

膜层材料与技术

高功率调制脉冲磁控溅射沉积
NbN 涂层特征工艺参数研究

李玉阁, 袁海, 蒋智韬, 雷明凯

(大连理工大学 材料科学与工程学院 表面工程实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: **目的** 研究不施加基片温度和固定 Ar/N₂ 流量比为 64/16 的条件下, 微脉冲占空比、充电电压特征工艺参数与负偏压对 NbN 涂层相组成、微结构和力学性能的影响。**方法** 采用高功率调制脉冲磁控溅射技术 (MPPMS), 通过控制微脉冲占空比、充电电压和负偏压等特征工艺参数, 沉积一系列具有不同相组成的 NbN 涂层, 通过 X 射线衍射仪、纳米压痕仪和维氏硬度计, 分别表征 NbN 涂层的相组成、结构、硬度和韧性, 并通过扫描电子显微镜 (SEM) 对 NbN 生长形貌和压痕形貌进行观察分析。**结果** 改变微脉冲占空比和充电电压, 所有 NbN 涂层均由 δ -NbN 和 δ' -NbN 组成, 施加基片偏压后, NbN 涂层主要由 δ' -NbN 组成。所有的 NbN 涂层均呈现致密柱状晶结构, 且提高微脉冲占空比、充电电压和负偏压, 制备的 NbN 涂层均更加致密。随微脉冲占空比升高, 涂层硬度由 25 GPa 增至 36 GPa, 涂层的韧性逐渐增加。提高充电电压制备的 NbN 涂层, 其表现出与控制微脉冲占空比制备的涂层相似的规律。施加负偏压后, 涂层主要由 δ' -NbN 组成, 涂层的硬度和韧性均下降。**结论** 两相结构和高致密性是使 NbN 涂层硬度和韧性同时增强的主要因素。

关键词: NbN 涂层; 高功率调制脉冲磁控溅射; 相组成; 硬度; 韧性

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)08-0302-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.08.040

Characteristic Process Parameters of NbN Coatings Deposited by
Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering

LI Yu-ge, YUAN Hai, JIANG Zhi-tao, LEI Ming-kai

(Surface Engineering Laboratory, School of Materials Science and Technology,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

ABSTRACT: The work aims to deposit a series of NbN coatings with different phase structures under varied micropulse duty cycle, charging voltage and bias voltage by Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering (MPPMS) and then study the influence of micropulse duty cycle, charging voltage and bias voltage on the phase structure, microstructure and mechanical properties of NbN coatings without applying substrate temperature and the fixed ratio of Ar/N₂ of 64/16. The phase composition,

收稿日期: 2019-03-25; 修订日期: 2019-04-02

Received: 2019-03-25; Revised: 2019-04-02

基金项目: 国家自然科学基金 (51575077, 51601029, U1508218)

Fund: Supported by National Science Foundation of China (51575077, 51601029, U1508218)

作者简介: 李玉阁 (1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: LI Yu-ge (1983—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 雷明凯 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面工程。邮箱: surfeng@dlut.edu.cn

Corresponding author: LEI Ming-kai (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: surfeng@dlut.edu.cn

structure, hardness and toughness of NbN coatings were evaluated by X-ray diffraction, nano-indentation test and indentation test, respectively. The cross-sectional morphology and the indentation morphology were analyzed further by scanning electron microscope (SEM). When the micropulse duty cycle and charging voltage changed, all NbN coatings were composed of δ -NbN and δ' -NbN. When the bias voltage increased, NbN coating was mainly composed of δ' -NbN. All NbN coatings exhibited dense columnar crystal structure. As the micropulse duty cycle, the charging voltage and the negative bias voltage increased, the NbN coating became denser. With the increase of micropulse duty cycle, the coating hardness increased from 25 GPa to 36 GPa and the coating toughness also increased. When the charging voltage increased, the NbN coatings exhibited a regulation similar to that of the coatings prepared by controlling the micropulse duty cycle. After the negative bias voltage was applied, the coatings mainly consisted of δ' -NbN, and the hardness and toughness of the coatings were both reduced. The duplex phase structure and high density are the main factors that enhance the hardness and toughness of the NbN coatings.

KEY WORDS: NbN coatings; Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering; phase structure; hardness; toughness

NbN 涂层是一种典型的硬质涂层, 同时兼具优异的低温超导性能^[1-3]。NbN 涂层一般具有四种典型的相结构, 分别为 NaCl 型 δ -NbN、体心四方 γ -NbN、反 WC 型 ε -NbN 和反 NiAs 型 δ' -NbN, 其相结构对涂层性能影响显著^[4]。Vaneldik 等^[5]通过磁控溅射沉积 NbN 涂层, 发现立方结构 δ -NbN 最大的超导临界转变温度为 15.6 K。Zou 等^[6]在高温高压下合成了多晶 ε -NbN 体材料, 发现其超导临界转变温度低于 11.6 K。Wen 等^[7]用直流反应磁控溅射分别制备了 δ -NbN 和 δ' -NbN 涂层, 发现 δ' -NbN 涂层应具有更高的硬度。Ivashchenko 等^[4]模拟计算了 NbN 涂层四种典型相的力学性能, 发现应变较大时, 六方相的流变应力和临界应变均高于立方相和四方相。Sanjinés 等^[8]研究了 δ' -NbN 和 δ -NbN 的电子结构, 发现 δ' -NbN 比 δ -NbN 的共价性更强。与 δ -NbN 涂层相比, δ' -NbN 涂层具有更高的硬度。

