

电场强度对 Ti 纳米晶薄膜生长模式及性能的影响

乔泳彭¹, 蒋百灵^{1,2}, 曹政³, 李洪涛², 刘燕婕²

(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: 采用强脉冲电场条件下物理气相沉积的方法, 通过大幅提高脉冲峰值电流的方式, 获得晶粒尺寸细小的 Ti 纳米晶薄膜, 并依次对薄膜的生长模式及相关性能进行了对比研究。结果表明: 较大的峰值电流可以获得晶粒尺寸细小的 Ti 纳米晶薄膜, 但峰值电流的增大不能改变薄膜内晶体以 Ti (100) 晶面择优生长。薄膜的表面生长形貌表现为随峰值电流的增大, 颗粒间隙大幅降低、粒子团聚尺寸增大、整体呈现圆球状紧密生长的结构。截面生长形貌表现为随峰值电流的增大逐渐由纤维状向柱状形貌过渡, 并有效降低薄膜的内部缺陷, 致密度显著提高。力学性能表现为随峰值电流的增大, 薄膜的硬度、模量都呈现出先增大后减小的变化趋势, 且当峰值电流增大到 30~45 A 之间时, Ti 薄膜的硬度与模量存在最大值。

关键词: 脉冲电场; 峰值电流; Ti 纳米晶薄膜; 生长模式; 力学性能

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3428-05

Ti 基 (TiN, TiC, TiAlN 等) 薄膜材料因其在生长过程中易于形成尺寸较粗大的柱状晶, 同时具有较高的硬度与较强的膜基结合力使其在机械加工与生产领域具有非常广泛的应用^[1], 但高硬度的同时由于成分混杂也导致薄膜材料具有较高的内应力, 使得薄膜在受到较大的外界载荷时容易产生沿晶界蔓延的脆性裂纹, 整体抗塑性变形能力较差, 并在实际生产过程中容易发生薄膜的整体脱落^[2-4]。薄膜微观生长结构与晶粒的分布状态对其硬度、韧性、结合力等力学性能具有显著的影响^[5-7]。研究表明, 通过采用不同元素、沉积速率、退火温度以及多层复合等方式以改变薄膜内部的生长结构、晶粒尺寸与分布, 实现薄膜结构的致密与纳米化, 同时对薄膜的强度、韧性等力学性能具有很大的改善作用^[8-10]。因此, 在薄膜生长过程中控制 Ti 纳米晶薄膜的生长模式对其在相关领域的应用至关重要。

近年来, 采用脉冲电源模式制备各类具有不同生长形态的薄膜逐渐成为离子镀膜领域的新兴发展方向。其相对于传统直流磁控溅射法无论从靶材粒子溅出机制、携带能量、亦或是粒子在基体表面沉积过程中可控的不同生长形态以及膜层质量上都具有明显改善作用。研究表明, 高频脉冲输出模式可以大幅提高

腔体内等离子体密度, 对镀料粒子离化率、沉积速率、温度以及薄膜生长形态皆有很大影响^[11-16]。本工作采用可调制脉冲电源 (Modulated Pulsed Power, MPP), 放电模式为弱放电与高功率大电流放电相结合, 使用较小的占空比与较高的峰值脉冲功率, 旨在改变被溅出靶材粒子所携带的能量并影响其沉积生长形态。以 Ti 薄膜为研究载体, 通过调控平均电流大小制备不同峰值电流条件下的 Ti 纳米晶薄膜, 以此对小占空比条件下峰值电流的变化对纳米晶薄膜的晶化效果、生长形貌以及膜层纳米硬度的影响进行研究。

1 实验

实验采用小占空比条件下的可调制高频脉冲物理气相沉积法, 周期 20 ms, 占空比 8% (1.6 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 5.32×10^{-3} Pa, 工作真空度 0.665 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占空比不变, 通过改变阴极靶材的平均电流获得不同峰值电流条件下的 Ti 纳米晶薄膜。具体工艺参数如表 1 所示。

