

VCAD 法沉积氮化钛膜的 X-射线研究^①

刘兴诚^② 袁镇海^② 戴达煌^② 罗广南^③ 谢致薇^④

(广州有色金属研究院)

摘 要

用VCAD法在不锈钢和工模具钢基体上沉积均匀、致密的TiN膜时, TiN膜的色泽、结晶取向和点阵常数均可能随着工艺参数的改变而改变, 论文作者用XRD法研究了不同条件下该TiN膜的结构和点阵常数的变化, 以及择优取向度, 并对膜的行为差异作了分析, 结果表明: 随着涂层中氮含量的增加, 点阵常数值增大; TiN_x的色泽与氮含量有关; 择优取向主要取决于偏压。

关键词: VCAD法, 氮化钛膜, X-射线

VCAD法沉积TiN膜, 能使基体表面改性并赋予材料以新的功能。这一先进技术的工业应用, 仅有十年的历史, 故国内外对TiN涂层膜的物理、化学和机械性能的报导虽多, 而对影响这些性能的因素, 如工艺参数、沉积方法与性能之间的关系等却报导较少; 尤其是对影响装饰用TiN膜色泽的研究报导更少, 本文则研究了沉积条件对膜结晶取向的影响, 探讨了装饰膜色泽变化的原因, 为沉积一定性能的TiN膜提供恰当的工艺参数。

1 实验方法

用阴极多弧镀膜装置按表1的条件在O18CrNi9基体材料上沉积氮化钛膜。

用XRD法分析镀层结构、测定择优取向度及三个典型色泽的试样的点阵常数。用

SEM的WDS和EDS测定膜的Ti、C、N含量。面心立方结构氮化钛, 晶面指数和点阵常数之间的几何关系为^[1,2]

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

式中 a 为点阵常数; $\lambda = 1.5406$ (Cu靶 $K_{\alpha 1}$ 波长); θ 为衍射角。

择优取向度 t 是用干涉面衍射线条有择优取向的试样对无规试样的强度比来确定的, 见下式。

$$t = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} / \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right] \quad (2)$$

式中 $I(hkl)$ 和 $I_0(hkl)$ 分别为有择优取向和无规试样的 (hkl) 晶面的衍射强度; n 为衍射线条数。 t 表示试样中特定的 (hkl) 晶面法线平行于试样参考轴的晶体体积与无规试样相应晶体体积之比。 $t > 1$, 表明该晶体学方面的取向是择

表1 VCAD法沉积TiN膜的工艺条件

样品号	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
栅压, V	-700	-500	-300	-100	0	-700	-500	-300	-100	0
氮压, Pa	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13

①于1991年6月25日收到

②高工; ③硕士; ④硕士研究生

优的; $t < 1$, 则表示该方向的取向不足。

2 试验结果和讨论

表 1 中各试样的 X-射线如图 1、图 2 所示。衍射峰上用数字标明晶面间距的线条为氮化钛的特征峰, 未标者为基体 γ -Fe 和 α -Fe 衍射线。由图可知, 涂层为单一的氮化钛相。随沉积条件的改变, 衍射线数目、线型、峰值强度、峰位和线条宽化程度均有明显区别。这些衍射现象反映了涂层物的微细结构变化。随基体负偏压的降低, TiN_x (111)衍射峰增强, 至偏压为零时, (111)线的强度值达到最大, 线型窄而敏锐, 还出现(200)、(311)衍射线。与偏压不为零时不同, 当偏压加到-500 V 以上, 出现强而宽化的(220)峰; 偏压越大, (220)峰越强且宽, 说明镀膜存在微晶或二类应力。图 1 中, 同一氮气压力下, 随负偏压的增加, (111)衍射线的位置明显向低角方向偏移, 结晶完整性降低; 偏压在-300 V 以下, 出现强的(111)择优取向和微弱的(311)衍射; 偏压为-500 V 时, (111)峰减弱, (220)线明显增强, 而且宽化; 至-700 V 时, (111)峰只剩痕迹, 而(220)峰变得既强又宽, 几乎只有沿(220)晶面沉积的 TiN_x 膜。

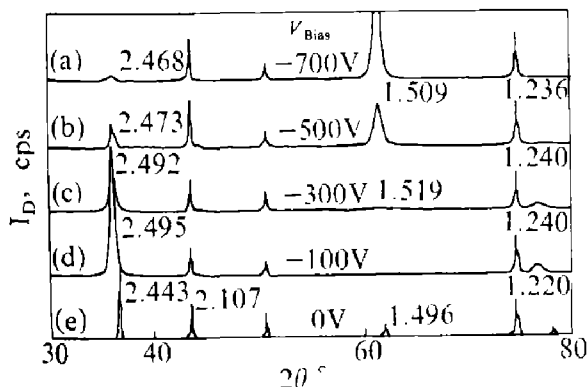


图 1 TiN_x 膜 X-射线衍射图谱

(氮气压力 1.20 Pa)

镀膜颜色: (a) (c) (e) —金红;

