

# 脉冲持续时间对 Ti 纳米晶薄膜结构及性能的影响

乔泳彭<sup>1</sup>, 蒋百灵<sup>1,2</sup>, 曹政<sup>3</sup>, 张冰<sup>1</sup>

(1. 西安理工大学, 陕西 西安 710048)

(2. 南京工业大学, 江苏 南京 211816)

(3. 南昌大学, 江西 南昌 330031)

**摘要:** 采用大功率脉冲离子镀技术, 通过调控单脉冲持续时间的方式, 对所制备的纯金属细晶粒 Ti 薄膜的微观结构以及相关力学性能进行了对比研究。结果表明: 在较小平均电流条件下, 通过调控单脉冲持续时间  $T_{on}$  (占空比) 可以获得较大峰值电流, 并对薄膜的微观结构产生显著影响。薄膜的表面生长形貌表现为随着单脉冲持续时间的延长, 颗粒间逐渐出现明显的孔隙, 圆球状团聚生长的尺寸明显增大。截面生长形貌表现为随着脉冲持续时间的延长, 发生由柱状形貌向树枝状形貌过渡, 并产生大量的孔隙与缺陷, 薄膜致密度明显下降。力学性能表现为随着脉冲持续时间的延长, 薄膜的硬度与模量都呈现出先增大后大幅降低的变化趋势, 且当单脉冲持续时间为 4 ms 左右时, 薄膜的硬度与模量存在最大值。

**关键词:** 脉冲持续时间; Ti 纳米晶薄膜; 微观结构; 力学性能

**中图分类号:** TB303

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)05-1596-05

以传统直流磁控溅射离子镀方式进行金属及其化合物薄膜的制备过程中, 由于阴极靶材上电场分布较弱, 由靶面溅出的金属粒子大多为低温的原子态且携带能量较小, 薄膜的致密性与结合力不够理想, 薄膜在生长过程中极易沿晶化能最低的晶向生长为晶粒尺寸粗大的柱状晶<sup>[1-3]</sup>。不仅使所制备的薄膜内部存在很多微观缺陷, 同时由于含有较高的内应力使得薄膜脆性较高, 易于整体崩裂<sup>[4,5]</sup>。而采用多弧离子镀的制备工艺易于靶面高温引起的热喷发产生微米级以上尺度的大颗粒喷溅而使薄膜在服役期间容易发生膜层整体剥落, 从而显著降低薄膜的质量<sup>[6]</sup>。

随着工业电器元件的不断进步, 将脉冲电源模式引入离子镀技术中, 并通过控制单脉冲宽度在毫秒级范围以获得高于传统直流溅射离子镀工艺近百倍的靶电流密度以及数倍的金属离子率在近年来成为研究热点。T. Shimizu 等人<sup>[7-10]</sup>的研究表明, 通过改变脉冲电源的工作模式, 会使得所制备的金属及其化合物薄膜除保持低温成膜的特性外, 在结构、性能等方面均获得明显的改善。以常见的 Ti 金属及其化合物 (TiN、TiAlN 等) 薄膜为例, 此类薄膜常用于高速钢刀具刀口的表面防护涂层<sup>[11,12]</sup>, 不仅要求自身硬度很高, 同时也需要较好的结合力及致密性<sup>[13]</sup>。因此, 本实验采

用大功率脉冲电源模式, 以纯金属 Ti 薄膜为研究载体, 通过调控毫秒级的单脉冲持续时间与平均电流大小以获得较大的峰值电流以及较高的脱靶粒子能量, 以此对不同脉冲持续时间条件下制备的金属纳米晶薄膜的微观结构与力学性能进行研究。