收稿日期: 2016-11-15

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, E-mail: vincoq@163.com

表 1 不同脉冲峰值电流条件下制备 Ti 薄膜的相关参数设计

Sample No.	Average current/A	Peak current/A	Voltage/V	Peak power/W
1	1.2	15	533	7995
2	2.4	30	618	18540
3	3.6	45	640	28800
4	4.8	60	620	37200

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° 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 $K\alpha$, 波长为 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ 。薄膜表面粗糙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 薄膜的晶体结构分析

图 1 为不同峰值电流条件下制备的 Ti 薄膜的 X 射线衍射图谱。根据图中谱线变化结合谢乐公式分析可以得知: 随着峰值电流的增大, $2\theta=35.093^\circ$ 附近的 Ti(100) 晶体衍射峰强度逐渐增强, 峰型出现明显的宽化, 表明 Ti 纳米晶薄膜的晶化率上升且晶体的平均晶粒尺寸有所下降。当峰值电流增大到 60 A 时, XRD 图谱显示在 $2\theta=55.541^\circ$ 附近也出现了 Ti(200) 的微弱衍射峰, 说明较大峰值电流会使得薄膜内部晶体结构发生由单一晶向向多晶向生长的转变。

通过对比 XRD 图谱中衍射峰强度的变化, 说明随着峰值电流的增大, 薄膜的晶化效果也不尽相同, 这与促使薄膜生长的粒子所携带能量大小密切相关, 并可通过晶体生长过程中的热力学变化进行解释。由晶体生长理论^[17]可知, 薄膜的晶体生长过程是一个典

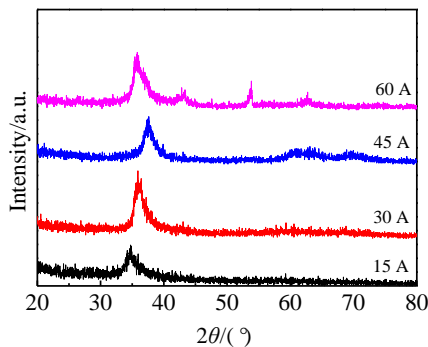


图 1 随峰值电流变化的 Ti 薄膜 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Ti films with different peak currents

型的一级相变过程, 热力学条件分析是判断该过程能否进行以及进行的倾向性强弱的重要工具, 即晶体生长的尺寸大小以及晶化程度都与薄膜沉积过程中的热力学条件密切相关。实现晶体生长的条件是满足热力学第二定律, 即熵增大原理或自由能降低原理。其热力学条件存在如下关系:

$$\Delta G = G_C - G_M < 0 \quad \text{以及} \quad fA\Delta z = -\Delta G \quad (1)$$

式中, G_C 为形成晶体的自由能; G_M 为母相的自由能; f 为晶体生长的驱动力; A 为界面面积, Δz 为界面移动距离 (此处为单一晶体生长高度)。

在单质晶体生长过程中, 本不发生成分的变化, 热力学的自由能由温度与压力决定。其存在通用的表达式:

$$G(T, p) = E(T) + pv - TS(T) = H(T) - TS(T) \quad (2)$$

脱出靶材的镀料粒子在输运到基体的飞行过程中处于气相体系的平衡状态, 当薄膜开始沉积生长时, 需将沉积粒子由气相平衡变为固相生长并打破这种体系的稳定平衡, 通常有 2 种方式: 气相压缩与气相降温。而在真空离子镀环境中, 气相沉积的压力始终保持恒定, 因此, 晶体生长的驱动力仅由沉降粒子所携带的热能以及接触到低温基体时产生的过冷度决定, 其温度差的大小影响了粒子的焓 (H) 与熵 (S) 的变化。当沉积粒子的温度升高时, 粒子的内能、焓与熵均随温度的升高而逐渐增大。因此, 使得晶体获得形核生长的驱动力增大, 反映在 XRD 图谱中表现为衍射峰的宽化与峰值强度的增大。

