

N₂ 流量对等离子体增强磁控溅射 TiN 涂层的影响

谢启, 付志强, 岳文, 王成彪

(中国地质大学(北京) 工程技术学院, 北京 100083)

摘要: **目的** 研究 N₂ 流量对等离子体增强磁控溅射 TiN 涂层组织结构和性能的影响, 优化 TiN 涂层的制备工艺。**方法** 在不同 N₂ 流量的条件下, 采用等离子体增强磁控溅射法制备 TiN 涂层。采用 3D 形貌仪和扫描电子显微镜观察涂层的表面形貌, 利用 X 射线衍射仪测定涂层的相结构, 利用显微硬度计测试涂层试样的硬度, 利用球-盘摩擦磨损试验机考察涂层试样的摩擦磨损性能, 利用能谱仪分析磨痕表面的化学组成。**结果** N₂ 流量小于 61.5 mL/min 时, 增加 N₂ 流量对总气压和靶电压的影响很小; N₂ 流量超过 61.5 mL/min 后, 总气压和靶电压均随着 N₂ 流量的增加而显著增大。随着 N₂ 流量的增大, 制备的 TiN 涂层 X 射线衍射谱中的 TiN(111)、TiN(220)衍射峰强度不断增大, TiN(200)衍射峰强度先不变后突然减小。N₂ 流量约为 61.5 mL/min 时, 制备的 TiN 涂层试样的致密性最好, 硬度最高。N₂ 流量在 50~61.5 mL/min 范围内, 制备的 TiN 涂层试样的磨损率较低, 最低可达 $7.4 \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。当 N₂ 流量超过 63 mL/min 后, TiN 涂层试样的磨损率显著增大。**结论** N₂ 流量对等离子体增强磁控溅射 TiN 涂层择优取向、硬度及摩擦磨损性能的影响较显著, N₂ 流量约为 61.5 mL/min 时, 制备的 TiN 涂层试样的硬度和耐磨性最好。

关键词: 等离子体增强磁控溅射; TiN 涂层; N₂ 流量; 迟滞回线; 微观结构; 摩擦磨损性能

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0161-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.025

Effect of N₂ Flow Rate on TiN Coatings Deposited by Plasma Enhanced Magnetron Sputtering

XIE Qi, FU Zhi-qiang, YUE Wen, WANG Cheng-biao

(School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to optimize preparation technology of TiN coatings by studying effect of N₂ flow rate on the microstructure and properties of TiN coatings deposited by plasma enhanced magnetron sputtering. TiN coatings were prepared by plasma enhanced magnetron sputtering at different N₂ flow rates. Surface morphology of the coatings was observed with 3D profilometer and scanning electron microscope, phase composition with X-ray diffractometer, hardness with a microhardness tester, friction and wear properties with ball-on-disk friction and wear tester, and chemical composition of grinding cracks with energy disperse spectroscopy. When N₂ flow rate was less than 61.5 mL/min, total gas pressure and target voltage were slightly affected as N₂ flow rate increased; but when N₂ flow rate was over 61.5 mL/min, the total gas pressure and target voltage increased dramatically as N₂ flow rate increased. With the increase of N₂ flow rate, intensity of TiN(111) and TiN(220) diffraction

收稿日期: 2016-12-22; 修订日期: 2017-04-12

Received: 2016-12-22; Revised: 2017-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(51275494, U1537108); 中央高校基本科研业务费专项资金(2652015084)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51275494, U1537108); the Fundamental Research Funds for the Central Universities(2652015084)

作者简介: 谢启(1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为物理气相沉积。

Biography: XIE Qi(1993—), Male, Master candidate, Research focus: physical vapor deposition.

通讯作者: 付志强(1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程、摩擦学、功能薄膜。

Corresponding author: FU Zhi-qiang(1970—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering, tribology, functional films.

peaks increased gradually while that of TiN(200) kept constant firstly and then declined sharply. The TiN-coated samples of the best compactness and highest hardness were obtained at the N₂ flow rate of about 61.5 mL/min. The TiN-coated samples of wear rate as low as $7.4 \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ were obtained at the N₂ flow rate of 50 mL/min to 61.5 mL/min. However, wear rate of the TiN-coated samples increased significantly at the N₂ flow rate of over 63 mL/min. Preferred orientation, hardness and friction and wear properties of the TiN coatings deposited by plasma enhanced magnetron sputtering are obviously affected by N₂ flow rate, and the best hardness and abrasion resistance can be obtained at the N₂ flow rate of about 61.5 mL/min.