NbN 涂层相结构一般采用 N_2 分压或氮气流量比控制, 可成功制备单方的立方 δ -NbN 或六方 δ' -NbN, 然而 NbN 涂层的相结构控制工艺仍存在争议。Wen 等^[9]使用 Si 基底, 控制氮气流量在 5~60 mL/min 范围内制备 NbN 涂层, 发现高 N_2 /Ar 流量比制备的 NbN 涂层呈现六方相。而 Qi 等^[10]的结果正好与之相反, 在低 N_2 /Ar 流量比下涂层主要呈现六方相。

近年来, 高功率脉冲磁控溅射技术 (High Power impulse Magnetron Sputtering, HiPIMS) 作为一种最具前景的能量沉积技术, 得到迅速发展, 高功率脉冲磁控溅射具有高离化率特征, 这有助于控制涂层生长并均匀沉积复杂结构涂层^[11]。高功率调制脉冲磁控溅射 (Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering, MPPMS) 是一种改进的高功率脉冲磁控溅射技术, 对涂层生长具有更大的调控空间。MPPMS 电源输出的长脉冲, 亦称宏脉冲, 其脉宽更长, 脉冲功率略低, 波形和幅度可以由微脉冲占空比进行分段式控制和调节。

Lin 等^[12]使用高功率深振荡脉冲磁控溅射技术制备了 TiO_2 涂层, 通过微脉冲占空比控制放电峰值功

率从 47 kW 增加到 231 kW, 得到 TiO_2 涂层由锐钛矿结构转变为金红石结构。Myers 等^[13]使用高功率调制脉冲磁控溅射技术沉积 Ta 涂层, 通过对涂层的厚度进行控制, Ta 涂层由 β 相转变为 α 相。Greczynski 等^[14]使用高功率脉冲磁控溅射和直流磁控溅射双靶溅射沉积 TiAlN 涂层, 通过改变靶材的溅射模式, 使 TiAlN 涂层的相结构发生转变。

本文采用高功率调制脉冲磁控溅射, 研究了高功率调制脉冲特征工艺参数充电电压、微脉冲占空比与负偏压对 NbN 涂层相结构的影响, 明确了工艺参数对沉积 NbN 涂层相结构和力学性能的影响规律。

1 实验

图 1 给出了四靶闭合场高功率调制脉冲磁控溅射系统简图, 系统配置以 90° 均布的 4 个可独立控制非平衡磁控阴极, 相邻阴极磁极相反, 形成闭合回路磁路, 可以提高等离子体密度和涂层沉积速率。实验采用尺寸为 $440\text{ mm} \times 140\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 的纯 Nb (99.95%) 靶材, 磁控阴极由 Zpulser AXIS™ 高功率调制脉冲磁

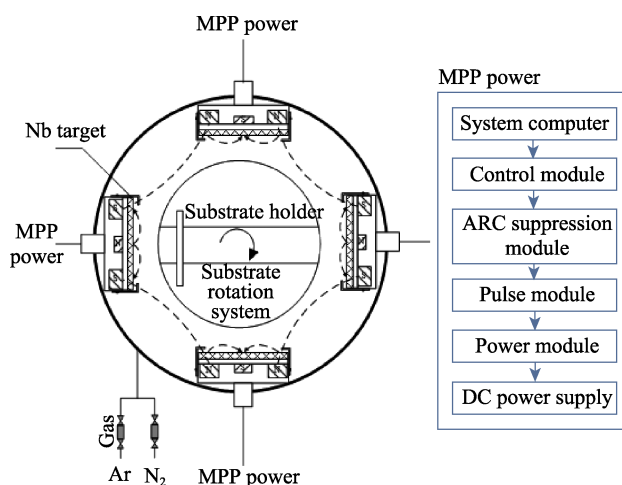


图 1 四靶闭合场非平衡磁控溅射系统简图
Fig.1 Schematic structure of unbalanced magnetron sputtering system in four target closed field

溅射电源控制,采用手动模式,微脉冲宽度为 750 μs 。当腔室本底真空优于 2.0×10^{-4} Pa 后,引入纯度为 99.99% 的氩气和氮气,其流量分别为 64 mL/min 和 16 mL/min,溅射气压控制在 0.3 Pa。实验中通过调节充电电压、微脉冲占空比和负偏压沉积 NbN 涂层,微脉冲占空比通过调节微脉冲强离化阶段开启时间控制。基片架与靶面平行,靶基距为 100 mm。实验采用 AISI 304 不锈钢和 Si(100) 两种基片,基片在放入沉积腔室前,于丙酮和无水乙醇中各超声清洗至少 15 min。在实验前,使用脉冲偏压电源在 2.5 Pa、-350 V 下溅射刻蚀基片表面 20 min,频率是 100 kHz,占空比为 10%。在溅射前,靶材需溅射清洗 2 min。