在较小占空比条件下, 峰值电流的大幅提高使被电场离化的 Ar 离子轰击靶材的能量增大, 同时由于较大的靶电流所产生的焦耳热效应会使得靶面温升加剧, 导致靶材粒子脱靶时所携带的温度大幅提高。根据能量守恒原理, 此时的靶材粒子所携带的动能与内能均随被轰击能量的增大与温度的升高而改变。因此, 当靶材原子沉降在冷基体上时, 晶体生长的热力学条件的满足会使得沉积粒子在基体表面发生初始晶核的形核与长大。而不同生长取向与不同位置所需要的晶体生长驱动力也不同, 当沉降粒子携带更大的能量时, 就会引起晶体沿所需驱动力更大的晶向进行生长, 并同时消耗自身携带的自由能回归稳态。因此, 在较小占空比条件下, 峰值电流的变化会使得 Ti 薄膜的纳米晶生长模式发生本质上的改变。

2.2 Ti 薄膜的微观生长形貌分析

使用截面与表面 SEM 照片表征了不同峰值电流条件下对 Ti 纳米晶薄膜生长形貌的影响, 其结果如图 2 所示。

峰值电流 $I_p=15\ \text{A}$ 时, 脉冲功率以及靶面温度也

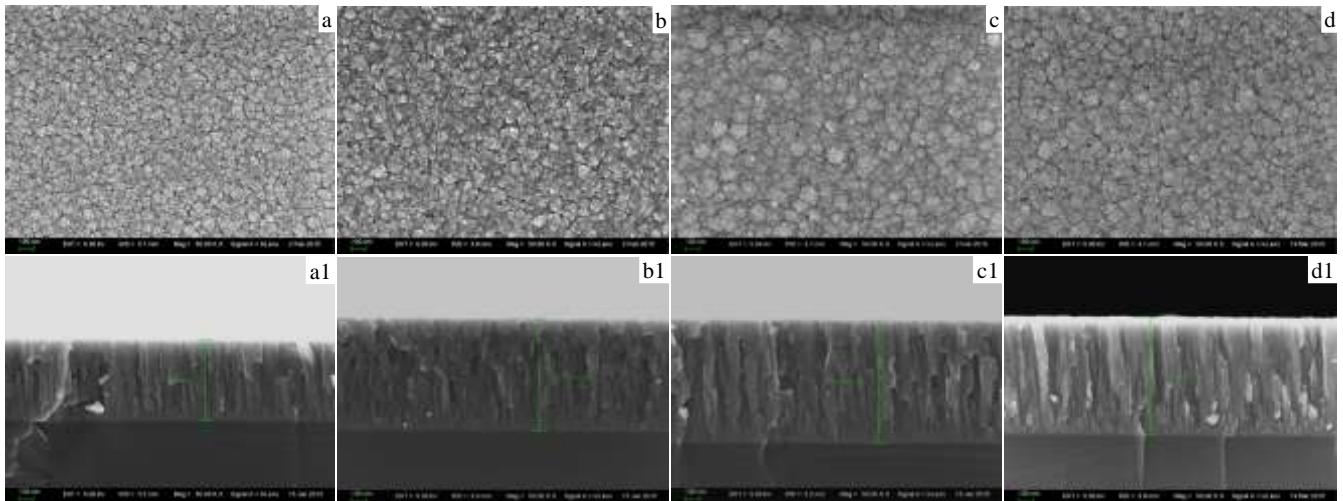


图 2 不同峰值电流条件下 Ti 薄膜的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the Ti films under different peak currents: (a, a₁) 15 A, (b, b₁) 30 A, (c, c₁) 45 A, and (d, d₁) 60 A

