

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180906002

偏压对离子源辅助 HiPIMS 制备纳米 TiN 薄膜力学性能和耐蚀性能的影响

贺 贞¹, 孙德恩^{1,2}, 黄佳木¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆大学 机械传动国家重点实验室, 重庆 400044)

摘 要: 为提高磁控溅射制备薄膜的致密度, 减少结构缺陷, 研究薄膜显微结构对硬度、韧性及耐蚀性能的影响, 尝试在改变离子源和基材偏压的条件下, 采用离子源辅助 HiPIMS 技术在 304 不锈钢和 P 型 (100) 晶向硅片上制备 TiN 纳米薄膜。采用扫描电子显微镜、小角 X 射线衍射仪对薄膜的形貌和晶体结构进行分析; 采用纳米压痕仪和维氏硬度计分别测量计算薄膜的硬度和韧性, 并通过电化学工作站对薄膜的耐蚀性能进行检测。结果表明: 随着偏压的增加以及离子源的引入, 离子的轰击效应增强, 薄膜的沉积速率下降, 致密度增加。偏压为 -200 V 时, 薄膜的硬度达到最大值 16.2 GPa, 且对应的晶粒尺寸最小, (111) 晶面衍射峰的强度最高。离子源的加入使所制备薄膜的硬度略有下降。此外, 随着偏压的增加, 薄膜的韧性和耐腐蚀性能也有一定提高。

关键词: HiPIMS; 离子源; 偏压; 韧性; 耐蚀性

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)01-0063-09

Effects of Bias Voltage on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of TiN Nanostructure Films Prepared by Ion Source Assisted HiPIMS

HE Zhen¹, SUN Deen^{1,2}, HUANG Jiamu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: To improve the density and reduce the structural defects of the films prepared by magnetron sputtering, TiN nanostructure films were deposited on 304 stainless steel and P-type (100) crystal silicon wafers by ion source assisted HiPIMS technology with different ion source and substrate bias voltage to investigate the effect of film microstructure on the hardness, toughness and corrosion resistance. The morphology and crystal structure of the films were analyzed by SEM and GIXRD. Hardness and toughness of the film were measured with nanoindentation measurement and Vickers. The corrosion resistance was measured by electrochemical workstation. The results show that the bombardment effect increases with the increase of the substrate bias voltage and the utilization of ion source, which leads to a decrease in the deposition rates of the films and an increase in film density. When the substrate bias voltage is -200 V, the hardness reaches a maximum of 16.2 GPa, the corresponding grain size is the smallest, and the corresponding (111) crystal surface peak has the highest strength. The hardness of the film decreases slightly with the utilization of ion source. Additionally, the toughness and corrosion resistance of the films are also improved with the increase of the substrate bias voltage

Keywords: HiPIMS; ion source; bias voltage; toughness; anticorrosion

收稿日期: 2018-09-06; 修回日期: 2018-12-25

通信作者: 孙德恩 (1974—), 男 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 纳米超硬膜、类金刚石薄膜及其应用; E-mail: deen_sun@cqu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51771037)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51771037)

引用格式: 贺贞, 孙德恩, 黄佳木. 偏压对离子源辅助 HiPIMS 制备纳米 TiN 薄膜力学性能和耐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(1): 63-71.
HE Z, SUN D E, HUANG J M. Effects of bias voltage on mechanical properties and corrosion resistance of TiN nanostructure films prepared by ion source assisted HiPIMS[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(1): 63-71.

0 引言

TiN 薄膜的晶体结构为 NaCl 面心立方, 属于第Ⅳ族过渡金属氮化物, Ti 原子占据 fcc 晶格位置, 其显微结构对薄膜的力学、物理化学性能具有重要作用。TiN 薄膜是第一个实现产业化和广泛应用的硬质薄膜, 常应用于刀具涂层中^[1]。此外, 在模具、精密零部件和集成电路等各种领域中也具有重要的应用价值。TiN 薄膜的磁控溅射制备工艺发展相对成熟, 通常包括: RF^[2]、MF^[3]、DC^[4]等。但传统磁控溅射制备工艺存在一个突出的问题, 当离子能量较低时, 在溅射沉积过程中会发生“遮蔽效应”^[5]。即基材表面存在一些区域, 较其相邻区域会优先吸引溅射离子并沉积, 形成一个个“山峰”。这会导致相邻区域从沉积通量中捕获较少的离子而被遮蔽, 形成类似于“山谷”的结构。遮蔽效应的存在会使薄膜结构疏松, 产生孔隙等缺陷, 这直接影响着薄膜的性能。

高功率脉冲磁控溅射 (High power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 技术是近些年发展起来的新技术^[6], 最早是由 Kouznetsov 等^[7]于 1999 年提出, 在溅射铜靶时能够达到 2800 W/cm^2 的功率密度和 70% 的金属离化率。HiPIMS 具有工作周期短 (1%~10%)、工作频率范围宽 (10~10 000 Hz) 的特点^[8-9]。HiPIMS 可以大幅提高金属靶材的离化率, 采用该技术制备的薄膜具有较高致密度。通过提高离子的轰击作用将优先形成的“山峰”溅射出去也能够一定程度获得致密薄膜。Oliveira 等^[5]提出了通过降低反应气压进而增加离子轰击作用。降低反应气压一方面可以增加离子的平均自由程, 另一方面可以提高磁控溅射放电电压, 从而增加溅射粒子的平均能量。如果轰击粒子的能量超过溅射阈值, 离子就可以从“山峰”处被溅射出去并沉积在“山谷”处, 达到薄膜致密化。此外, Catherine 等^[10]的研究表明溅射离子的能量与基材偏压有很大关系, 可以通过改变基材偏压来改变溅射离子的能量, 进而优化薄膜结构, 减少由于遮蔽效应产生的薄膜缺陷。