放电波形由 Tektronix TDS2014C 示波器记录,如图 2 所示,宏脉冲的弱离化阶段为 250 μs ,强离化阶段为 500 μs 。其中,强离化阶段微脉冲开启时间是主要影响工艺的微脉冲占空比,强离化阶段微脉冲开启时间由 7 μs 增加至 9 μs ,微脉冲占空比由 41% 增至 47%。每个放电参数取 10 个记录数据的平均值,即表 1 中列出的峰值电压 V_p 、峰值电流 I_p 、峰值功率 P_p 和平均功率 P_a 。采用日本岛津 LabX XRD-6000 X 射线衍射仪 (XRD),对不锈钢基片上沉积的 NbN 涂层的相结构进行表征。采用 ZEISS SUPRA 55-32-76 型扫描电子显微镜 (SEM),观察涂层样品的截面生长形貌。NbN 涂层的纳米硬度和模量采用 MTS

Nanoindenter XPTM 纳米压痕仪测量,并通过 Oliver Pharr 法计算,每个涂层的测量结果均为至少 9 个有效测量点的平均值。采用 Surfcomer ET4000M 表面轮廓仪测量 Si 衬底的曲率变化,通过 Stoney 方程计算得到 NbN 涂层的残余应力^[15]。NbN 涂层的韧性采用带有金刚石压头的维氏硬度计进行表征,载荷为 1000 mN。涂层失效主要通过压痕产生的径向裂纹衡量,并采用 ZEISS SUPRA 55-32-76 型扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层的压痕进行观察和分析。

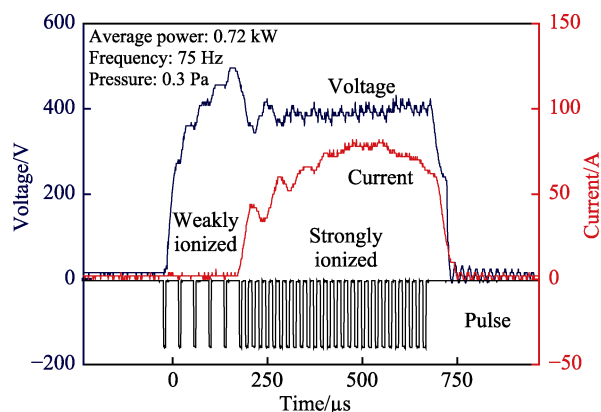


图2 典型的 MPPMS 放电曲线图

Fig.2 Typical MPPMS discharge curve, including a 250 μs weak ionization stage and a 500 μs strong ionization stage constituted by adjusting the micro-pulse switching time ($\tau_{\text{on}}/\tau_{\text{off}}$)

表1 MPPMS 的放电参数
Tab.1 Discharge parameters of MPPMS

No.	Charging voltage/V	Deposition time/s	V_p /V	I_p /A	P_p /kW	P_a /kW	Macropulse frequency/Hz	$\tau_{\text{off}}/\mu\text{s}$		$\tau_{\text{on}}/\mu\text{s}$		Bias voltage/V
								Weak ionization region	Strong ionization region	Weak ionization region	Strong ionization region	
1	380	5400	389.35	31.11	12.11	0.39	75	34	10	6	7	0
2	380	5400	405.39	59.44	24.09	0.72	75	34	10	6	8	0
3	380	5400	419.8	69.3	29.1	0.80	75	34	10	6	9	0
4	360	5400	414.95	43.92	18.2	0.48	75	34	10	6	9	0
5	370	5400	413	64.83	26.77	0.76	75	34	10	6	9	0
6	380	5400	414	86.4	35.8	0.94	75	34	10	6	9	-30
7	380	5400	418.43	88.05	36.85	0.99	75	34	10	6	9	-50

2 结果及讨论

2.1 NbN 涂层的结构和形貌

图 3 给出了不同微脉冲占空比、充电电压和负偏压下 MPPMS 沉积 NbN 涂层的 XRD 图谱。微脉冲开启时间 (τ_{on}) 由 7 μs 增加至 9 μs , 微脉冲占空比由 41% 增至 47%。NbN 涂层是由 δ -NbN 和 δ' -NbN 组成, 当 $\tau_{\text{on}}=8$ μs 时, δ -NbN (200) 衍射峰不明显, 说明 δ -NbN 的存在条件更苛刻。相应地, 通过改变充电电压制备的 NbN 涂层呈现与改变微脉冲占空比的涂层相似的

规律, 当充电电压为 370 V 时, δ -NbN (200) 衍射峰几乎消失, 如图 3b 所示。而当施加负偏压后, 制备的 NbN 涂层则只呈现 δ' -NbN (10 $\bar{1}$ 0), 如图 3c 所示。

常规磁控溅射一般仅能通过气压和温度对溅射涂层的力学性能进行控制。Benkahoul 等^[16]通过控制分压和基体温度制备 NbN_x 涂层, 发现立方 δ -NbN 仅在 $0.61 \leq x < 0.98$ 时出现, 而当 $0.98 \leq x \leq 1.06$ 时, 涂层则由 δ -NbN 和 δ' -NbN 组成。Ögüt 和 Rabe^[17]通过第一原理计算了 δ -NbN、 ϵ -NbN 和 δ' -NbN 三种结构总能量, 发现立方 δ -NbN 相从能量角度考虑是最不宜形成的结构。Ivashchenko 等^[4]进一步验证了这一结