较低, 由图 2a 可以看出, Ti 薄膜的厚度只有 550 nm 左右, 在较低的沉积温度下, 薄膜的晶核尺寸很小, 在沉积过程中会不断产生新的晶核, 同时由于沉积粒子的自由能较低, 沉积在衬底上的原子扩散能力相对较弱。因此, 会呈现纤细的柱状形貌, 柱状边界清晰, 表面形貌由直径 100 nm 左右的圆球状粒子团聚而成, 颗粒间存在明显间隙。当峰值电流增大到 30 A 时, 粒子溅出产额的增大致使 Ti 薄膜厚度增大到 770 nm 左右, 同时由峰值电流提升引起的靶面温升使得脱靶粒子的温度升高, 并携带更大的自由能沉降在基体表面。由于粒子在衬底表面扩散能力的提升使得其表面形貌趋于致密, 颗粒间隙明显缩小, 表面粒子团聚尺寸增大且大小均匀, 并呈现出具有一定凹凸起伏的拱形, 截面形貌表现为由纤维状向锥状形貌过渡, 边界较为模糊不清, 且锥状组织之间夹杂有较多的孔洞。当峰值电流增大到 45 A 时, 薄膜的厚度增大到 840 nm 左右, 同时其生长形貌较之前发生很大变化。由于峰值电流的进一步增大使得从靶材溅出的粒子具有较高的沉积温度与较大的自由能, 粒子在基体表面的扩散能力较强, 表面照片呈现大小不一的圆球状团聚颗粒, 且排列非常致密。这种形貌说明在薄膜初始生长过程中, 主要发生晶粒的形核, 大量初始晶粒竞争生长。在随后的长大过程中其中一部分晶粒由于能量的积累与后续沉积粒子的不断补充而获得了优先生长的机会, 使得其他晶粒无法长大, 最终导致这种下端较细、上端较为粗大且界面相对模糊的生长形貌。当峰值电流增大到 60 A 时, 厚度较先前没有明显变化, 而截面形貌中又出现较为明显的柱状生长, 且相比峰值电流

为 15 A 时柱直径明显增大, 且排列更为紧密。表面形貌表现为比峰值电流在 45 A 时更加致密的圆球状团聚, 且颗粒尺寸较低峰值电流时更为细小。每一个团聚都是由若干个更细小的球状粒子团聚构成, 薄膜的整体形貌没有明显的空洞、孔隙等缺陷。

2.3 Ti 薄膜的粗糙度分析

图 3 给出了原子力显微镜 (AFM) 表面三维形貌图以及粗糙度分析结果, 包含扫描 $1 \mu\text{m}^2$ 范围内的三维立体形貌, 均方根 (RMS) 粗糙度, 以及平面的线粗糙度。线粗糙度测量长度为 800 nm 左右, 其中每一个波峰代表一颗单独的晶粒, 波形高度的变化代表薄膜的粗糙度变化。

从图中数据可以看出, 随着峰值电流的增大, 薄膜表面选区范围内的均方根粗糙度始终保持在 4 nm 左右, 并没有明显的浮动。线粗糙度中波峰的个数先减小后增大, 波的宽度也发生明显变化, 说明薄膜的平均晶粒尺寸先增大后减小, 薄膜表面随着峰值电流的增大, 其大颗粒团聚的现象变化较为明显。同时, 从线粗糙度中波峰高度的波动幅度分析, 峰值电流的提升会降低波动幅度, 表明薄膜的晶粒生长速率较为均一, 晶粒间孔隙较少。峰值电流的提升并未对薄膜整体的粗糙度造成明显的改变, 但对薄膜表面生长形貌与晶体尺寸的影响较为显著。