KEY WORDS: plasma-enhanced magnetron sputtering; TiN coating; N₂ flow rate; hysteresis loop; microstructure; friction and wear properties

TiN 涂层具有高硬度、良好的耐磨性和耐蚀性,广泛用作金属切削刀具、模具及耐磨零件的表面防护涂层^[1-2]。TiN 涂层的常用制备方法包括磁控溅射、离子镀及化学气相沉积等,制备方法及工艺参数对涂层的性能影响较大^[3-5]。磁控溅射制备的涂层具有优良的光洁度、良好的均匀性和较高的膜基结合力等优点,获得了国内外学者的广泛关注^[6]。Nishat Arshi^[6]和 Zhou Tong^[7]等研究了 N₂ 流量对磁控溅射 TiN 涂层组织结构的影响,结果表明:随着 N₂ 流量的增加,直流磁控溅射 TiN 涂层由 TiN(111)择优取向生长向 TiN(200)择优取向生长转变。钟一昌等^[8]的研究发现:随着 N₂ 流量的增加,磁控溅射制备的 TiN 涂层摩擦系数呈现先降低后增大的趋势, N₂ 流量为 4 mL/min 时获得最佳的摩擦磨损性能。

等离子体增强磁控溅射(PEMS)是在传统磁控溅射基础上增加一个独立的电子发射源来提高等离子体密度,有利于在较低的偏压下获得较大的偏流,提高了平均粒子能量,制备的涂层内应力低、致密性和耐磨性好^[9-11]。王玉魁等^[12]研究了 N₂ 流量对 PEMS 制备的 TiN 涂层的影响,结果表明:随着 N₂ 流量增加, TiN 涂层的相组成朝着富氮相化合物及其相对含量增加的方向发展, N₂ 流量对 TiN 涂层的结构和硬度也有显著影响。

对于反应磁控溅射,随着反应气体流量的增加,靶的溅射模式从金属模式转变为化合物模式,在溅射模式发生转变的临界点附近,反应气体流量的微量变化对制备的涂层结构及性能影响很大^[13]。掌握 N₂ 流量对 PEMS 制备 TiN 涂层时靶溅射模式的变化规律,并仔细探究在 Ti 靶溅射模式转变临界点附近 N₂ 流量对 TiN 涂层的影响,对制备高性能 TiN 涂层具有重要意义。本文通过在不同 N₂ 流量的条件下,采用 PEMS 制备了 TiN 涂层,研究了 Ti 靶溅射模式转变临界点附近 N₂ 流量对涂层组织结构和摩擦学性能的影响。

1 实验

基体材料选用 50 mm×30 mm×7 mm 尺寸的 40Cr13 马氏体不锈钢抛光片(硬度为 50HRC)和单面抛光硅片 Si(100)。采用沈阳科友真空技术有限公

司生产的强流等离子体表面改性仪制备 TiN 涂层。基片经严格清洗后放入真空室内,抽真空至本底真空度优于 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。利用 Ar 等离子体溅射基体以去除表面污染。为了提高膜基结合力,在沉积 TiN 涂层前制备 Ti 粘结层。TiN 涂层的制备参数为:Ar 流量 60 mL/min,沉积温度 300 °C,基体偏压-200 V,靶电流 8 A。通过调节灯丝放电参数,将基体偏流控制为 4 A, N₂ 流量为 50~65 mL/min,沉积时间为 120 min。

采用日本理学公司生产的 D/max 2500 型 X 射线衍射仪(XRD)检测试样的相结构,X 射线为 CuK α 射线, 2θ 扫描范围为 10°~90°,扫描速度为 5 (°)/min,采用小角掠射的方式,入射角为 1°。

采用美国 AEP 公司生产的 Nano-Map-D 型双模式三维形貌仪观察试样的表面形貌和磨痕形貌,并计算磨损率。采用日本电子株式会社(JEOL)生产的 JSM-6510/JEOL 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样的表面形貌和磨痕形貌,并用附带的能谱仪(EDS)分析磨痕表面的化学组成。

采用特视检测技术(上海)有限公司生产的 THV-1MDX 型显微维氏硬度计测量试样的显微硬度,载荷为 0.5 N,保荷时间为 10 s。采用瑞士 CSM 公司生产的 TRN 型摩擦磨损试验机研究试样的摩擦磨损行为,采用往复运动形式,干摩擦,载荷为 5 N,振幅为 4 mm,频率为 5 Hz,采用直径为 4 mm 的 GCr15(硬度为 770HV)对磨球,行程 144 m。采用日本奥林巴斯公司生产的 BX51M 型光学显微镜测量对磨球的磨斑直径。

2 结果与讨论

2.1 迟滞回线

N₂ 流量对总气压和靶电压的影响规律如图 1 所示。从图 1 可以看出:在增加 N₂ 流量的条件下,当 N₂ 流量小于 61.5 mL/min 时, N₂ 流量对总气压和靶电压的影响较小;当 N₂ 流量大于 61.5 mL/min 后,总气压和靶电压随着 N₂ 流量的增加而显著升高;当 N₂ 流量增加到 80 mL/min 后,靶电压随着 N₂ 流量的继续增加而缓慢增加。在减小 N₂ 流量的条件下,当 N₂ 流量大于 50 mL/min 时,总气压和靶电压随着 N₂ 流

量的减小而逐渐降低; 当 N_2 流量减小到 50 mL/min 后, 总气压和靶电压随着 N_2 流量的降低而显著降低; 但 N_2 流量小于 40 mL/min 时, N_2 流量对总气压和靶电压的影响较小。