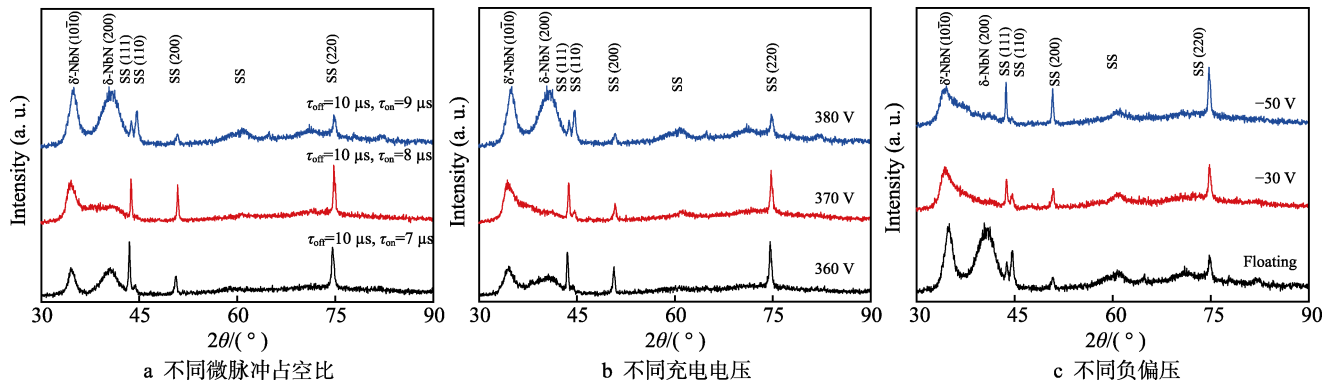


图 3 不同工艺参数下 MPPMS 沉积 NbN 涂层的 XRD 衍射图

Fig.3 XRD patterns of NbN coatings deposited by MPPMS under different deposition parameters: a) different micropulse duty cycles; b) different charging voltage; c) different negative bias voltage

论,并发现 NbN_x 涂层仅在 $x=1$ 的高温下形成或当 $x<1$ 时的低温下形成立方 δ -NbN。而本文采用具有更多控制维度的高功率调制脉冲磁控溅射沉积 NbN 涂层,结果表明在不改变 N₂/Ar 流量比和不加热时,微脉冲开启时间 $\tau_{on}=8 \mu s$ 、充电电压为 370 V,均不利于形成立方 δ -NbN。这可能是由于工艺改变对电子温度 T_e 和等离子密度 n_e 均有影响,电子温度 T_e 和等离子密度 n_e 的变化可一定程度上影响 NbN 涂层的相结构^[18]。当微脉冲占空比和充电电压较低时,电子温度 T_e 较高,结合 Anders^[19]的区域结构带相图,可溅射粒子动能的转化温度会提高,因而有利于形成立方 δ -NbN。当微脉冲占空比和充电电压较高时,等离子密度 n_e 升高,因平均自由程散射原因,应易形成非化学计量比的低温下存在的立方 δ -NbN 相。而施加

偏压, NbN 更倾向于形成稳定的六方 δ' -NbN 相。

图 4 给出了不同微脉冲占空比、充电电压和负偏压下 NbN 涂层截面 SEM 图,结果表明,所有的 NbN 涂层均呈现柱状晶结构,且提高微脉冲占空比、充电电压和负偏压,制备的 NbN 涂层均更加致密。通常来说,随着平均功率的增加,在相同沉积时间内,涂层厚度随之增加,如图 4c、d 所示。然而本文中 NbN 涂层的厚度随着微脉冲开启时间和负偏压的增加而减薄,如图 a、b、e、f 所示。一方面,可能是 HiPIMS 在放电过程中,峰值功率升高,靶材离子率一般也相应升高,沉积到基底上的吸附原子可能会减少;另一方面,平均功率的变化会直接影响靶表面中毒的进程,进而引起沉积速率的变化。