## 1 实验

实验采用可调控占空比模式下的大功率脉冲物理气相沉积法, 周期 20 ms, 单脉冲电流频率 50 kHz。基片采用单晶 Si (100) 片以及帆船牌载玻片, 平行于靶面放置, 靶基距 120 mm, 并以 5 r/min 速度旋转。本底真空度  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 工作真空度  $6.6 \times 10^{-1}$  Pa, 保护气体为高纯 Ar 气, 气流量 50 mL/min, Ti 薄膜沉积生长时间均为 1 h。样品制备过程中恒定阴极靶材的峰值电流, 通过设定脉冲持续时间  $T_{on}$  分别为 1.6, 4, 8 和 16 ms 而获得具有不同生长结构的 Ti 纳米晶薄膜。具体工艺参数如表 1 所示。

所制备的 Ti 纳米晶薄膜的表征方法如下: 采用蔡司 Ultra55 型扫描电子显微镜对薄膜的表面与截面微观形貌进行观察分析, 并在截面形貌中进行厚度的标定。薄膜的晶体结构分析采用  $1^\circ$  小角掠入射的日本岛津 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪, X 射线源为 Cu K $\alpha$ ,

收稿日期: 2017-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (52171144)

作者简介: 乔泳彭, 男, 1988 年生, 博士生, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312812, E-mail: vincoq@163.com

表 1 不同脉冲持续时间条件下制备 Ti 薄膜的相关参数设计

Table 1 Correlation parameters design of Ti thin films prepared under different pulse duration

Sample	Average current/A	Pulse duration, $T_{on}/ms$	Voltage/V	Peak current/A
①	0.6	1.6	460	7.5
②	1.5	4	510	7.5
③	3	8	460	7.5
④	6	16	522	7.5

波长为  $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ 。薄膜表面粗糙度及颗粒尺度采用原子力显微成像进行观测, 薄膜的纳米硬度与模量采用纳米压痕测试仪进行表征, 压头深度为膜层厚度的 1/10 左右。

## 2 结果与分析

### 2.1 Ti 薄膜的微观结构分析

图 1 所示为不同脉冲持续时间条件下制备的 Ti 薄膜 X 射线衍射图谱。图中谱线变化显示: 脉冲持续时间为 1.6 ms 时, 所制备的 Ti 薄膜没有出现明显的晶化峰, 说明薄膜的晶粒尺寸极小或是以非晶态结构为主。当脉冲持续时间延长到 4 ms 时, 图谱中显示在  $2\theta=35.093^\circ$  附近出现了十分微弱的 Ti (100) 晶体衍射峰。随着脉冲持续时间的继续延长, 图谱中显示在  $2\theta=35.093^\circ$  以及  $38.421^\circ$  附近都出现了较为明显的晶化峰, 且薄膜内部的晶体以  $2\theta=38.421^\circ$  的 Ti (110) 面为择优生长面。

由经典晶体生长理论<sup>[14]</sup>, 薄膜中晶体的形核与长大由动力学与热力学两方面因素共同决定。大量沉积粒子沿所需能量较小的晶向进行有序堆积, 当晶体形成初始晶核后, 需要后续粒子不断的补充才能继续长大。与此同时, 沉积粒子所携带的能量也是影响初始晶核是否能持续长大的重要因素。

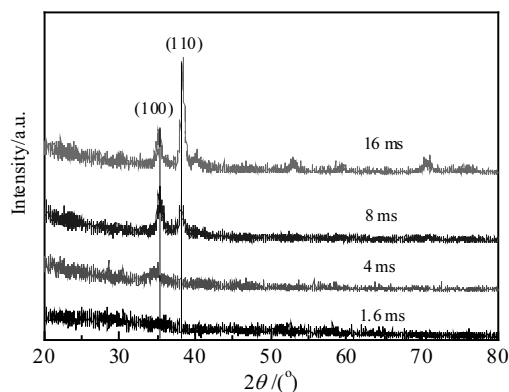


图 1 随脉冲时间变化 Ti 薄膜 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Ti films with different pulse duration