TiN 薄膜作为功能薄膜, 关于其硬度的研究报道较多^[11-13], 但对其韧性的认识还有待进一步提高。一般认为硬度的提高是牺牲了硬质薄膜的韧性作为代价^[14], 但在新型制备技术条件下, 随着薄膜结构致密化加强, 是否可以获得兼具高硬度

和高韧性的硬质膜有待探索。薄膜结构的致密化对提高薄膜的耐腐蚀性能具有积极的作用, 也需要进一步研究。同时, 阳极层线性离子源作为磁控溅射外部辅助离子源的一种。因其能够增加电子与中性气体分子或原子的碰撞几率, 提高气体的离化率, 被认为是磁控溅射低温沉积的理想外加离子源。然而国内外对其相关文献报道较少。基于上述, 文中采用离子源 (离子源电流分别为 0 和 1 A) 辅助 HiPIMS 技术在不同基材偏压 (0、-200 和 -400 V) 下制备纳米 TiN 薄膜。研究薄膜结构对薄膜硬度、韧性、耐腐蚀性的影响。使用 HiPIMS 时引入离子源作为辅助, 旨在成膜过程中能够综合 HiPIMS 高金属离化率的优点和离子源高气体离化率的优点。

1 试验

1.1 试样制备

通过离子源辅助 HiPIMS 技术在 304 不锈钢 (20 mm×20 mm) 和 P 型 (100) 晶向硅片上制备 TiN 薄膜。离子源辅助 HiPIMS 设备结构及靶材安装情况如图 1 所示。炉壁四周安装有钛金属靶 (99.99%, 400 mm×100 mm) 并与 HiPIMS 电源连接, 靶与样品架之间的距离为 5 cm, 与 HiPIMS 靶材正对的基材到离子源的距离为 40 cm。炉门处安装有阳极层线性离子源以提高气体离化率。在薄膜沉积之前, 不锈钢基材经过砂磨和抛光处理, 并依次放入去离子水和乙醇中超声波清洗 15 min, 然后在保护气氛下烘干, 装入真空室, 抽

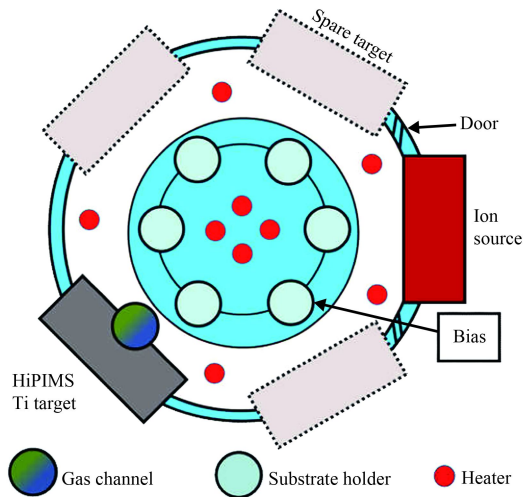


图 1 设备腔体构造俯视图

Fig. 1 Schematic of the coating deposition setup (Top view)

真空到 1×10^{-4} Pa 后, 通入氩气 (99.999%) 40 mL/min, 反应气压为 0.4 Pa, HiPIMS 电源功率为 1 kW, 基材偏压为-100 V, 离子源为 1 A, 预溅射 15 min, 以期通过离子的轰击作用去除基材表面的氧化物和杂质。为提高膜基结合力, 所有试样表面沉积了相同的金属钛结合层, 厚度约为 160 nm。基于上述对基材的预处理, 最后再通过改变衬底的偏压 (0、-200 和-400 V) 和离子源 (0、1 A) 制备 TiN 薄膜, 在薄膜沉积时, 将挂有基材的样品架正对着钛靶并自转, 不进行公转。表 1 列出了详细的制备参数。

表 1 TiN 薄膜制备参数		
Table 1 Deposition parameters of TiN films		
Deposition parameters	Ti sub-layer	TiN layer
Ar flow rate / (mL·min ⁻¹)	40	40
N ₂ flow rate / (mL·min ⁻¹)	0	5
Reaction pressure / Pa	0.43	0.45
Pulse frequency / Hz	2 000	2 000
Duty cycle / %	6	6
HiPIMS Power / kW	1	1
Ion source / A	1	0, 1
Negative bias voltage / V	-100	0, -200, -400
Deposition temperature / °C	180±10	180±10
Deposition time/ min	15	100

1.2 结构表征及性能测试

通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, FEI Nova 400, USA) 对薄膜的表面形貌和截面形貌进行观察, 其加速电压为 10 kV。根据 SEM 截面图测量薄膜的厚度, 再通过薄膜厚度与镀膜时间之比, 获得 TiN 薄膜的沉积速率。用掠入射 X 射线衍射仪 (GIXRD, RigaCu Stlab, Japan) 对薄膜的晶态结构及晶体取向进行检测, GIXRD 采用 Cu K α 辐射, 其加速入射电压为 40 kV, 发射电流为 30 mA, 掠入角为 1°, 采用连续扫描的方式扫描, 扫描速度为 1°/min。

通过纳米压痕法测量薄膜的硬度 (Nano Indenter G200, Agilent Technologies Inc, USA)。为避免基材对薄膜硬度测试的影响, 压入深度控制在薄膜厚度的 1/10 左右。研究薄膜韧性时, 用 HV-1000 型维氏硬度计在试样表面施加大小为 1.96 N 的载荷, 观察裂纹扩展情况, 并通过式 (1) 计算 K_{IC} 值定量比较薄膜的韧性^[15]。

$$K_{IC} = \delta \left(\frac{P}{C^{\frac{3}{2}}} \right) \sqrt{\frac{E}{H}} \tag{1}$$