(b) —金黄; (d) —金灰

图 2 中, 氮压 0.13 Pa, 偏压由-300 V 增至-700 V, 只有(220)衍射线, 其强度随偏压增高而增大, 峰宽变窄, 说明偏压越大, 沉积量愈多; 偏压为-100 V 时, 只出现(111)衍射线。从图 1 和图 2 可见, 偏压都为零时, 随氮气压力加大, 沉积膜的量增大, 无明显择优取向, 结晶度较好。

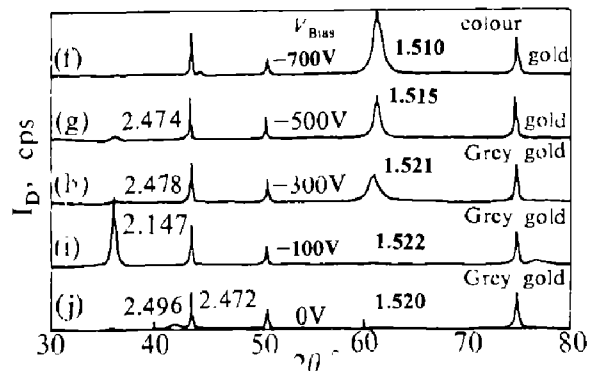


图 2 NiN_x 膜 X-射线衍射图谱

(氮气压力 0.13 Pa)

用各衍射线强度值和 (2) 式计算择优取向度, 画出择优取向度与栅偏压的关系如图 3 所示。图上标明了结晶学面积和氮气压力, 由图 3 很容易找出按某一结晶学面沉积 TiN_x 膜所需的工艺参数。如期望沉积膜具有(111)晶面, 用 1.20 Pa 氮压及-300 V 偏压即可。

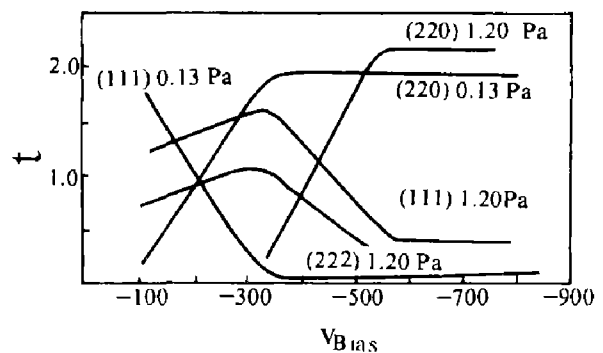


图 3 择优取向度 t 与基体偏压 V_{Bias} 的关系

上述试验结果证实, VCAD 法制 TiN_x (x 表示氮原子数)膜的结晶取向主要取决于偏压和氮气压力, 施加在基体和阴极间的负偏压使钛离子和氮离子加速而获得较高的能量。Bergman^[3]测得到达基体面上的钛离子平均能

量约为 $1.6e(10+V_s)$ 电子伏特。式中 V_s 为负偏压值。沉积过程中所加的偏压不同, 赋予粒子达到基体的能量也不同。能量不同的离子, 有利于离子取向沉积的晶面也不同。(111)晶面和(220)面的原子排列密度不同, 比表面能相异, 离子沉积时成核、长大所需的能量不一样。因此出现了沉积膜的结晶取向主要取决于负偏压的现象, 而氮压低时, 沉积期间粒子在等离子体空间飞行的自由程较长, 离子发生碰撞的几率小, 能量损失小, 因而在较低的(-300V)偏压下, 也产生较明显的沿(220)面沉积的 TiN_x 膜。

袁镇海等报导过, VCAD 沉积工艺和镀膜性能之间有明显的依赖关系, 本文将讨论影响镀膜色泽的原因。由图 1、2 知: 金红色 TiN_x 膜的面间距值小, 金黄色的较大, 金灰色的最大。在三种色泽中各选一个试样 h、b、c 用内标法精确测定点阵常数(内标物为中国硅, 含 Si 99.999 9%, 粒度 15-20 μm)。测量结果列于表 2。

表 2 TiN_x 膜的点阵常数及特性

试样	点阵常数, Å (25℃)		颜色	膜厚, μm	
	TiN_x	亚态		XRD	SEM
h	4.2962	2.8792 ± 0.0003	金灰	2.0	2.0
b	4.2654	2.8795 ± 0.0001	金红		
c	4.2893	2.8791 ± 0.0005	金黄		

由表 2 知, 金红色 TiN_x 的 a 值小, 金黄色的居中, 金灰色的最大。引起 a 值变化的原因是否可能成为决定色泽的主要因素? 众所周知, 结晶物质, 无论单晶或多晶, 点阵常数值均随物质的组成即元素含量或者所受应力状态而改变, TiN 属 fcc 结构(NaCl 型), $Ti:N=1:1$ 时则生成 TiN ; 改变氮压和负偏压, 造成缺 N 或缺 Ti 的条件时, 生成 TiN_x 。当 $X=1$, 即为 TiN , $X<1$, 生成缺氮氮化钛; $X>1$, 生成缺 Ti 氮化钛。点阵常数随氮含量的增加而加大。因 N 占据立方晶格每个棱边的中心而使晶格膨胀。从试验结果

