 V

时,薄膜的沉积速率最大,为 25.04 nm/min。

4) 随着脉冲偏压的增加,(Ti,Cu)N 薄膜硬度呈现先增大、后减小的趋势。在脉冲偏压为-300 V 时,薄膜表面形貌最好,硬度达 1571.4HV,此时的薄膜摩擦系数最小。

参考文献

- [1] 闻立时,黄荣芳.先进表面工程技术发展前沿[J].真空,2004(5):1—6.
WEN Li-shi, HUANG Rong-fang. Frontiers of Advanced Surface Engineering Technology [J]. Vacuum, 2004 (5): 1—6.
- [2] 吴大维.硬质薄膜材料的最新发展及应用[J].真空,2003(6):1—5.
WU Da-wei. Recent Development and Application of Hard Thin Films[J]. Vacuum, 2003(6):1—5.
- [3] 任毅,周家斌,付志强,等.纳米多层超硬膜力学性能研究进展[J].金属热处理,2007(5):1—5.
REN Yi, ZHOU Jia-bin, FU Zhi-qiang, et al. Review of Mechanical Performance of Superhard Nano-multilayer Films [J]. Heat Treatment of Metals, 2007(5):1—5.
- [4] 唐普洪,宋仁国,柴国钟,等.纳米超硬多层膜研究现状及发展趋势[J].材料导报,2008(2):2—5.
TANG Pu-hong, SONG Ren-guo, CHAI Guo-zhong, et al. Research Status and Development Trends of Super Hard Nano Multilayer Films[J]. Materials Review, 2008(2):2—5.
- [5] RANDHAWA H. Cathodic Arc Plasma Deposition Technology[J]. Thin Solid Films, 1988, 167(1/2):175—186.
- [6] 童洪辉.物理气相沉积硬质涂层技术进展[J].金属热处理,2008,33(1):91—93.
TONG Hong-hui. Development for Hard Coatings by Physical Vapour Deposition Technology [J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33(1):91—93.
- [7] MYUNG H S, JEON G. A Study on the Synthesis and Formation Behavior of Nanostructured TiN Films by Copper Doping [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177: 404—408.
- [8] 常天海.高磁场强度的矩形平面磁控溅射靶的设计[J].真空与低温,2003,9(1):17—20.
CHANG Tian-hai. The Design on Rectangular Planar Magnetron-sputtering Target with the High Intensity of Magnetic Field [J]. Vacuum & Cryogenics, 2003, 9(1):17—20.
- [9] SANCHEZ C. Titanium Diboride Thin Films Produced by DC-magnetron Sputtering: Structural and Mechanical Properties [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205 (12):3698—3702.
- [10] 黄美东,孙超,董闯,等.电弧离子镀中不同偏压模式对TiN薄膜形貌的影响[J].真空,2001(3):36—38.
HUANG Mei-dong, SUN Chao, DONG Chuang, et al. Effect of Different Bias Models on Morphology of TiN Films by Arc Ion Plating [J]. Vacuum, 2001(3):36—38.
- [11] RUDIGIER H, BERGMANN E, VOGEL J. Properties of Ion Plated TiN Coatings Grown at Low Temperatures [J]. Surface and Coatings Technology, 1988, 36: 675—682.
- [12] 戴华.真空阴极电弧离子镀层中宏观颗粒去除技术研究[D].上海:上海交通大学,2009.
DAI Hua. Study on Macroparticles Reduction for Vacuum Cathodic Arc Source [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009.
- [13] 黄美东,孙超,林国强,等.脉冲偏压电弧离子镀低温沉积TiN硬质薄膜的力学性能[J].金属学报,2003,39(5):516—520.
HUANG Mei-dong, SUN Chao, LIN Guo-qiang, et al. Mechanical Property of Low Temperature Deposited TiN Film by Pulsed Biased Arc Ion Plating [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(5):516—520.
- [14] ZHAO Y H, WANG X H. Ti-Cu-N Hard Nanocomposite Films Prepared by Pulse Biased Arc Ion Plating [J]. Applied Surface Science, 2004, 177:404—408.
- [15] 穆静静,王从曾.多弧离子镀TiN/Cu纳米复合多层膜致硬机理的探讨[J].材料热处理学报,2007,37(8):15—21.
MU Jing-jing, WANG Cong-ceng. Research on Super-hardness Mechanism of TiN/Cu Nano-composite Multilayer Films Prepared by Multi-arc Ion Plating [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007, 37(8):15—21.
- [16] PINAKIDOU F, PALOURA E, MATENOGLOU G M, et al. Nanostructural Characterization of TiN-Cu Using EXAFS Spectroscopy [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(2):1933—1936.
- [17] BUDKE E, KREMPEL Hesse J, MAIDHOF H, et al. Decorative Hard Coatings with Improved Corrosion Resistance [J]. Surf Coat Technol, 1999, 23(5):108—113.
- [18] DENG J, BRAUN M. Residual Stress and Microhardness of DLC Multilayer Coatings [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5(3/5):478—482.