式中, P 是施加的载荷, 文中为 1.96 N, C 表示加载后薄膜表面裂纹扩展长度。 E 和 H 分别是薄膜的弹性模量和硬度。 δ 是经验常数, 取决于压头的几何结构^[16]。对于 Vickers 压头, δ 取值 0.016。

在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中, 通过电化学工作站 (AUTOLAB Chen Hua, China) 采集 Tafel 数据, 其扫描速率为 1 mV/s。根据测得的极化曲线计算出试样的耐蚀性能参数。电化学工作站采用典型的三电极体系, 包括参比电极 (饱和汞电极 (SCE))、对电极 (铂片, 面积 1 cm $\times$ 1 cm)、样品作为工作电极 (接触面积为 1 cm²)。试验温度为 (23 $\pm$ 1) °C。

2 结果与讨论

2.1 薄膜形貌及沉积速率

图 2 为 GIXRD 测得的 TiN 薄膜衍射图。TiN 薄膜为 B1 NaCl 晶体结构, 具有 (111)、(200) 和 (220) 这 3 个衍射特征峰 (JCPDS: 87-0628)。

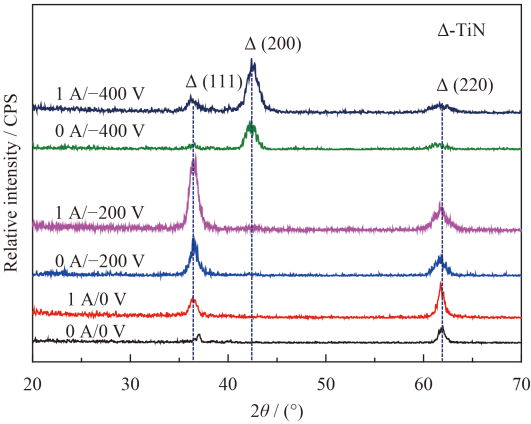


图 2 TiN 薄膜的 GIXRD 图谱

Fig.2 GIXRD diffraction patterns of TiN films

通过织构系数 TC 来判断晶体的择优取向^[17], 计算公式如式 (2)。

$$TC = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{(1/n) \sum [I(hkl)/I_0(hkl)]} \tag{2}$$

式中 $I(hkl)$ 表示 (hkl) 晶面所对应的实际衍射峰强度, $I_0(hkl)$ 表示标准卡片 (JCPDS: 87-0628) (hkl) 面所对应的衍射强度。 n 为衍射峰的个数, 在文中 $n=3$ (包括: (111)、(200)、(220) 这 3 个晶

面)。计算结果列于表 2，并作图如图 3 所示。随着偏压增加薄膜择优取向从 (111) 转为 (200)。当偏压为 0 V 时，择优取向为 (220)；当偏压为-200 V 时，(111) 晶面所对应的衍射强度最高；-400 V 时，(200) 晶面所对应的衍射强度最高。大多数学者通过薄膜的表面能和应变能来解释这一结果，并指出对于 TiN 晶体，(200) 晶面所对应的表面能最低，最低应变能晶面为 (111)，薄膜生长方向应满足表面能和应变能之和最低^[18-20]。未施加偏压

时，溅射离子的流动性差，所以取向随机^[21]。偏压为-200 V 时，离子的轰击作用促进了表面能和应变能的竞争。因为存在杂质使得应变能占主导作用，因此薄膜向着 (111) 晶面方向生长，对应的衍射峰强度最大^[11]。然而，随着偏压的进一步增加，溅射离子的轰击作用的加强引起杂质含量减少，应变能将不再占薄膜生长的主导地位，相反，表面能发挥重要作用。所以，当偏压为-400 V 时，(200) 晶面的强度最大。

表 2 TiN 薄膜的织构系数、晶粒尺寸以及点阵参数

Table 2 Texture coefficient, grain size and lattice parameter of TiN films

Samples	Coefficient of texture, TC			Average grain size / nm	Lattice parameter / nm
	(111)	(200)	(220)		
0 A/0 V	0.573 3	0	2.426 7	18.31	0.421 90
0 A/-200 V	1.965 8	0	1.034 3	11.05	0.424 47
0 A/-400 V	0.777 1	1.472 5	0.750 2	11.38	0.426 04
1 A/0 V	0.061 4	0	2.938 4	14.54	0.424 25
1 A/-200 V	1.877 4	0	1.122 6	12.13	0.425 81
1 A/-400 V	0.637 9	1.845 4	0.516 5	12.49	0.428 97

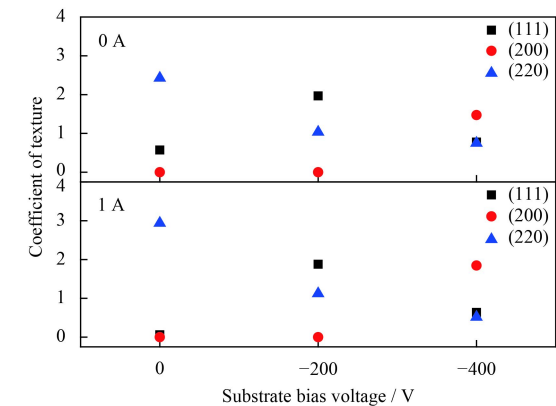


图 3 TiN 薄膜晶体织构系数变化曲线

Fig.3 Variation curves of texture coefficient for TiN films

通过 Scherrer 公式^[22]计算薄膜的晶粒尺寸，结果列于表 2。随着偏压的增加，晶粒尺寸减少，当偏压为-200 V 时，晶粒尺寸达到最小值。这是因为随着偏压的增加，晶粒的形核点增加，导致晶粒尺寸减小。偏压进一步增加，溅射离子的动能进一步增加，离子流动性加强，促进晶粒长大。当偏压为-200 V 和-400 V 时，有离子源辅助沉积条件下制备的薄膜晶粒尺寸较无离子源时略大，这也与溅射离子的能量有关。表 2 同时列举了不同条件下制备薄膜的晶格点阵参数。随着偏压的增加以及离子源的辅助，溅射离子的能量