在本组实验中, 附加在阴极靶材上的脉冲峰值电流相同, 表明沉积粒子在脱离靶表面时所携带的能量相同, 即热力学影响因素相同, 而脉冲持续时间的改变实际上是对单次脉冲脱靶粒子数量的影响, 即沉积速率。当脉冲时间  $T_{on}$  较短时, 单次脉冲中由靶面脱出的粒子较少, 随后经历较长时间的中断, 然后继续有粒子从靶面脱出。在这种情况下, 晶粒的形核比晶体的生长更加容易, 薄膜内部出现大量的初始晶核而难以长大, 表现在 XRD 图谱中为非晶态或衍射峰强度较弱的结果。而当  $T_{on}$  延长时, 单次脉冲的脱靶粒子数量大幅上升, 且间隔时间越来越短, 薄膜内部晶体的生长速率大于形核速率, 晶粒尺寸与晶化率比先前有了很大的增长, 表现在 XRD 图谱上为衍射峰强度的显著提高以及峰型的明显尖锐化。

### 2.2 Ti 薄膜的微观形貌分析

图 2 所示为不同脉冲持续时间  $T_{on}$  条件下所制备的 Ti 薄膜的微观形貌 SEM 照片。由照片中可以明显看出,  $T_{on}$  的改变对所制备薄膜的微观形貌有很大影响。当  $T_{on}=1.6\ \text{ms}$  时, 所制备的薄膜厚度仅为 400 nm 左右, 其表面呈现出非常平整的颗粒团聚生长形貌, 并且颗粒之间存在尺度在 10 nm 左右的明显间隙, 每一个单独的颗粒直径约为 50 nm 左右; 截面照片显示薄膜整体呈现出宽度较为均一的柱状形貌生长, 没有明显的孔洞等缺陷。当  $T_{on}=4\ \text{ms}$  时, 薄膜厚度增长到 830 nm 左右, 且其表面的颗粒仍然呈现出非常致密的圆球状团聚生长, 尺寸较先前有所增大, 但颗粒间隙基本消失, 且表面依旧保持非常平整的状态; 截面形貌仍然可以看出尺寸均一的柱状生长, 柱的宽度较之前明显增大, 但依旧保持紧密生长的特点。随着  $T_{on}$  进一步增大到 8 ms 时, 薄膜厚度增长到 1500 nm 左右, 其表面形貌较之前也有了很大的变化, 表现为由先前团聚生长的平整表面向以大小不均一的尖状凸起棱角为主的粗糙表面转变, 同时棱角间隙出现了大量的孔隙, 孔隙尺寸在 20 nm 左右; 截面形貌表现为类似于枝晶生长的疏松组织, 薄膜内出现了大量的孔隙与空洞, 生长方向较为杂乱不一。当  $T_{on}$  增大到 16 ms 时, 所制备的 Ti 薄膜厚度约为 2800 nm, 表面形貌表现为错综复杂的三棱锥状生长, 且锥状组织大小不一, 期间有非常明显的直径大于 50 nm 的孔隙; 截面照片显示薄膜内部为杂乱生长且界限分明的树枝状形貌, 并包含有大量的孔洞等缺陷。

通过所制备薄膜的扫描照片可以看出, 脉冲持续时间  $T_{on}$  对薄膜组织结构具有较大影响。结合 XRD 图谱分析, 薄膜的组织形貌与薄膜的晶体结构有非常紧密的联系。当  $T_{on}$  较小时, 每一个脉冲周期中会有较

长时间的停顿，当一次脉冲产生的脱靶粒子飞行到基体上后，有较为充足的时间在基体平面上自由运动，并选择已存在的孔隙进行优先填补，使得薄膜整体的组织形貌非常平整致密，但由于粒子数量较少的原因，对于较大的缝隙也无法完全填补，且无法进行有效的晶体形核，使得薄膜整体呈现出非晶态结构。

随着  $T_{on}$  的延长，单次脉冲产生的脱靶粒子数量

有所增加，主要表现为薄膜的表面形貌更加平整致密，沉积粒子可以填补较大的生长间隙，同时呈现出较为明显的团聚生长。对比 XRD 图谱发现此时样品中出现了微弱的晶化峰，说明沉积粒子数量的增大不仅可以使得薄膜更加致密，同时可以使薄膜内部发生晶体的初始形核以及一定程度的长大，但是由于后续粒子供给不足的原因，晶体无法进行连续的生长。