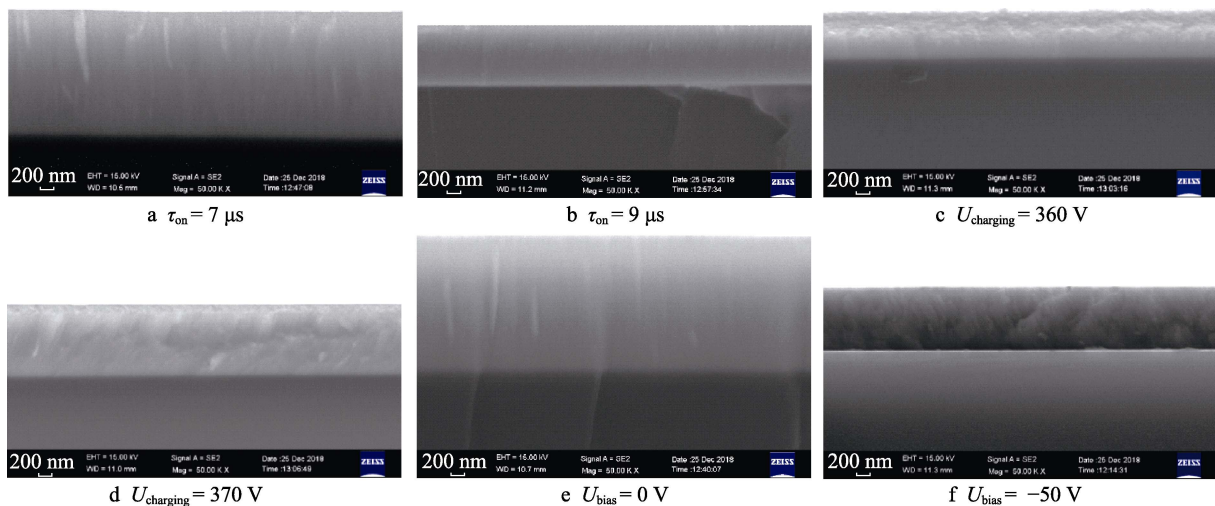


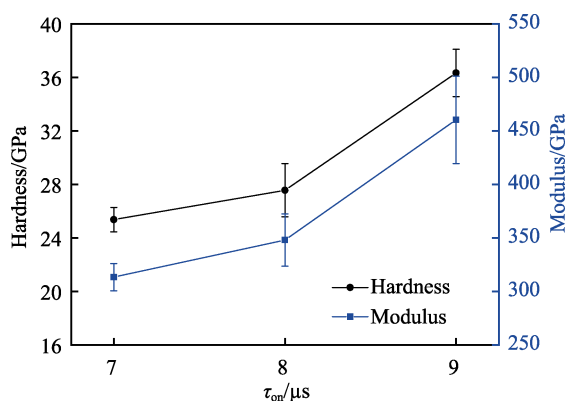
图 4 不同工艺参数下 NbN 涂层的截面 SEM 图

Fig.4 Cross-sectional SEM patterns of NbN coatings under different deposition parameters

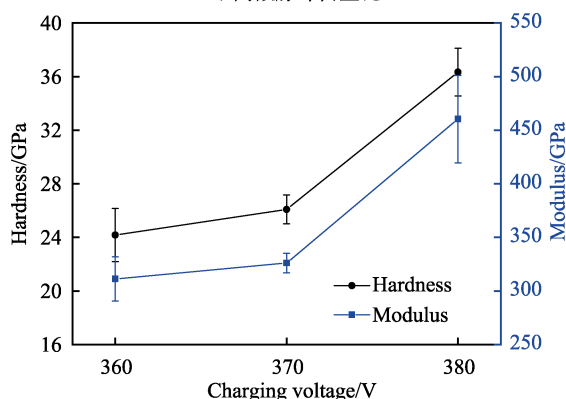
2.2 NbN 涂层的力学性能

图 5 给出了微脉冲占空比、充电电压和负偏压对 NbN 涂层硬度和弹性模量的影响。随着微脉冲开启时间和充电电压的增加,微脉冲占空比由 41%增至

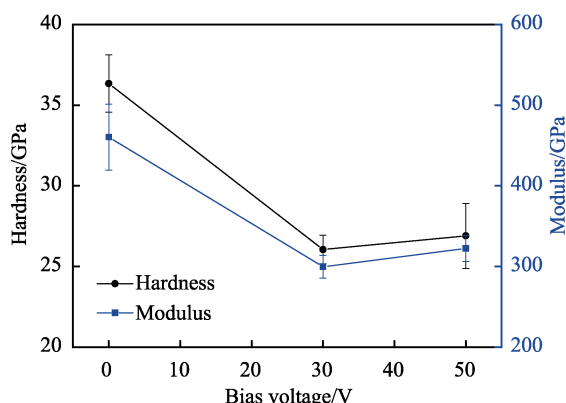
47%, NbN 涂层的硬度和弹性模量分别从 25 GPa 和 310 GPa 增加到 36 GPa 和 460 GPa,如图 5a、b 所示。当负偏压从悬浮增加到-30 V 时,涂层硬度由 36 GPa 降为 26 GPa。随着负偏压继续增加,涂层硬度几乎保持不变。



a 不同微脉冲占空比



b 不同充电电压



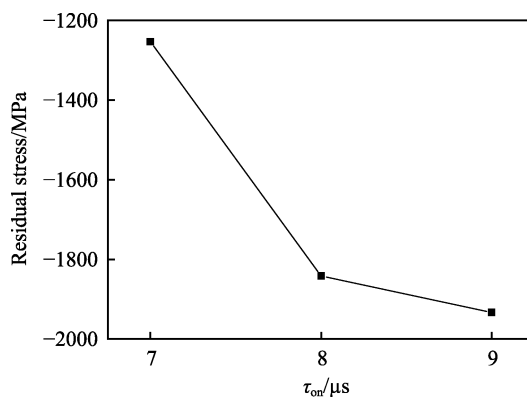
c 不同负偏压

图5 不同工艺参数下 NbN 涂层的硬度和弹性模量
Fig.5 Hardness and elastic modulus of NbN coatings under different deposition parameters: a) different micropulse duty cycles; b) different charging voltage; c) different negative bias voltage