增加，更多的离子进入 TiN 晶格间隙，导致晶格参数增加^[23]。外加离子源辅助沉积，TiN 薄膜结晶度更高，所以衍射峰更窄，强度更大。

图 4 为扫描电镜观察到的不同制备条件下 TiN 薄膜表面形貌。由图可知，薄膜表面形貌随着偏压的增加发生了明显的变化。偏压为 0 V 时，无论是否施加离子源作为辅助，表面薄膜均呈典型的三角锥形，随着偏压的增加薄膜呈现出类似于“菜花”状的形貌^[24]。当薄膜表面为三角锥形时，表面存在较多孔隙，且随着偏压的增加，薄膜越致密，孔隙率下降。此外，有离子源辅助沉积的条件下，气体的离化率增加，离子的流动性增加，在结构缺陷处的扩散作用得到强化，从而提高薄膜的致密度。

薄膜的截面结构如图 5 所示。可见 HiPIMS 技术制备的 TiN 薄膜为柱状结构，柱状结构垂直于基材表面，方向性较高。这是因为 HiPIMS 脉冲具有高峰值功率密度的特点。溅射离子具有高的能量，并且高能粒子具有良好的方向性，可以沿入射方向生长。偏压的不同导致薄膜柱状结构间的缝隙存在差异。增加偏压导致薄膜的致密度增加，组织缺陷减少，离子源的辅助作用，能够使柱状结构更加致密。根据 Anders^[25]提出的薄膜

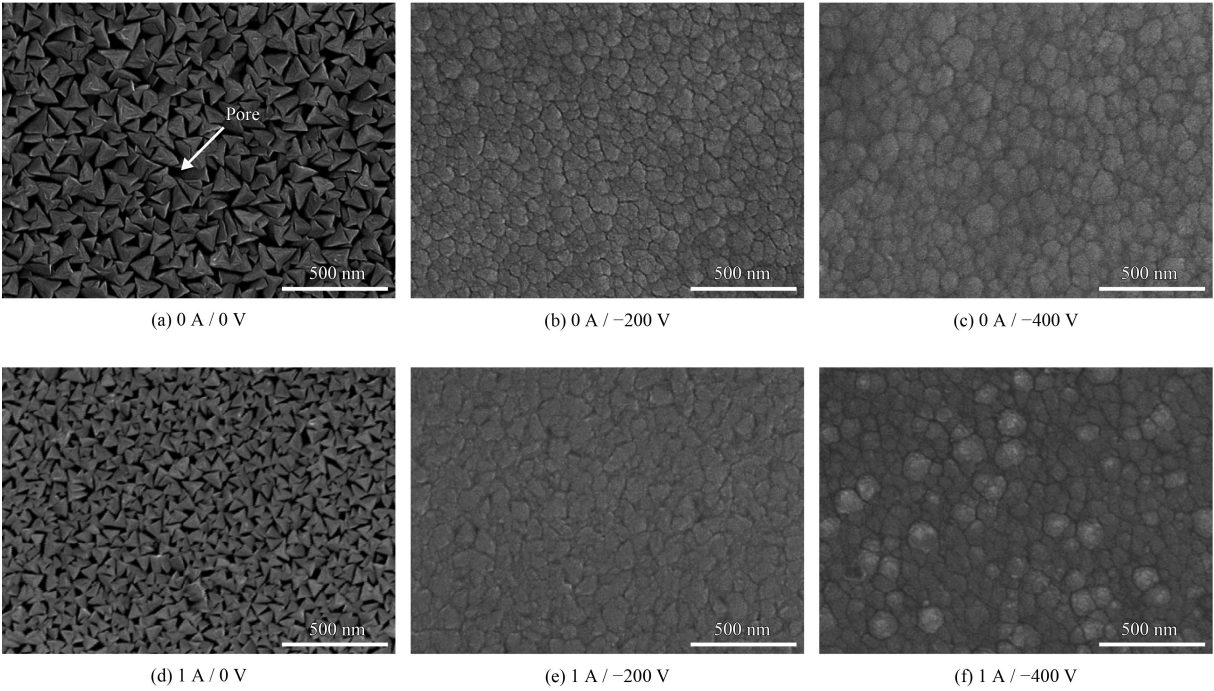


图 4 不同偏压及离子源条件下制备 TiN 薄膜的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of TiN films under different bias voltages and ion sources