2.4 Ti 薄膜的力学性能分析

采用纳米压痕检测仪对薄膜的硬度以及模量进行表征^[18], 其结果如图 4 所示。

从图中曲线的变化说明, 随着峰值电流的增大, 薄膜的硬度与模量都呈现出先增大后降低的变化趋

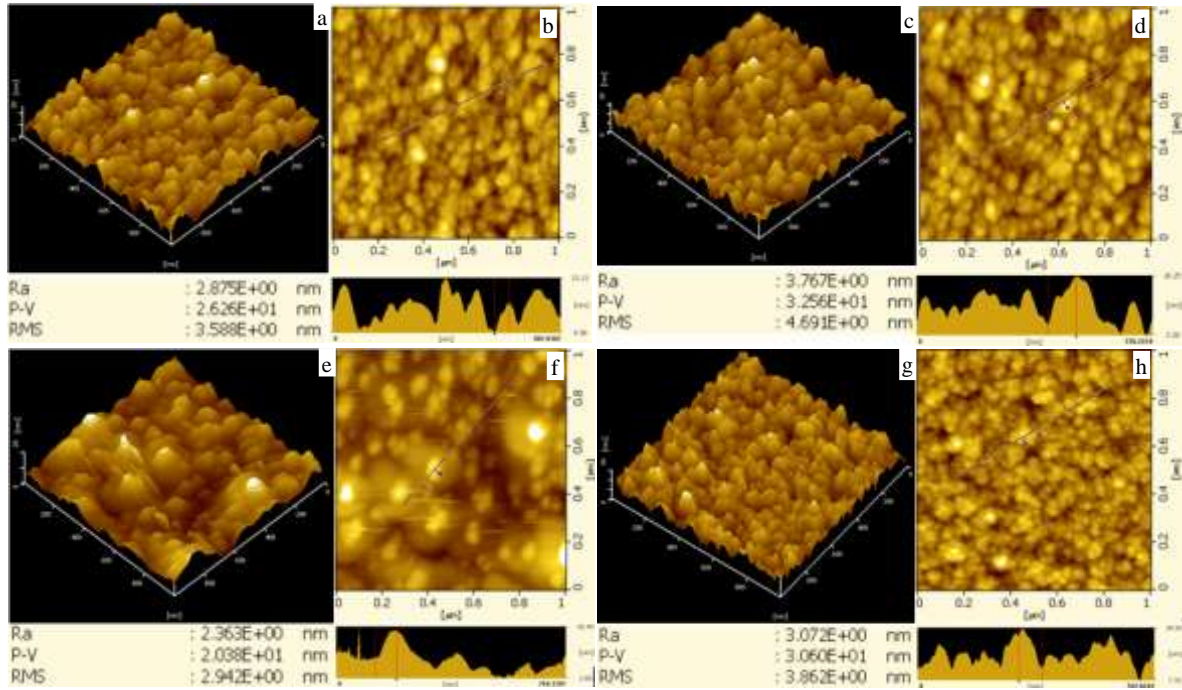


图 3 不同峰值电流条件下 Ti 薄膜的 AFM 像及粗糙度分析

Fig.3 AFM images (a, c, e, g) and section analysis (b, d, f, h) of Ti films under different peak currents: (a, b) 15 A, (c, d) 30 A, (e, f) 45 A, and (g, h) 60 A

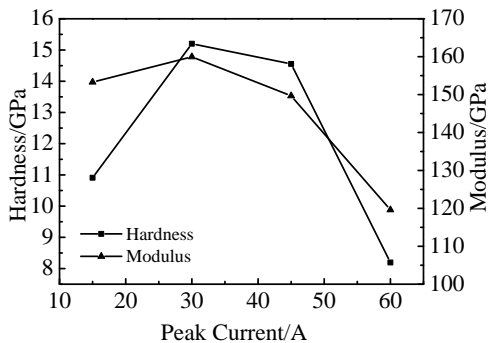


图 4 不同峰值电流条件下 Ti 薄膜的硬度与模量分析
Fig.4 Hardness and modulus of Ti films under different peak currents

势，并当峰值电流为 30~45 A 之间时，薄膜的硬度与模量存在最大值，这与薄膜的微观生长形貌由很大的关系。根据细晶强化理论，在常温下的细晶粒金属材料比粗晶粒金属具有更高的强度、硬度、塑性以及韧性。这是因为细晶粒受到外力发生的塑性变形可以分散在更多的晶粒内进行，塑性变形较均匀且应力集中较小。同时，晶粒越细，晶界面积越大，晶界越曲折，不利于裂纹的扩展。当峰值电流提高时，Ti 薄膜内晶粒的形核与生长速率不断发生变化。当形核速率大于

生长速率时，晶粒会明显细化，主要表现在薄膜内柱状生长形貌的宽度以及薄膜表面颗粒团聚尺寸的大小。对比 SEM 照片与 AFM 像可以明显看出，峰值电流为 30 与 45 A 时的薄膜，无论从截面的细纤维状生长形貌，还是从表面的细小颗粒团聚尺寸上观察，都较其他峰值电流参数下的薄膜生长出的晶粒更为细小。因此，薄膜整体会获得较高的力学性能指标。综上所述，选择合适的峰值电流对于提高材料的性能有着重要的影响。