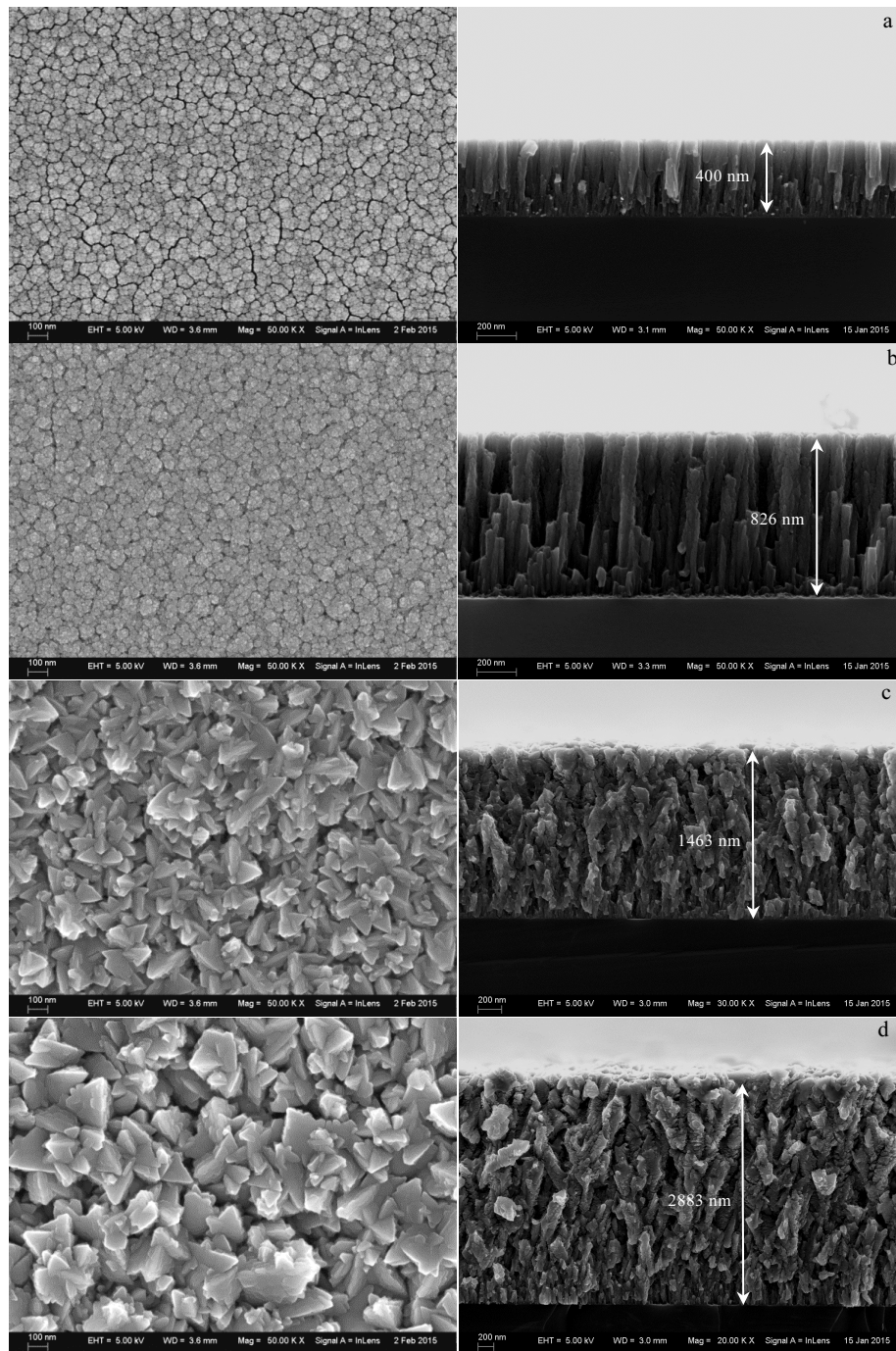


图 2 不同脉冲时间条件下 Ti 薄膜的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the Ti films under different pulse duration: (a)  $T_{on}=1.6$  ms, (b)  $T_{on}=4$  ms, (c)  $T_{on}=8$  ms, and (d)  $T_{on}=16$  ms