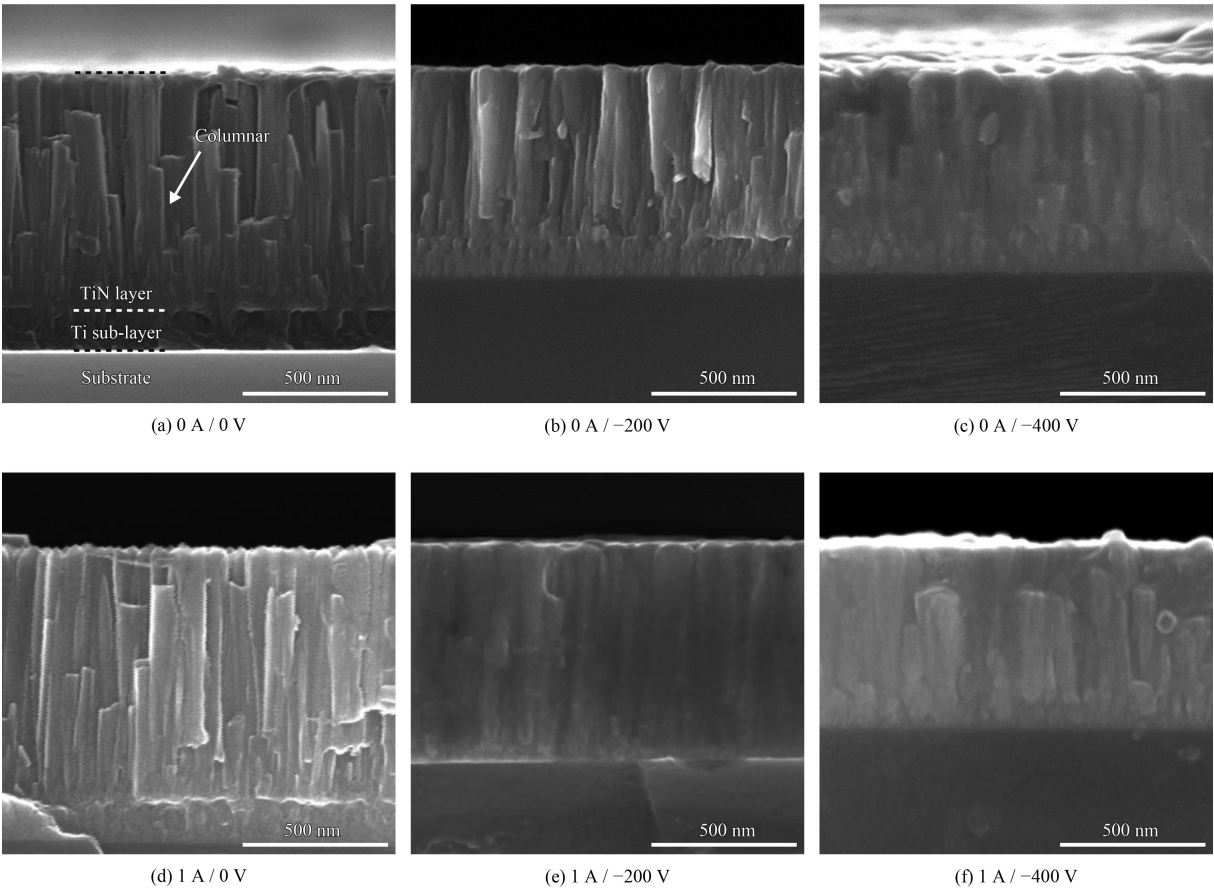


图 5 不同偏压及离子源条件下制备 TiN 薄膜截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of TiN films under different bias voltages and ion sources

生长区域结构模型,在区域1随着溅射离子能量的增加,薄膜的柱状结构会更加致密。同时,在相同沉积时间下,TiN薄膜的厚度有所差异。沉积速率变化趋势如图6所示。未施加离子源时,随着偏压的增加TiN薄膜的沉积速率从8.69 nm/min降为5.94 nm/min。施加离子源辅助沉积导致沉积速率下降,当偏压为-400 V时,沉积速率为4.55 nm/min。这说明离子源增加了离子的轰击作用,在成膜过程中反溅射作用增加的同时减少了“遮蔽效应”,使薄膜致密化。

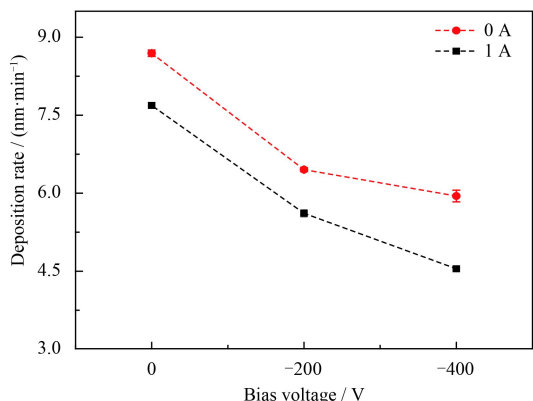


图6 TiN薄膜的沉积速率

Fig.6 Deposition rates of TiN films

2.2 薄膜的硬度和韧性

众所周知,薄膜生长结构和表面状态对薄膜的力学性能和电化学性能有着重要的影响^[26]。图7为纳米TiN薄膜硬度随着偏压以及离子源改变的变化曲线。随着偏压的增加,薄膜的硬度增加,当偏压为-200 V时,薄膜硬度达到最大值。无外加离子源辅助时TiN薄膜的最高硬度为16.2 GPa,有离子源辅助沉积时TiN薄膜最高硬度为12.9 GPa。结合表2给出的择优取向和晶粒大小计算结果。偏压为-200 V时,薄膜的晶粒大小最小,符合Hall-Petch关系。同时其(111)晶面的强度最大,这与其他学者的研究结果吻合,即TiN薄膜择优取向为(111)面时所对应的硬度最高^[13, 27]。此外,硬度的变化还与薄膜的残余压应力有关。随着溅射离子的能量增加,离子的轰击作用加强,提高了薄膜的残余压应力^[11, 28-29],这也促使薄膜的硬度增加。对比邵涛^[29]、Zhen-Yu Wang^[24]、Chi-Lung Chang等^[30]的研究结果可知,文中所得的TiN硬度值,与同类型薄膜相比存在或高或低的差别,这与制备工艺条件有很大的关系,如溅射靶材的