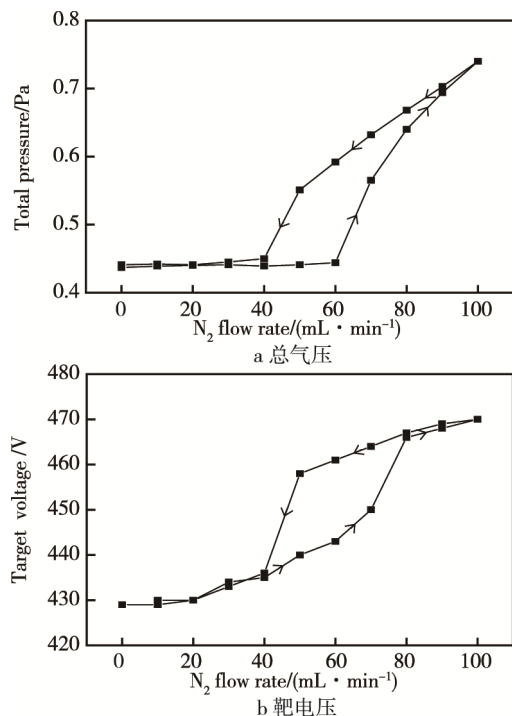


图 1 不同 N_2 流量下的总气压和靶电压

Fig.1 Total pressure (a) and target voltage (b) at different N_2 flowrates

N_2 流量较低时, 靶表面 TiN 的生成速率小于 TiN 的溅射速率^[14], 靶表面沉积的 TiN 完全被溅射掉, 靶的溅射处于金属溅射模式^[15], 此时 N_2 完全与溅射出来的 Ti 原子在试样表面发生反应生成 TiN, 气氛中基本没有 N_2 , 此时制备的 TiN 涂层贫氮^[16]。当 N_2 流量增加到某一临界值后, 靶表面吸附的 N 原子不断增多, 靶表面 TiN 的生成速率开始大于溅射速率, 靶表面覆盖的 TiN 不断增多, 靶表面溅射出的 Ti 原子不断减少, 未参与反应的 N_2 逐渐增多, 因而总气压显著升高^[17]。TiN 的二次电子发射产额低于 Ti^[18], 这导致靶面在从 Ti 转变为 TiN 的过程中, 靶电压显著增加^[19], 此时靶的溅射为过渡溅射模式^[15]。当 N_2 流量较大时, 靶表面完全被 TiN 覆盖, 靶的溅射处于化合物溅射模式^[15], 此时靶电压基本不变, N_2 压强随着 N_2 流量的增加而逐渐增大。由于化合物溅射模式下靶的溅射速率明显低于金属溅射模式下的溅射速率^[15], 这导致增加 N_2 流量和降低 N_2 流量时, 靶转变为过渡溅射模式时的 N_2 流量临界值存在明显差异。

2.2 表面形貌

图 2 为不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层 3D 表面形貌照片。由图 2 可见, 随着 N_2 流量的增大, TiN 涂层的 3D 表面形貌变化不大, 表面粗糙度在 17.9~20.8 nm 之间波动。图 3 为不同 N_2 流量下 TiN 涂层的 SEM 表面形貌照片。由图 3 可见, N_2 流量为 61.5 mL/min