当  $T_{on}$  增大到 8 与 16 ms 时, 单次脉冲产生的脱靶粒子数量大幅增大, 且由于停顿时间下降, 粒子在基体上的扩散半径降低, 大量孔隙未进行有效的填补就被后续沉积粒子所覆盖, 造成在薄膜生长过程中表现为疏松的树枝状组织。同时, 由于沉积粒子数量的增大, 沉积速率大幅提高, 粒子在基体上会按照金属的择优生长面进行形核, 并按照 Ti (110) 面进行择优生长。这也是导致表面形貌中出现了大量孔隙以及三棱锥状形貌的主要原因。

### 2.3 Ti 薄膜的表面粗糙度分析

图 3 所示为 Ti 薄膜的 AFM 原子力显微成像, 探头扫描区域均为  $1 \mu\text{m}^2$  范围, 线扫描长度均为 800 nm 左右。由图可以明显看出: 随着  $T_{on}$  的延长, 所测量区域中表面粗糙度 RMS 以及表面颗粒的粒径明显增大。在短  $T_{on}$  条件下, 薄膜表面的团聚颗粒大小较为均一且排列紧密, 没有明显的深坑存在, 单一颗粒为粒径 50 nm 左右的圆球状形貌。

当  $T_{on}$  延长时, 薄膜表面的团聚颗粒高度增长到 100 nm, 且出现了大量的深坑, 团聚形貌表现为较为宽大的圆包状, 粒径尺寸增大到接近 1000 nm, 并且在单一团聚中出现了由于晶粒生长取向不同而产生的尖角, 致使薄膜表面粗糙度明显增大。

### 2.4 Ti 薄膜的力学性能分析

如图 4 所示为 Ti 薄膜的纳米压痕测试结果, 并根据测试结果整理得到的硬度与模量变化曲线。图中曲线显示, 随着  $T_{on}$  的延长, 所制备 Ti 薄膜的硬度与模量均呈现出明显的先增大后大幅降低的变化趋势, 且当  $T_{on}=4$  ms 时, 硬度与模量达到最大值。

综合前述理论, 在一个脉冲周期中, 脉冲持续时间  $T_{on}$  越长, 停顿时间越短, 且单次脉冲所产生的沉积粒子也明显增多。当  $T_{on}$  较短时, 薄膜表面由于沉积粒子的数量有限, 不能有效填补薄膜生长过程中的缝隙, 导致薄膜呈现出颗粒细小较为团聚, 表面平整但存在明显间隙的生长形貌, 此时薄膜并没有获得较为理想的力学性能。当  $T_{on}$  延长时, 随着单次脉冲所产生的粒子数量大幅上升, 薄膜形貌会发生由平整致密形貌向由于沉降粒子过多, 生长速率过快所产生的树枝状且表面出现大量棱角分明的团聚形貌过渡, 同时团聚颗粒的尺寸明显增大。此时由于薄膜内部颗粒尺寸较大, 生长取向不一而产生了大量的间隙与孔洞, 同时会导致薄膜的硬度与模量出现大幅下降。由此得知,  $T_{on}$  的长短决定了单次脉冲周期内所产生的粒子数量与其在基体表面的扩散能力, 从而对薄膜的形貌与力学性能产生重要影响。