功率密度、HiPIMS工作周期^[30]、结合层的厚度等。

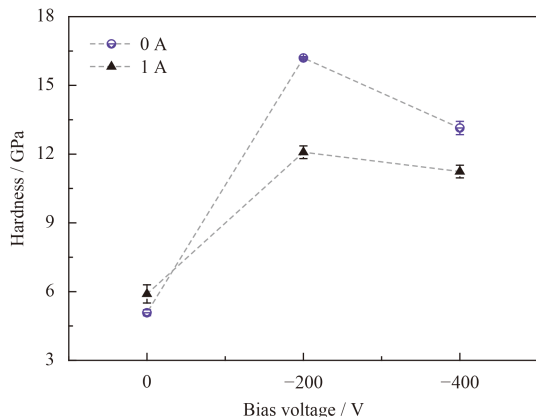


图7 TiN薄膜的硬度

Fig.7 Hardness of TiN films

为了探讨薄膜硬度提高的同时,薄膜韧性能否得到改善。对薄膜的韧性进行了测量,采用维氏硬度计在试样表面施加1.96 N载荷的压力,撤掉载荷后,观察薄膜表面裂纹扩展情况如图8所示。薄膜的韧性越好,表面裂纹扩展前,吸收的能量越多,裂纹扩展长度越短。根据裂纹扩展长度(C)、薄膜的硬度(H)、弹性模量(E)带入式(1),求得 K_{IC} 值,定量比较薄膜的韧性,表3给出了计算结果。结果表明在未施加离子源的情况下,随着偏压的增加薄膜的韧性先增加,后减小。偏压为-200 V时, K_{IC} 达到最大值 $2.74 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。这是因为随着偏压的增加,溅射离子能量增加,在薄膜表面轰击诱导产生的应力发生了改变。离子能量相对较低时以产生压应力为主,这对提高薄膜的韧性有利,溅射离子的能量进一步增加,大的残余应力会导致薄膜出现裂纹甚至脱落,薄膜韧性下降^[31]。裂纹的产生是由拉应力引起的,在形成裂纹之前,首先要克服残余压应力。因此,通过适当增加偏压,在薄膜中引入适当的残余压应力,薄膜在断裂前需要使用更多的拉应力来抵消薄膜中的压应力,从而提高薄膜的韧性^[32]。然而当离子源辅助沉积时,薄膜的韧性随着偏压的增加单调递增,可能与偏压和离子源的叠加作用有关。有离子源辅助沉积的条件下,增加了气体的离化率,在对基材施加高的偏压时,气体离子的能量增加,去轰击薄膜,导致拉应力的释放,所以在高的偏压以及有离子源辅助沉积的条件下制备的薄膜仍具有较高的韧性。

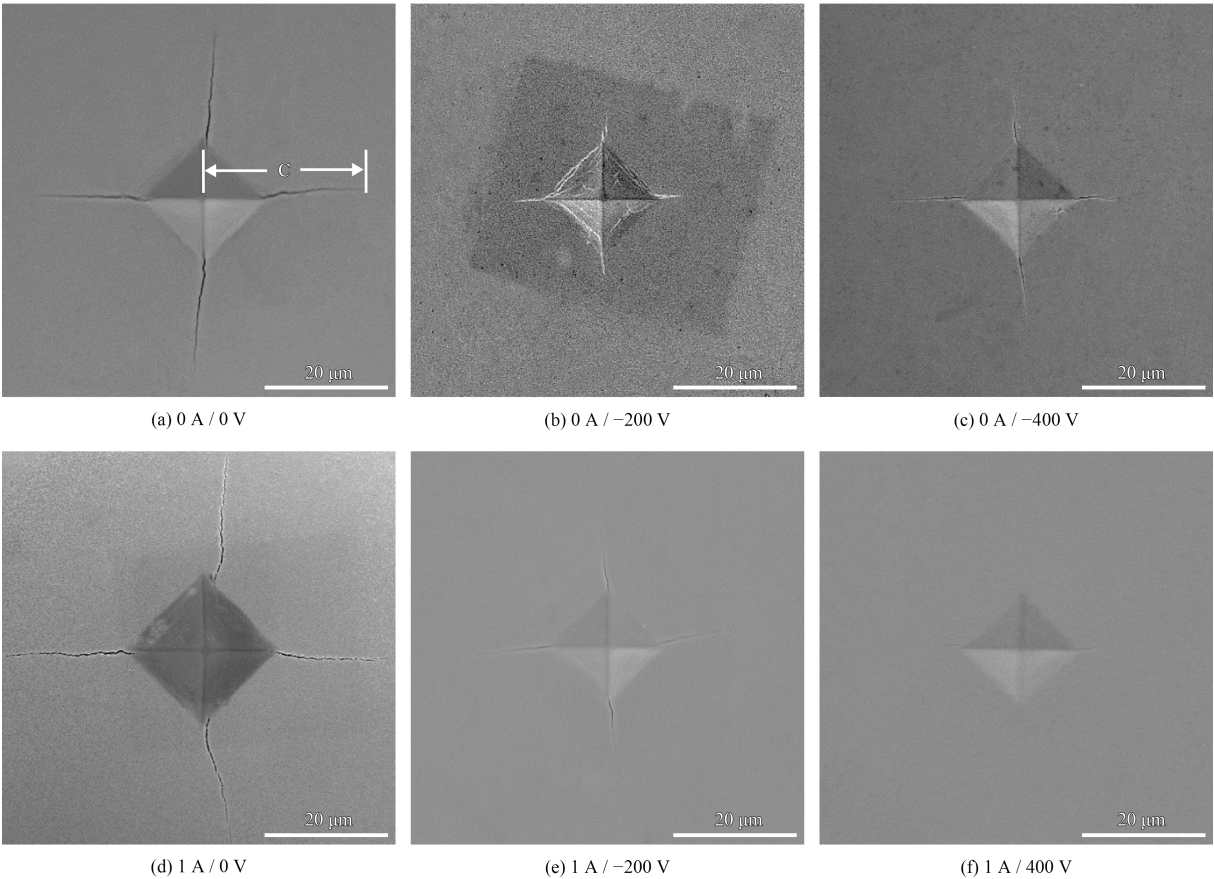


图 8 相同加载后 ($L=1.96\text{ N}$) 不同偏压及离子源条件下制备 TiN 薄膜表面的裂纹扩展形貌

Fig.8 Morphologies of TiN films with different bias voltage and ion sources after loading by the diamond indenter at the same load ($L = 1.96\text{ N}$)