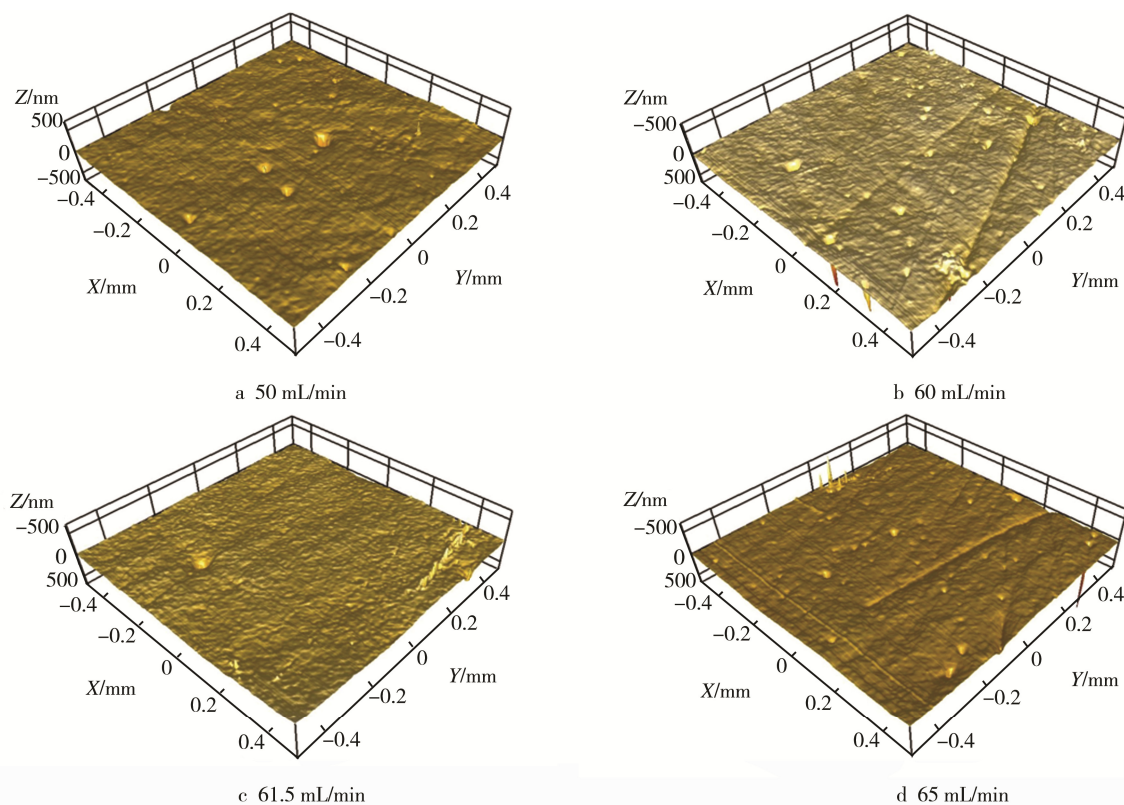
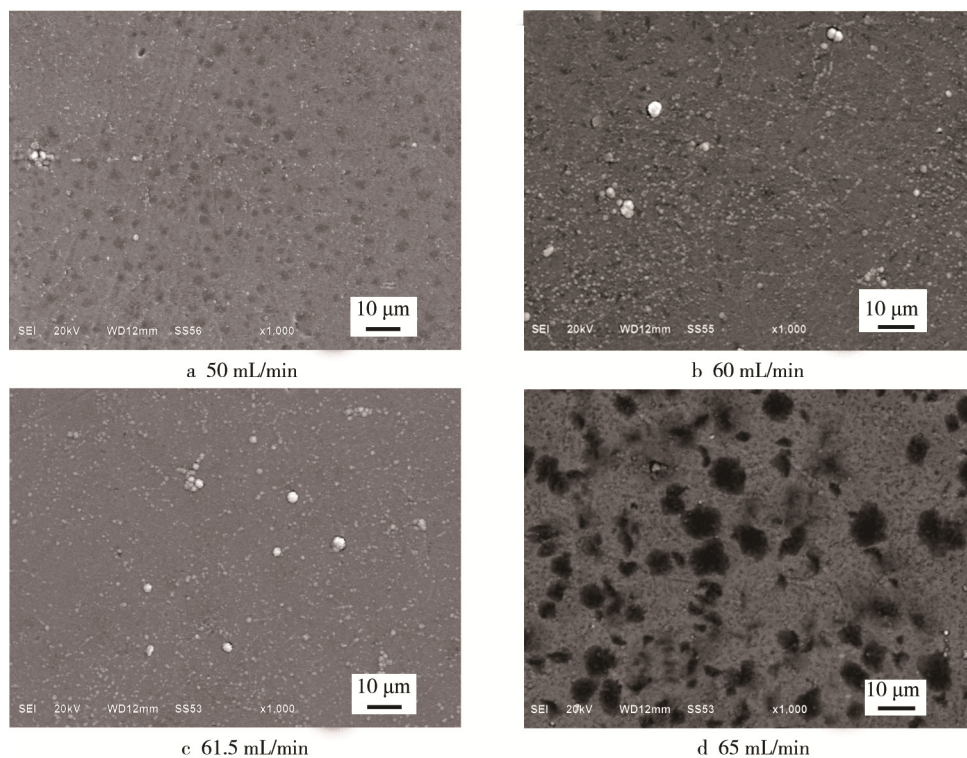


图 2 不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层 3D 表面形貌照片

Fig.2 3D topography photos of TiN coatings deposited at different N_2 flow rates

图3 不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层 SEM 形貌照片Fig.3 SEM topography photos of TiN coatings at different N_2 flow rates

时, 制备的 TiN 涂层表面缺陷尺寸最小, 数量最少; N_2 流量小于或大于 61.5 mL/min 时, 涂层的表面出现较多不规则形状的空洞和枝状生长层, 且在高的 N_2 流量时更显著。这是由于 N_2 流量较低时, 随着 N_2 流量的增大, 基体表面吸附的 N 原子增多, 生成的 TiN 粒子增多, 形核率增大, 涂层表面缺陷的尺寸和数量减小^[8]。当 N_2 流量超过临界值后, 此时靶溅射由金属模式向化合物模式转变, 溅射出的 Ti 原子减少, 沉积速率降低, 形核率降低^[8,20], TiN 涂层表面缺陷增多, 尺寸增大。此外, 在高的 N_2 流量时, 气体总压显著增大, 轰击薄膜的粒子平均能量有所降低, 这也导致了 TiN 涂层表面缺陷增多^[20]。