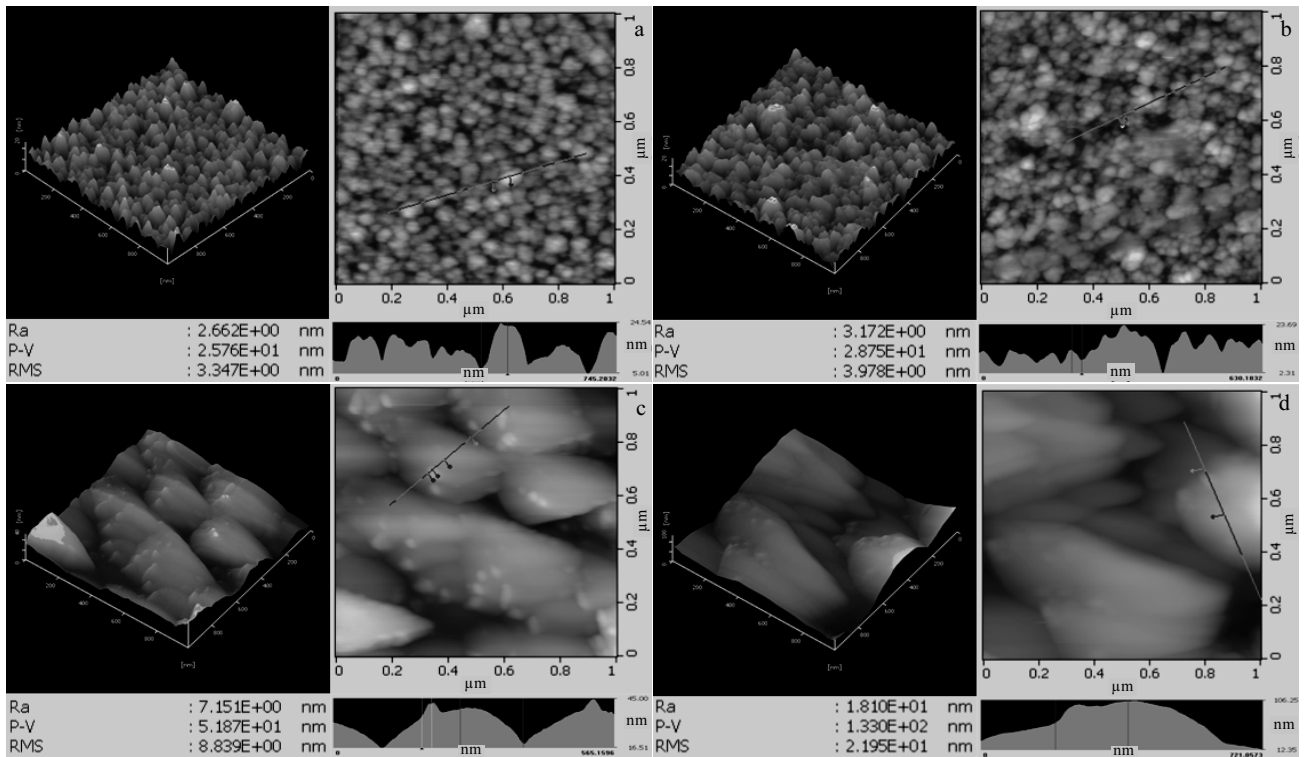


图 3 不同脉冲时间下 Ti 薄膜的 AFM 图像及粗糙度分析

Fig.3 AFM imgs and section analysis of the Ti films under different pulse duration: (a)  $T_{on}=1.6$  ms, (b)  $T_{on}=4$  ms, (c)  $T_{on}=8$  ms, and (d)  $T_{on}=16$  ms

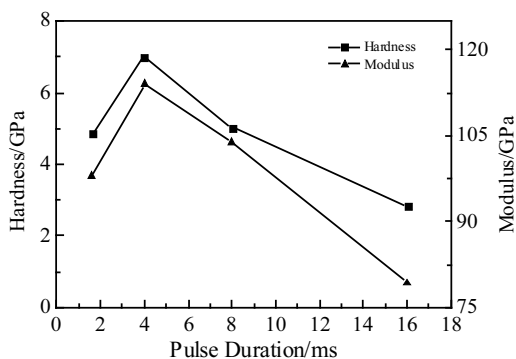


图 4 不同脉冲时间下 Ti 薄膜的硬度与模量曲线

Fig.4 Hardness and modulus curves of Ti films under different pulse duration

### 3 结论

1) 脉冲持续时间  $T_{on}$  的长短会对所制备薄膜的结晶状态以及晶体结构产生显著影响, 当  $T_{on}$  较短时, 薄膜呈现非晶态, 随着  $T_{on}$  的延长, 薄膜内出现细小晶体, 且晶体生长取向随时间的延长而改变。