表 3 TiN 薄膜韧性测量数据

Table 3 Toughness data of TiN films

Samples	C / μm	H / GPa	E / GPa	K_{IC} / ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
0 A/0 V	26.85	5.08	165.45	1.28
0 A/-200 V	13.08	16.20	276.04	2.74
0 A/-400 V	18.93	13.14	239.29	1.63
1 A/0 V	24.75	6.05	174.77	1.37
1 A/-200 V	18.96	12.92	260.83	1.72
1 A/-400 V	13.05	12.51	225.42	2.82

2.3 薄膜耐蚀性能

通过改变偏压和离子源在 304 不锈钢表面沉积 TiN 薄膜, 其在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中测得的极化曲线如图 9 所示。

根据 Tafel 曲线可以得到自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}(\text{V})$ 、腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$ 和 Tafel 斜率 b_a , 如表 4 所示。结果表明随着偏压的增加材料的腐蚀电流密度减小。离子源为 1 A, 偏压为-400 V 时制备的薄膜试样其腐蚀电流密度最低可达 $7.918\times 10^{-8}\text{ A}/\text{cm}^2$, 这与致密的薄膜结构以及薄膜的择优

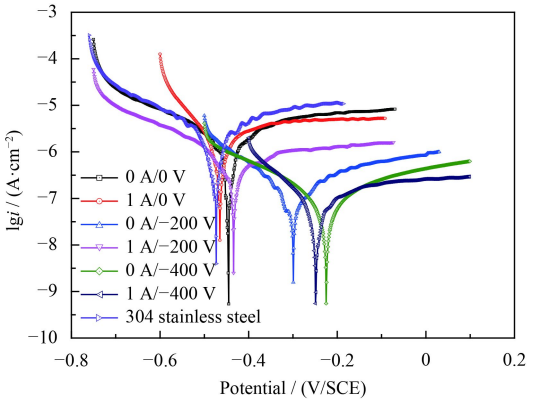


图 9 不同偏压及离子源条件下制备 TiN 薄膜在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.9 Potentiodynamic polarization curves for TiN films with different substrate bias voltages and ion source in 3.5% NaCl solution

取向密切相关。增加偏压, 离子的轰击作用增强, 薄膜向着能量最低的方向生长。当偏压为-400 V 时, 因离子的能量大, 流动性强。一方面使薄膜向着表面能最低的 (200) 方向生长, 另一方面离子的轰击作用可以减少薄膜在沉积过程中产

表 4 TiN 薄膜的动电位极化数据

Table 4 Potentiodynamic polarization data of TiN films				
Samples	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	b_a / V^{-1}	$P_i / \%$
0 A/0 V	-0.410	1.616E-06	3.82	61.85
0 A/-200 V	-0.299	2.257E-07	4.41	94.67
0 A/-400 V	-0.225	1.033E-07	4.44	97.56
1 A/0 V	-0.465	1.695E-06	3.16	59.99
1 A/-200 V	-0.434	8.882E-07	4.95	79.03
1 A/-400 V	-0.249	7.918E-08	3.83	98.13
Substrate	-0.473	4.236E-06	4.40	0

生的“遮蔽效应”及缺陷。薄膜的致密度越高，腐蚀溶液中的腐蚀性离子不容易与基材表面接触，膜起保护作用。

用保护系数 P_i 来表征薄膜对基材耐蚀性能的影响。其计算公式如式 (3)^[33]:

$$P_i = \left(1 - \frac{i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0}\right) \times 100\%$$

(3)

式中 P_i 为薄膜保护系数， i_{corr} 为薄膜样品的腐蚀电流密度， i_{corr}^0 为基材的腐蚀电流密度。计算结果列于表 4。结果同样表明 TiN 薄膜有利于提高基材的耐蚀性。薄膜的致密度越大，对应的保护系数越大。

3 结 论

(1) 随着基材偏压的增加，离子的能量增加，离子轰击作用加强。这有利于减少 TiN 薄膜沉积时的“遮蔽效应”，提高薄膜的致密度，但离子轰击作用使薄膜的沉积速率降低；

(2) 当偏压为-200 V 时，TiN 薄膜的晶粒尺寸最小，硬度最高，未施加离子源辅助沉积的薄膜硬度可达 16.2 GPa。施加离子源辅助沉积的薄膜，其硬度略有下降。同时偏压为-200 V 制备的 TiN 薄膜，其 (111) 晶面强度最高，随着偏压的进一步增加，择优取向向 (200) 晶面转变；

(3) 未施加离子源的情况下，偏压为-200 V 制备的 TiN 薄膜韧性最好。而有离子源辅助时薄膜的韧性随偏压的增加而增加，-400 V 时对应的 K_{IC} 值可达 2.74 MPa·m^{1/2}。离子源在提高气体离子化率的同时，在较高偏压的情况下，气体离子的轰击作用能够释放部分薄膜中的拉应力，从而提高薄膜的韧性；

(4) 随着偏压的增加，薄膜的结构更加致密，

孔隙率下降，使腐蚀溶液更难渗透薄膜与基材接触，薄膜的耐腐蚀性能增加。当离子源为 1 A，偏压为-400 V 条件下制备薄膜的腐蚀电流密度最小为 7.918×10⁻⁸ A/cm²。

参考文献

[1] BOBZIN K. High-performance coatings for cutting tools[J]. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2017, 18: 1-9.