2.3 相结构

图 4 为不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层 XRD 衍射图谱。由图 4 可知, TiN 涂层中主要存在 TiN(111)、TiN(200)、TiN(220)衍射峰。随着 N_2 流量的增大, TiN(111)和 TiN(220)衍射峰强度逐渐增强, TiN(200)衍射峰强度先略有增大后明显减弱, 各衍射峰半高宽逐渐减小。 N_2 流量小于 61.5 mL/min 时, 出现 Ti_2N 衍射峰。

TiN 涂层的生长由表面能、应变能和界面能控制^[6]。对于面心立方结构的 TiN, (200)面为表面能最低的晶面, (111)面为应变能最低的晶面, (220)面的应变能次之^[18]。 N_2 流量低于临界值时, 沉积速率和形核率随着 N_2 流量的增大而增大, 晶粒细化, 能量最低原理使涂层主要沿表面能最低的 TiN(200)晶面

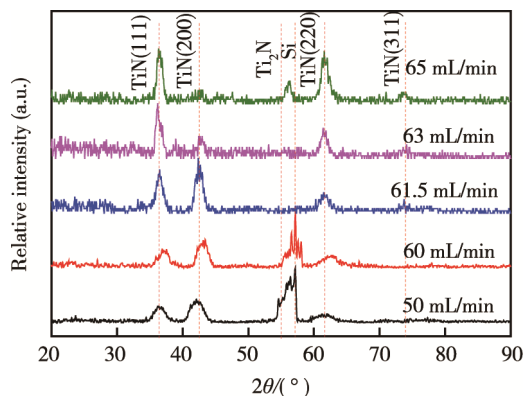
图4 不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层 XRD 衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of TiN coatings at different N_2 flow rates
生长^[6,21], 表现出 TiN(200)择优取向。 N_2 流量高于临界值时, 涂层的沉积速率和形核率随着 N_2 流量的增大而降低, 晶粒粗大, 涂层的内应力增大, 形成较大的空洞和枝状生长层, 涂层生长沿着应变能最低的(111)面和应变能次低的(220)面生长^[22], 表现出 TiN(111)和 TiN(220)择优取向。

2.4 显微硬度

TiN 涂层试样的显微硬度随 N_2 流量的变化规律如图 5 所示。由图 5 可知, 随着 N_2 流量的增大, 涂层的显微硬度先增加后突然降低。 N_2 流量约为 61.5 mL/min 时, TiN 涂层的硬度约为最大。这是由于制备的 TiN 涂层完全由 TiN 相组成, 表面缺陷最少^[23]且具有 TiN(200)择优取向^[24]所致。

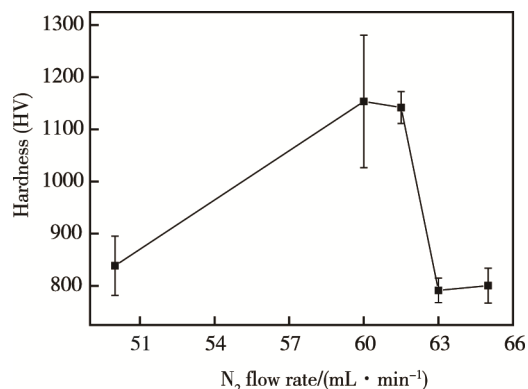


图 5 不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层试样的显微硬度
Fig.5 Hardness of TiN-coated samples as a function of N_2 flow rate

2.5 摩擦磨损性能

不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层试样的摩擦系数如图 6 所示。由图 6 可知, 稳态摩擦系数在 0.5~0.6

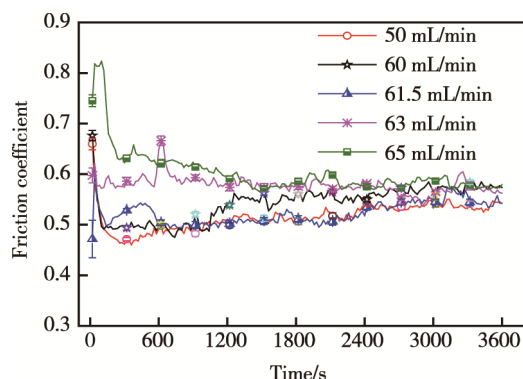


图 6 不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层试样的摩擦系数
Fig.6 Friction coefficient of TiN-coated samples at different N_2 flow rates

之间波动, N_2 流量对其影响不显著。这可能是因为不同 N_2 流量条件下制得的试样表面成分均以 TiN 为主, 摩擦副的材料体系基本相同, 且表面粗糙度相近所致。

不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层试样的磨损率如图 7 所示。由图 7 可知, 当 N_2 流量不大于 61.5 mL/min 时, 试样的磨损率较低, 最低可达 $7.4 \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; 当 N_2 流量增加到 63 mL/min 后, 涂层试样的磨损率显著增大。这是由于当 N_2 流量小于临界值时, TiN 涂层的表面缺陷较少且硬度较好, 涂层的磨损较轻微^[8]。当 N_2 流量超过临界值后, 涂层表面缺陷增多, 尺寸增大, 硬度降低, 从而加剧了试样的磨损^[8,20]。