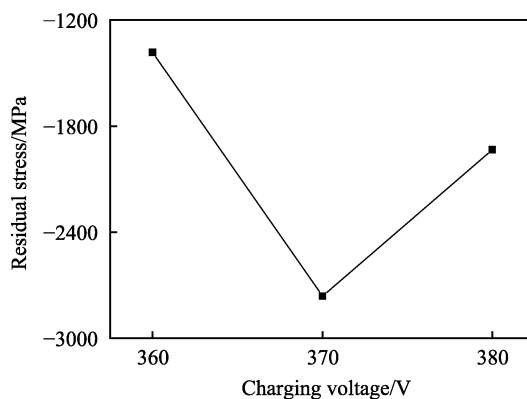
文中 NbN 涂层硬度的增加可能是涂层致密性和形成的两相结构所致。Zhitomirsky 等^[20]制备了 NbN 涂层,发现当涂层中存在 δ -NbN 和 Nb₂N 两相结构时,可以获得 42 GPa 的超高硬度。Wong 等^[21]在负偏压为 -100 V 时制备了 NbN 涂层,发现当涂层由 δ -NbN 和 δ' -NbN 两相组成时,取得最高硬度 37.8 GPa。Ferreira 等^[22]利用深振荡磁控溅射技术沉积 CrN,随着峰值功率的增加,涂层硬度从 21 GPa 增加到 28 GPa。当施加偏压后, NbN 涂层硬度和模量明显降低,这可能是因为施加偏压后,涂层失去了两相结构所致。随着微脉冲占空比和充电电压的增加,具有两

相结构的 NbN 涂层的硬度逐渐增加可能是由于涂层致密性提高所致。

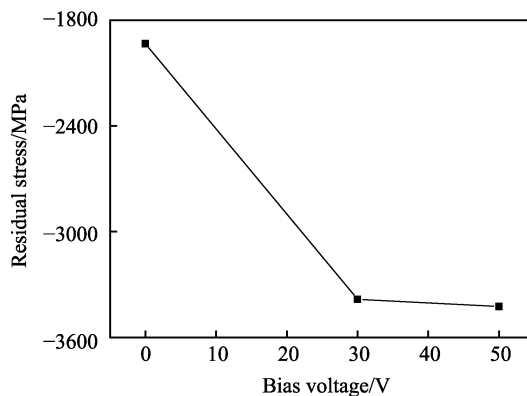
图 6 给出了不同微脉冲占空比、充电电压和负偏压下 NbN 涂层的残余应力曲线。所有涂层均呈现残余压应力,涂层的残余应力随微脉冲开启时间和负偏压的增加而增加,如图 6a、c 所示。但是,当充电电压从 360 V 升到 380 V 时, NbN 涂层的残余应力先从 1.38 GPa 增至 2.76 GPa,随后降为 1.93 GPa,如图 5b 所示。



a 不同微脉冲占空比



b 不同充电电压



c 不同负偏压

图6 不同工艺参数下 NbN 涂层的残余应力
Fig.6 Residual stress of NbN coatings under different deposition parameters: a) different micropulse duty cycles; b) different charging voltage; c) different negative bias voltage

一般地,涂层的残余应力由本征应力、非本征应力和热应力三部分组成^[23]。由于未加热基片和 NbN 涂层存在相变,NbN 涂层的残余应力应该主要由本征应力和非本征应力两部分组成。增加微脉冲占空比、充电电压和负偏压,涂层的残余应力大致逐渐增加,这是由于提高微脉冲占空比、充电电压和负偏压均可以提高本征应力所致。而充电电压为 380 V 时,残余应力降低,这可能是由于相变弛豫导致非本征应力的变化所致。Wen 等^[9]指出 NbN 涂层中的 δ -NbN 与 δ' -NbN 相变可以受残余应力的影响,并认为相转变驱动力源于两相转变吉布斯自由能和应变能。而应变能的变化主要受残余应力的影响,高的残余应力有利于 δ' -NbN 相优先形成。

图 7 给出了不同微脉冲占空比、充电电压和负偏压下 NbN 涂层压痕形貌 SEM 图。1000 mN 载荷下,所有 NbN 涂层形成的压痕均完整,未发现明显的膜基分离,且仅在当微脉冲开启时间 $\tau_{on}=7\ \mu\text{s}$ 时,NbN 涂层呈现径向裂纹。随着微脉冲开启时间由 $7\ \mu\text{s}$ 增加