[2] WHITE N, CAMPBELL A L, GRANT J T, et al. Surface/interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nanocrystalline titanium nitride thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 292: 74-85.

[3] ZHANG Y C, WU Y F, MA S G, et al. Preparation and performance study of TiN films deposited by MF unbalanced magnetron sputtering technique[J]. *International Journal of Computer Applications in Technology*, 2007, 29: 173-177.

[4] LIANG H, XU J, ZHOU D, et al. Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 2642-2647.

[5] OLIVEIRA J C, FERREIRA F, ANDERS A, et al. Reduced atomic shadowing in HiPIMS: Role of the thermalized metal ions[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 433: 934-944.

[6] JING F J, YIN T L, YUKIMURA K, et al. Titanium film deposition by high-power impulse magnetron sputtering: Influence of pulse duration[J]. *Vacuum*, 2012, 86(12): 2114-2119.

[7] KOUZNETSOV V, MAC K K, SCHNEIDER J M, et al. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 122(2): 290-293.

[8] LUNDIN D, SARAKINOS K. An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(5): 780-792.

[9] SARAKINOS K, ALAMI J, KONSTANTINIDIS S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204(11): 1661-1684.

[10] CATHERINE Y. Diamond and diamond-like films and coatings[J]. *Physics B*, 1991, 266: 193-227.

[11] LEE M K, KANG H S, KIM W W, et al. Characteristics of TiN film deposited on stellite using reactive magnetron sputter ion plating[J]. *Journal of Materials Research*, 1997, 12(9): 2393-2400.

[12] CHANG C-L, SHIH S-G, CHEN P-H, et al. Effect of duty cycles on the deposition and characteristics of high power impulse magnetron sputtering deposited TiN thin films[J].

- Surface & Coatings Technology, 2014, 259: 232-237.
- [13] CHOU W-J, YU G-P, HUANG J-H. Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 149(1): 7-13.
- [14] 裴晨蕊, 孙德恩, Sam Zhang, 等. 硬质陶瓷涂层增韧及其评估研究进展[J]. 中国表面工程, 2016, 29(2): 1-9.
- PEI C R, SUN D E, ZHANG S, et al. Toughening and toughness evaluation of hard ceramic coatings[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(2): 1-9 (in Chinese).
- [15] ZHANG S, SUN D, FU Y Q, et al. Toughness measurement of thin films: a critical review[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 198(1-3): 74-84.
- [16] ANSTIS G R, CHANTIKUL P, LAWN B R, et al. A critical-evaluation of indentation technology for measuring fracture-toughness: 1. Direct crack measurements[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1981, 64(9): 533-538.
- [17] LEE D N. A model for development of orientation of vapour deposits[J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(12): 4375-4378.
- [18] JE J H, NOH D Y, KIM H K, et al. Preferred orientation of TiN films studied by a real time synchrotron x-ray scattering[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(9): 6126-6133.
- [19] PELLEGRINI J, ZEVIN L Z, LUNGO S, et al. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates[J]. Thin Solid Films, 1991, 197(1): 117-128.
- [20] ALAMI J, MARIC Z, BUSCH H, et al. Enhanced ionization sputtering: A concept for superior industrial coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 255: 43-51.
- [21] ZHANG G P, GAO G J, WANG X Q, et al. Influence of pulsed substrate bias on the structure and properties of Ti-Al-N films deposited by cathodic vacuum arc[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(19): 7274-7279.
- [22] SCHERRER P. Estimation of the previous and internal structure of colloidal particles by means of roentgen rays[J]. Nach Ges Wiss Gottingen, 1918: 96-100.
- [23] ZHANG S, SUN D, FU Y Q, et al. Effect of sputtering target power on preferred orientation in nc-TiN/a-SiNx nanocomposite thin films[J]. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2005, 23: 175-178.
- [24] WANG Z Y, ZHANG D, KE P, et al. Influence of substrate negative bias on structure and properties of TiN coatings prepared by hybrid HIPIMS method[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(1): 37-42.
- [25] ANDERS A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(15): 4087-4090.
- [26] ELMKHAH H, ATTARZADEH F, FATTAH A, et al. Microstructural and electrochemical comparison between TiN coatings deposited through HIPIMS and DCMS techniques[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 422-429.
- [27] LJUNGCRANTZ H, ODEN M, HULTMAN L, et al. Nanoin-indentation studies of single-crystal (001)-, (011)-, and (111)-oriented TiN layers on MgO[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 80(12): 6725-6733.
- [28] OU Y X, LIN J, TONG S, et al. Wear and corrosion resistance of CrN/TiN superlattice coatings deposited by a combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 332-343.
- [29] 邵涛, 孙德恩, 梁斐珂, 等. 离子源循环轰击对磁控溅射 TiN 薄膜结构和电学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 77-82.
- SHAO T, SUN D E, LIANG F K. Effects of ion source cycle bombardment on structure and electrical properties of TiN films prepared by magnetron sputtering[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(1): 77-82 (in Chinese).
- [30] CHANG C L, SHIH S G, CHEN P H, et al. Effect of duty cycles on the deposition and characteristics of high power impulse magnetron sputtering deposited TiN thin films[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 259: 232-237.
- [31] LIM S H N, MCCULLOCH D G, BILEK M M M, et al. Minimisation of intrinsic stress in titanium nitride using a cathodic arc with plasma immersion ion implantation[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 174-175: 76-80.
- [32] JIROUT M, MUSIL J. Effect of addition of Cu into ZrOx film on its properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(24): 6792-6800.
- [33] MCCAFFERTY E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method[J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 3202-3215.