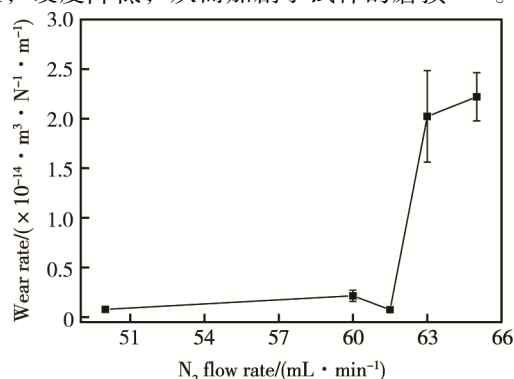


图 7 不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层试样的磨损率
Fig.7 Wear rates of TiN-coated samples at different N_2 flow rates

图 8 为 TiN 涂层试样的磨痕 SEM 形貌照片, 图 9 为 TiN 涂层试样的磨痕 EDS 谱, 表 1 为 TiN 涂层试样的磨痕成分 EDS 分析结果。当 N_2 流量不大于 61.5 mL/min 时, 磨痕表面可以观察到明显的塑性变

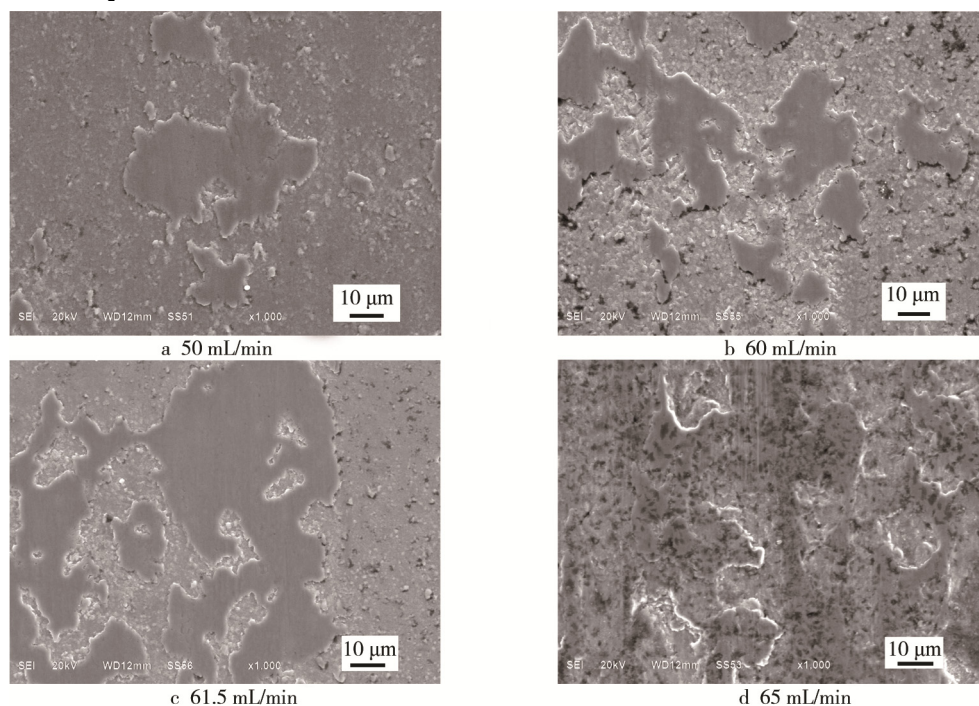


图 8 不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层试样的磨痕 SEM 形貌照片

Fig.8 SEM topography photos of wear scar on TiN-coated samples at different N_2 flow rates