至 $9\ \mu\text{s}$,NbN 涂层的径向裂纹消失,在压痕边缘处出现平行于压痕方向的环状裂纹,如图 7a、b 所示。充电电压由 360 V 增加到 370 V,压痕边缘处的环状裂纹逐渐减少,如图 7c、d 所示。引入负偏压,NbN 涂层出现更多的环状裂纹,如图 7e、f 所示。一般地,涂层的断裂韧性可以通过压痕法压出的径向裂纹长度计算得到,径向裂纹越长,涂层韧性越差。当微脉冲开启时间 $\tau_{on}=7\ \mu\text{s}$ 时,由于存在径向裂纹,涂层韧性最差。另一方面,环状裂纹的产生也在一定程度上反映涂层的韧性^[24],故提高充电电压和施加偏压后,涂层的韧性也降低。涂层的残余压应力、致密性以及两相结构,是影响 NbN 涂层韧性的主要因素。高的残余压应力可以提高裂纹扩展需要克服的应力,使涂层的韧性提高^[25]。而两相结构的形成也会阻碍裂纹扩展而提高涂层的韧性^[26]。施加负偏压后,NbN 涂层仅由 δ' -NbN 相组成,虽然涂层仍存在高的残余压应力,但由于失去了两相结构,涂层的韧性仍降低,说明两相结构是提高 NbN 涂层韧性的主要影响因素。

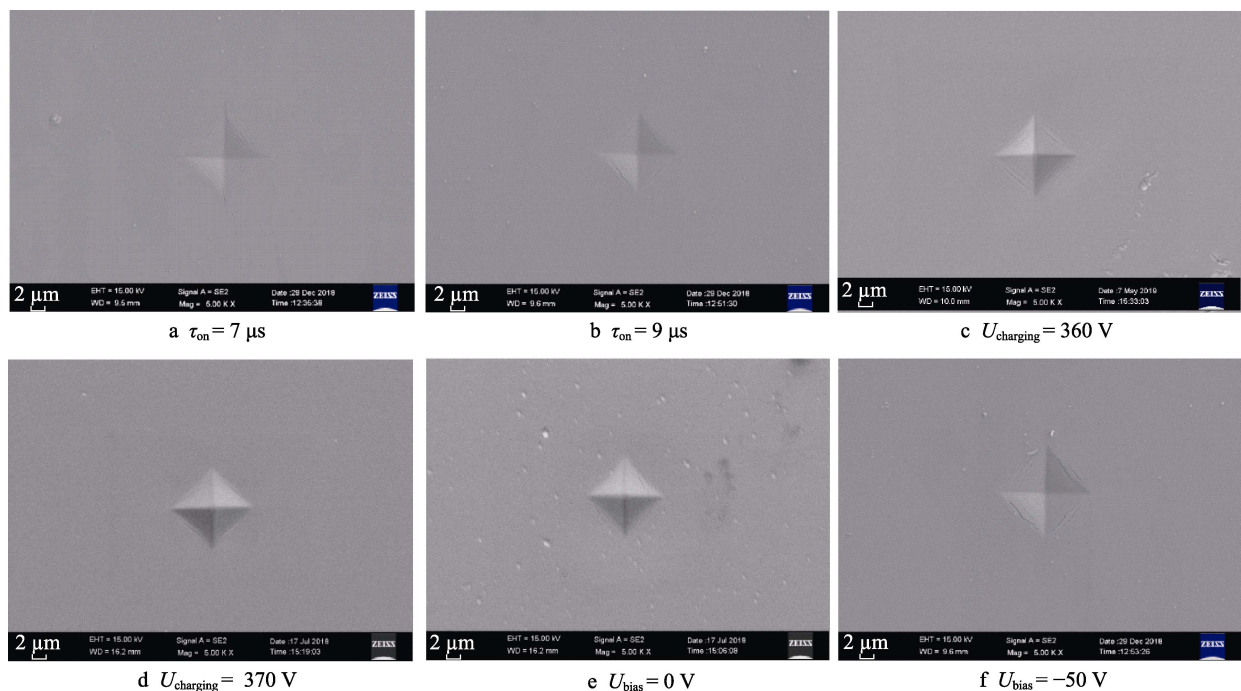


图 7 不同工艺参数沉积 NbN 涂层的压痕 SEM 图

Fig.7 SEM image of indentation on NbN coating deposited under different deposition parameters

3 结论

1) 采用高功率调制脉冲磁控溅射技术沉积 NbN 涂层,控制强离化阶段微脉冲开启时间由 $7\ \mu\text{s}$ 增加至 $9\ \mu\text{s}$,微脉冲占空比由 41%增至 47%,充电电压由 360 V 增加到 380 V,沉积的 NbN 涂层主要由 δ -NbN 和 δ' -NbN 两相结构组成。施加负偏压后,NbN 涂层主要呈现 δ' -NbN(1010)衍射峰。提高微脉冲占空比、

充电电压和负偏压,涂层均呈现致密的柱状晶结构。

2) 提高微脉冲占空比和充电电压,涂层的硬度和模量分别由 25 GPa 和 310 GPa 增加至 36 GPa 和 460 GPa,残余应力由 1.25 GPa 增加到 2.76 GPa。而提高偏压值至 -50 V,涂层硬度和模量分别由 36 GPa 和 460 GPa 降至 26 GPa 和 299 GPa,残余应力显著增加,由 1.93 GPa 增加到 3.43 GPa。

3) 在 1000 mN 的载荷下,通过压痕裂纹评价涂层韧性,NbN 涂层大都未出现径向裂纹,表面涂层具

有较好的韧性。涂层的致密性、压应力和两相结构均是影响涂层韧性的因素,提高涂层的致密性和压应力均可以有效提高涂层韧性。而同时提高涂层的硬度和韧性,NbN 涂层中的两相结构是关键。

参考文献:

- [1] ROACH W M, SKUZA J R, BERINGER D B, et al. NbN thin films for superconducting radio cavities[J]. Superconductor science and technology, 2012, 25: 125016.
- [2] SERDEAN F M, MERIE V V, CRISAN A V, et al. The influence of deposition time and testing temperature on mechanical properties of niobium nitride thin films[J]. IOP conference series: Materials science and engineering, 2018, 444(3): 032003.
- [3] DING J C, ZHANG T F, MEI H J, et al. Effects of negative bias voltage and ratio of nitrogen and argon on the structure and properties of NbN coatings deposited by HiPIMS deposition system[J]. Coatings, 2018, 8(1): 8010010.
- [4] IVASHCHENKO V I, TURCHI P E A, OLIFAN E I. Phase stability and mechanical properties of niobium nitrides[J]. Physical review B, 2010, 82(5): 054109.
- [5] VANELDİK J F, WESTRA K L, ROUTLEDGE D, et al. Target hysteresis and film properties of sputtered NbN[J]. Journal of physics D: Applied physics, 1989, 22: 1788-1790.
- [6] ZOU Y T, WANG X B, CHEN T, et al. Hexagonal-structured ϵ -NbN: Ultra-incompressibility, high shear rigidity, and a possible hard superconducting material[J]. Scientific reports, 2015, 5: 10811.
- [7] WEN M, HU C Q, WANG C, et al. Effects of substrate bias on the preferred orientation, phase transition and mechanical properties for NbN films grown by direct current reactive magnetron sputtering[J]. Journal of applied physics, 2008, 104(2): 023527.
- [8] SANJINÉS R, BENKAHOUL M, SANDU C S, et al. Electronic states and physical properties of hexagonal β -Nb₂N and δ' -NbN nitrides[J]. Thin solid films, 2006, 494: 190-195.
- [9] WEN M, HU C Q, MENG Q N, et al. Effects of nitrogen flow rate on the preferred orientation and phase transition for niobium nitride films grown by direct current reactive magnetron sputtering[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2009, 42: 035304.
- [10] QI B Z, WU Z T, ZHANG T F, et al. Microstructure, mechanical properties and oxidation behaviors of magnetron sputtered NbN_x coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 675: 22-30.
- [11] KIM D H, ZHANG T F, SHIN J H, et al. Microstructure and mechanical properties of Cr-Ni-N coatings deposited by HiPIMS[J]. Surface engineering, 2016, 32(4): 314-320.
- [12] LIN J L, WANG B, SPROUL W D, et al. Anatase and rutile TiO₂ films deposited by arc-free deep oscillation magnetron sputtering[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2013, 46(8): 084008.
- [13] MYERS S, LIN J, SOUZA R M, et al. The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2013, 214: 38-45.
- [14] GRECZYNSKI G, LU J, JENSEN J, et al. Strain-free, single-phase metastable Ti_{0.38}Al_{0.62}N alloys with high hardness: Metal-ion energy vs. momentum effects during film growth by hybrid high-power pulsed/dc magnetron cosputtering[J]. Thin solid films, 2014, 556: 87-98.
- [15] STONEY G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. Proceedings of the royal society (London), 1909, 82: 172-175.
- [16] BENKAHOUL M, MARTINEZ E, KARIMI A, et al. Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN_x thin films[J]. Surface & coatings technology, 2004, 180-181: 178-183.
- [17] ÖĞÜT S, RABE K M. Polymorphism and metastability in NbN: Structural predictions from first principles[J]. Physical review B, 1995, 52(12): 8585-8588.
- [18] ZHENG B C, WU Z L, WU B, et al. A global plasma model for reactive deposition of compound films by modulated pulsed power magnetron sputtering discharges [J]. Journal of applied physics, 2017, 121: 171901.
- [19] ANDERS A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching[J]. Thin solid films, 2010, 518(15): 4087-4090.
- [20] ZHITOMIRSKY V N, GRIMBERG I, RAPOPORT L, et al. Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings[J]. Thin solid films, 1998, 326: 134-142.
- [21] WONG M S, SPROUL W D, CHU X, et al. Reactive magnetron sputter deposition of niobium nitride films[J]. Journal of vacuum science & technology A, 1993, 11(4): 1528.
- [22] FERREIRA F, OLIVEIRA J C, CAVALEIRO A. CrN thin films deposited by HiPIMS in DOMS mode[J]. Surface & coatings technology, 2016, 291: 365-375.
- [23] DANIEL R, MARTINSCHITZ K J, KECKES J, et al. The origin of stresses in magnetron-sputtered thin films with zone T structures[J]. Acta materialia, 2010, 58: 2621-2633.
- [24] LI X, DIAO D, BHUSHAN B. Fracture mechanisms of thin amorphous carbon films in nanoindentation[J]. Acta materialia, 1997, 45: 4453-4461.
- [25] JIROUT M, MUSIL J. Effect of addition of Cu into ZrO_x film on its properties[J]. Surface & coatings technology, 2006, 200: 6792-6800.
- [26] MUSIL J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, protection of substrate against oxidation, toughness and resistance to cracking[J]. Ceramic engineering and science proceeding, 2014, 34(3): 55-65.