2)  $T_{on}$  的延长会使得薄膜生长形貌呈现由细小平整且致密的团聚颗粒向粗大的树枝状生长形貌过渡, 同时薄膜内部出现大量的孔洞, 表面粗糙度随脉冲持续增长而明显增大。

3) 随着  $T_{on}$  的延长, 薄膜的硬度与模量均呈现先增大后大幅降低的变化趋势, 且当  $T_{on}=4\text{ ms}$  时, 所制备薄膜不仅平整致密, 且硬度与模量均达到最大值。

#### 参考文献 References

[1] Jin Z, Qi X, Song X L. *Applied Surface Science*[J], 2013, 280: 626

[2] Zhang L, Shi Q, He Z J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203: 3356  
 [3] Henderson P S, Kelly P J, Arnell R D *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 174: 779  
 [4] Li Peng(李 鹏), Huang Meidong(黄美东), Tong Lina(佟莉娜) *et al. Journal of Tianjin Normal University, Natural Science Edition*(天津师范大学学报, 自然科学版)[J], 2011, 31(2): 32  
 [5] Liu Tianwei(刘天伟), Xian Xiaobin(鲜小斌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(9): 1437  
 [6] Ali S, Paul K Chub, Ali R S R *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 229: 151  
 [7] Shimizu T, Teranishi Y, Morikawa K *et al. Thin Solid Films*[J], 2015, 581: 39  
 [8] Hsu C H, Huang K H, Lin M R. *Surface and Coatings Technology* [J], 2014, 259(B): 167  
 [9] Bagcivan N, Bobzin K, Grundmeier G *et al. Thin Solid Films*[J], 2013, 549: 192  
 [10] Sarakinos K, Alami J, Konstantinidis S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204: 1661  
 [11] Chawla V, Jayaganthan R, Chawla A K *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 111: 414  
 [12] Pinot Y, Pac M J, Henry P *et al. Thin Solid Films*[J], 2015, 577: 74  
 [13] Padhy N, Mudali U K, Chawla V. *Mater Chem Phys*[J], 2011, 130: 962  
 [14] Jie Wanqi(介万奇). *Principle and Technology of Crystal Growth* (晶体生长原理与技术)[M]. Beijing: Science Press, 2010: 44, 86

## Effect of Pulse Duration on the Structure and Properties of Ti Nano-crystalline Films

Qiao Yongpeng<sup>1</sup>, Jiang Bailing<sup>1,2</sup>, Cao Zheng<sup>3</sup>, Zhang Bing<sup>1</sup>

(1. Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

(3. Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** The microstructure and mechanical properties of nano-crystalline Ti films were studied with different pulse duration, which were deposited by High Power Pulsed Ion Plating. The results show that when the average current is kept at a low value, a larger peak current can be obtained by adjusting the pulse duration (duty ratio), which has a significant effect on the microstructure of the thin film. Apparent porosity of the particles gradually appears in the surface morphologies and the growth dimensions of the spherical agglomeration markedly increases with prolonging the single pulses duration. The cross section of the growth shows the morphology transition from the columnar to the dendritic with the extension of the pulse duration, while a large number of pores and defects occur and the density of the films decrease obviously. The hardness and modulus of the films increase first and substantially decrease with the prolonging of the pulse duration. The values of the hardness and modulus have the maximum when the single pulse duration reaches about 4 ms.

**Key words:** pulse duration; nano-crystalline Ti films; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Jiang Bailing, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312812, E-mail: jiangbail@vip.163.com