看, 所得 a 值较平衡态下 TiN 的 $a=4.24\text{\AA}$ 高。这与生成 TiN_x 的工艺参数沉积方法有关, 用 VCAD 法蒸发的粒子流, 以高的能量和速度打到基体上, 此时部份离子态的钛和氮在电场作用下沉积成氮化钛。除上述氮含量影响点阵常数外, 还存在着高能离子轰击效应产生一类应力的作用。对于一类应力引起沉积膜点阵常数的增大, 国内外许多学者曾作过研究。本文从成分影响点阵参数方面进行的探讨表明, 由 VCAD 法沉积的 TiN_x , 一类应力并不影响其色泽。试样(a)和(f)的应力状态相同, 却呈现不同的颜色。可见由氮含量不同导致其点阵常数变化, 可能是影响 TiN_x 色泽不同的重要因素。用 SEM 的 XPS 测定三种色泽 TiN_x 膜的成份, 如表 3 所示。

表 3 TiN_x 膜的成分

试样	Ti, wt.-%	N, wt.-%	C, wt.-%	Ti:N, at.	色泽
b	59.02	33.24	2.39	0.5	金红
h	89.47	17.40	0.59	1.4	金灰
c	84.19	21.20	1.34	1.0	金黄

由表 2 和表 3 不难看出, 含氮量高的 h 试样, a 值大, 其色泽淡些, 只有 $Ti:N=1$ 的膜色泽金黄。因此, 用 VCAD 法沉积的 TiN_x 膜, 其色泽与氮和碳含量有关。

3 结论

1 VCAD 法沉积 TiN_x 膜的晶体取向同基体偏压和氮气压力有关, 偏压大于-300V、氮压为 0.13Pa 时, 得到沿(220)晶面沉积的 TiN_x 膜。高氮压(1.20Pa)和高偏压(-500V 以上)时才能得到沿(220)面的沉积膜, 而低偏压(-300V 以下), 得到沿(111)面的沉积膜;

2 TiN_x 膜的色泽同其成分有关, 点阵常数值随氮含量的增加而增大。含氮量较低时, 镀膜发红; 氮高时发灰; 处于 $Ti:N=1:1$ 附近时, 呈金黄色。

参考文献

- 1 许顺生. 金属X射线学. 上海: 上海科学技术出版社, 1969.85, 98.

- 2 Mueller M H et al. Trans. MS-ALME, 1958, 212: 39
- 3 Bergman C. In: Conference on Metallurgical Coatings, San Diego, CA(USA), April 11-15, 1988.5

CS-1 双臂工业机器人

由中南工大学机器人研究中心研制成功的第一台用于冶金生产中恶劣作业条件下的 CS-1 双臂工业机器人, 是为湖南水口山矿务局铍金属冶炼厂铍铜合金生产中搅拌和除渣操作研制的。它有两支手臂, 左手用于对温度高达 1800~1900℃ 的铍铜合金熔体进行各种方式的搅拌, 使其中的碳化铍渣不断析出和浮到熔体表面; 右手则以适当的姿态运动, 用工具将粉块状的碳化铍渣捞出。两支手都能根据需从两个工具架上抓取不同的工具轮换操作, 自动完成生产工艺规定的一整套动作。它在生产中上岗操作后, 将取代铍铜合金生产中繁重的手工劳动, 使操作工从高温、有毒、多粉尘的恶劣环境中解放出来。该机器人的两支手臂换上其他类型的端部执行器, 还可以完成搬运、装卸等其他作业。这台机器人也能实现双手协调运动, 以满足更复杂的作业要求。

CS-1 双臂工业机器人共有七个自由度, 其中肩部的升降是两手共用的。两个手臂及手腕各绕其关节分别作回转运动, 又能随肩部一起作直线升降运动, 这些运动都是由交流伺服电动机通过谐波减速器或滚珠丝杠驱动的。手爪的张合、肩部的平衡和工具架的转位则由气压系统实现。该机器人由两台计算机控制, 主

控计算机主要用于机器人动作级的运动规划、轨迹计算、系统管理和监控, 它是控制机器人运动的神经中驱; 伺服控制用计算机用于机器人各关节的位置伺服控制, 它执行主控计算机的命令, 对各个电机及其控制模块实施闭环控制。CS-1 双臂工业机器人的软件系统有自己鲜明的特色。它以 Microsoft C5.0 及 8088 汇编为基础语言, 自行开发了 CS-1 机器人语言, 可以方便地进行离线编程和在线编辑修改, 达到在动作级和操作级实现对机器人的运动和操作的控制, 既能满足生产操作中要求的灵活性, 又保证了必需的安全性。

1991 年 12 月 20 日, 由国内知名专家组成的鉴定委员会对 CS-1 双臂工业机器人进行了技术鉴定。鉴定委员会经过认真审查, 现场测试考核, 一致认为“该机器人的研制成功为我国机器人家族提供了一种新机型, 从设计思想、机械结构、传动及控制系统硬件和软件技术等方面看, CS-1 双臂工业机器人都达到了同类机型 80 年代中期的国际先进水平, 填补了我国有色金属冶炼行业机器人应用的空白, 并将为工业机器人的发展开辟新的应用领域。

(李 坦 供稿)