3 结 论

1) 采用强脉冲电场环境下以提高峰值电流大小可以制备出晶粒尺寸细小、表面粗糙度较低、薄膜生长较为致密的 Ti 基纳米晶薄膜材料。

2) 峰值电流的增大使沉积粒子在基体上携带的能量发生变化，并导致薄膜的生长形貌发生明显变化。当峰值电流较小（15 A）时，Ti 薄膜的生长形貌主要表现为细小的柱状生长，随峰值电流增大（30 和 45 A），薄膜的生长形貌由柱状向纤维状形貌过渡。当峰值电流较大（60 A）时，薄膜生长形貌又转变为柱状生长，且柱宽度较之前明显增大。薄膜表面形貌始终表现为球状颗粒团聚，薄膜整体较为致密均匀，没有明显的孔隙存在。

3) Ti 薄膜的纳米硬度与模量随峰值电流的增大呈现先增大后降低的变化规律, 且当峰值电流处于 30~45 A 之间时, 薄膜的硬度与模量存在最大值。

参考文献 References

- [1] Padhy N, Mudali U K, Chawla V. *Mater Chem Phys*[J], 2011, 130: 962
- [2] Tian B, Yue W, Fu Z Q *et al. Vacuum*[J], 2014, 99: 68
- [3] Jin Z, Qi X, Song X L. *Applied Surface Science*[J], 2013, 280: 626
- [4] Ali S, Chub Paul K, Ali R S R *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 229: 151
- [5] Radhika R, Kumar N, Pandian R *et al. Tribology International* [J], 2013, 66: 143
- [6] He C L, Zhang J L, Song G H *et al. Thin Solid Films*[J], 2015, 584: 192
- [7] Liu Y L, Liu F, Wu Q *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(9): 2870
- [8] Dinesh Kumara D, Kumarc N, Kalaiselvamb S *et al. Tribology International*[J], 2015, 88: 25
- [9] Hsu C H, Huang K H, Lin M R. *Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 259(B): 167
- [10] Jiek Jr.a M, Jieka M, Mendez Martinb F *et al. Thin Solid Films*[J], 2014, 556: 361
- [11] Ehiasarian A P, New R, Munz W D *et al. Vacuum*[J], 2002, 65: 147
- [12] Alami J, Sarakinos K, Mark G *et al. Applied Physics Letters* [J], 2006, 89(15): 290
- [13] Bobzin K, Bagcivan N, Immich P *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009, 209: 165
- [14] Lin J, Moore J J, Mishra B *et al. Surface & coatings Technology*[J], 2009, 204: 936
- [15] Sarakinos K, Alami J, Konstantinidis S. *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204: 1661
- [16] Kong Dejun, Fu Guizhong. *J Mater Res*[J], 2015, 30: 503
- [17] 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: 42
- [18] Tan Mengxi(谭孟曦). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2005, 41(10): 1020

Influence of Electric Field Intensity on the Growth Mode and Properties of Nanocrystalline Ti films

Qiao Yongpeng¹, Jiang Bailing^{1,2}, Cao Zheng³, Li Hongtao², Liu Yanjie²

(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 nanocrystalline Ti films were deposited by physical vapor deposition in high pulse electric field, the fine grain size of which was obtained by a sharp increase in the peak current. The growth mode and mechanical properties of the films were investigated. The results indicate that the larger peak current can obtain the small grain size but cannot change the crystal surface preferential growth of Ti (100) crystal in the films. However, the film surface morphology shows the increase of the particle aggregation size and great reduction of the particle clearance when the peak current increases, and the whole structure exhibits a spherical close growth. The shape of the cross section of the film growth morphology is gradually changed from the fiber to columnar shape, and it can effectively reduce the film defects and increase the density with the increase of peak current. The hardness and modulus of the films increases firstly and then decreases with the increase of the peak current, and their highest values appear between 30~45 A of the peak current.

Key words: pulsed electric field; peak current; nanocrystalline Ti films; growth mode; 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