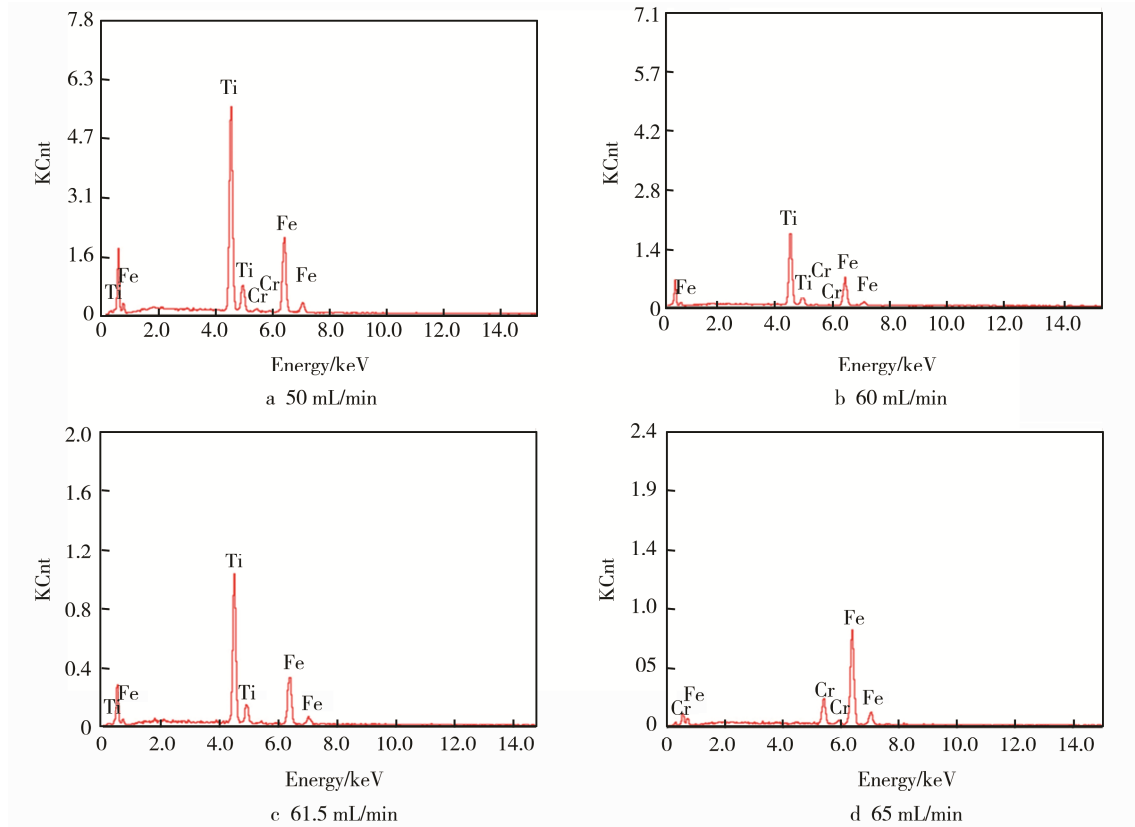


图9 不同 N_2 流量下制备的 TiN 涂层试样的磨痕 EDS 谱
Fig.9 EDS spectra of wear scar on TiN-coated samples at different N_2 flow rates

形,磨痕成分以 Ti 元素为主,存在少量的 Fe 元素和 Cr 元素。由于 EDS 对 Na 以下的轻元素不敏感,磨痕中测得的 Ti 元素实际是 TiN。当 N_2 流量为 65 mL/min 时,磨痕表面出现大面积剥落,磨痕成分以 Fe 元素和 Cr 元素为主,几乎没有 Ti 元素。这是因为:当 N_2 流量小于临界值时,涂层试样表面的缺陷较少,磨损较轻微,磨痕中少量的 Fe 元素和 Cr 元素是由于粘着磨损从对磨球转移到涂层试样^[8]。当 N_2 流量超过临界值后, TiN 涂层的表面缺陷增多,尺寸增大,膜基结合力差,试样表面的 TiN 涂层在摩擦磨损过程中发生了大面积剥落^[4,8]。

表 1 不同 N_2 流量下 TiN 涂层磨痕 EDS 分析结果
Tab.1 EDS analysis results of wear scar of TiN coatings at different N_2 flow rates

Element	50 mL/min	60 mL/min	61.5 mL/min	63 mL/min	65 mL/min
Ti	97.97	95.03	96.74	2.68	0
Fe	2.03	4.25	3.26	82.62	88.04
Cr	0	0.72	0	14.70	11.96

3 结论

随着 N_2 流量的增大, TiN(111)、TiN(220)衍射峰

强度逐渐增强, TiN(200)衍射峰强度先略有增大后减小,显微硬度表现出先增加后降低的趋势。 N_2 流量对 TiN 涂层试样的摩擦系数的影响较小。 N_2 流量不大于 61.5 mL/min 时, TiN 涂层试样的磨损率均较低,最低可达 $7.4 \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; N_2 流量大于 61.5 mL/min 时,涂层试样的磨损率显著增大。

参考文献:

- [1] SEDIRA S, ACHOUR S, AVCI A, et al. Physical Deposition of Carbon Doped Titanium Nitride Film by DC Magnetron Sputtering for Metallic Implant Coating Use [J]. Applied Surface Science, 2014, 295: 81—85.
- [2] MERIE V, PUSTAN M, NEGREA G, et al. Research on Titanium Nitride Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering for MEMS Applications[J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 525—532.
- [3] ZUO Jun, XIE You-neng, ZHANG Jie, et al. TiN Coated Stainless Steel Bracket: Tribological, Corrosion Resistance, Biocompatibility and Mechanical Performance [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 277: 227—233.
- [4] 熊晓晨, 燕怒, 韩晓琪. 轴承钢磁控溅射 TiN 涂层工艺参数对其性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 67—89.

XIONG Xiao-chen, YAN Nu, HAN Xiao-qi. Influence of

- Magnetron Sputtering Parameters on Surface Properties of TiN-coated Bearing Steel[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(1): 67—89.
- [5] ZHANG Yu-juan, YANG Ying-ze, ZHAI Yu-hao, et al. Effect of Negative Substrate Bias on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Si-N Films Deposited by a Hybrid Filtered Cathodic Arc and Ion Beam Sputtering Technique[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 6897—6901.
- [6] ZHOU Tong, LIU Da-wei, ZHANG Ying, et al. Microstructure and Hydrogen Impermeability of Titanium Nitride Thin Films Deposited by Direct Current Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 44—50.
- [7] ARSHI N, LU Jun-qing, JOO Y K, et al. Influence of Nitrogen Gas Flow Rate on the Structural, Morphological and Electrical Properties of Sputtered TiN Films[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2013, 24: 1194—1202.
- [8] 钟一昌, 任兴润, 黄柱, 等. 氮气流量对 TiN 薄膜组织结构及力学性能的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(3): 47—53.
ZHONG Yi-chang, REN Xing-run, HUANG Zhu, et al. Effect of Nitrogen Flow on Microstructure and Mechanical Properties of TiN Films[J]. *Nonferrous Metal Science and Engineering*, 2016, 7(3): 47—53.
- [9] WEI Rong-hua, CHIANG K K T. Growth Morphology and Corrosion Resistance of Magnetron Sputtered Cr Films[J]. *Surface and Coating Technology*, 2011, 206: 1660—1665.
- [10] WEI Rong-hua, LANGA E, RINCON C, et al. Deposition of Thick Nitrides and Carbonitrides for Sand Erosion Protection[J]. *Surface and Coating Technology*, 2006, 201: 4453—4459.
- [11] EI-RAHMAN A M A, WEI Rong-hua. A Comparative Study of Conventional Magnetron Sputter Deposited and Plasma Enhanced Magnetron Sputter Deposited Ti-Si-C-N Nanocomposite Coating[J]. *Surface and Coating Technology*, 2014, 241: 74—79.
- [12] 王玉魁, 林晓娉, 韩会民, 等. 等离子体增强磁控溅射离子镀 TiN 涂层的研究[J]. *真空*, 1996(1): 24—27.
WANG Yu-kui, LIN Xiao-pin, HAN Hui-min, et al. Study on TiN Coatings Deposited by Enhanced Magnetron Sputter Ion Plating[J]. *Vacuum*, 1996(1): 24—27.
- [13] KUPFER H, KLEENHEMPEI R, RICHTER F, et al. High-rate Deposition of MgO by AC Pulsed Magnetron Sputtering in the Transition Mode[J]. *Journal Vacuum Science and Technology A*, 2006, 24: 106—113.
- [14] 茅昕辉, 刘云峰, 张浩康, 等. 铝靶脉冲反应溅射沉积氧化铝薄膜中的迟滞回线的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2000, 20(2): 14—17.
MAO Xin-hui, LIU Yun-feng, ZHANG Hao-kang, et al. Hysteresis in Aluminum Oxides Films Growth with Pulsed Reactive Sputtering[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2000, 20(2): 14—17.
- [15] 佟洪波, 柳青, 巴德纯. 反应磁控溅射研究进展[J]. *真空*, 2008, 45(3): 51—54.
TONG Hong-bo, LIU Qing, BA De-chun. Recent Development of Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Vacuum*, 2008, 45(3): 51—54.
- [16] 毕明康. 磁场增强高功率脉冲磁控溅射放电特性及 TiAlN 薄膜制备研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
BI Ming-kang. Discharge Characteristics of Magnetic Field Enhanced High Power Impulse Magnetron Sputtering and Preparation of TiAlN Films[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [17] 王志安, 刘晓波, 刘维, 等. 反应磁控溅射技术的发展情况及趋势[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(12): 1229—1236.
WANG Zhi-an, LIU Xiao-bo, LIU Wei, et al. Latest Development of Thin Film Synthesis Technology: Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(12): 1229—1236.
- [18] DEPLA D, BUYLE G, HAEMERS J, et al. Discharge Voltage Measurements during Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200: 4329—4338.
- [19] MAGNUS F, SVEINSSON O B, OLAFSSON S, et al. Current-voltage-time Characteristics of the Reactive Ar/N₂ High Power Impulse[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110: 83306.
- [20] YEH Tung-sheng, WU Jen-ming, HU Long-jang, et al. The Properties of TiN Thin Films Deposited by Pulsed Direct Current Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 7294—7298.
- [21] CHAWLA V, JAYAGANTHAN R, CHANDRA R. Structural Characterizations of Magnetron Sputtered Nanocrystalline TiN Thin Films[J]. *Materials Characterization*, 2008, 59: 1015—1020.
- [22] 刘磊. 外部等离子源辅助磁控溅射电特性及 TiN 薄膜制备研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
LIU Lei. Electrical Characteristics and TiN Film Deposition of Plasma Assisted Magnetron Sputtering[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [23] 王浩杰. 氮化钛薄膜的磁控溅射研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
WANG Hao-jie. A Study of TiN Deposited by Magnetron Sputtering[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [24] PATSALAS P, CHARITIDIS C, LOGOTHETIDIS S. The Effect of Substrate Temperature and Biasing on the Mechanical Properties and Structure of Sputtered Titanium Nitride Thin Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 125: 335—340.