

# 基于脉宽参量的 TiN 纳米晶薄膜制备及其性能

乔泳彭, 蒋百灵, 丁郁航, 张 静

(西安理工大学, 陕西 西安 710048)

**摘 要:** 采用大功率脉冲溅射离子镀技术在不同脉宽条件下制备了一组 TiN 离子镀层, 并通过 XRD、SEM、AFM 等手段对膜层的微观形貌、生长模式及相关力学性能进行了分析研究。结果表明: 随着脉宽的增大, TiN 膜层的瞬时沉积速率提高, 膜层内部的晶化程度逐渐增强, 薄膜晶粒尺寸有所增大, 微观形貌显示为较典型的 TiN(111)三角锥形以及柱状生长, 颗粒尺寸及表面粗糙度均随脉宽的延长而增大, 膜层整体无明显孔隙等缺陷存在。通过对  $H/E$  值的分析可以看出, 较小脉宽条件下制备的膜层综合性能较好、可以获得较高的膜层硬度以及较大的硬度-模量比。

**关键词:** 脉宽参量; TiN 薄膜; 纳米晶; 微观结构; 力学性能

**中图分类号:** TG174.444

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)03-0916-07

近十几年来, 以磁控溅射离子镀及电弧离子镀等物理气相沉积方法为原理的表面技术已成为绝大多数刀具、工模具以及精细零部件的标准表面处理工艺<sup>[1,2]</sup>。经过标准化的表面处理, 可在不影响零部件原有尺寸的情况下, 赋予材料本身没有而又希望其具有的性能<sup>[3,4]</sup>, 如: 耐磨性、耐蚀性、耐热性、抗氧化性能、抗疲劳性能等<sup>[5-7]</sup>。然而, 传统的溅射镀膜及电弧离子镀均存在制约其发展及适用性的瓶颈, 如溅射镀膜粒子绕镀性较差、离化率较低以及电弧离子镀的基体高温回火、熔融态大液滴等问题始终难以得到有效的解决<sup>[8-10]</sup>。因此, 近年来大量学者将目光投向了以高频脉冲为主要输出模式的大功率脉冲离子镀技术。

大功率脉冲离子镀技术, 即在与常规溅射法所采用的相同电流值范围内, 通过压缩电源的脉冲宽度, 进而获得高于溅射法数倍的峰值电流与峰值功率, 同时可以大大提高靶前等离子体区域的密度, 有效提升靶材粒子的离化率。基于脉冲电源的输出特性, 脉冲峰值电流是由平均输入电流与脉宽的配比而产生的, 当脉宽较小时, 为达到相同的峰值输出电流, 靶面电压值会远小于较大脉宽的电压值。反之, 当平均电流相同时, 脉宽越小, 获得的峰值电流越高, 其电压也会显著提升。针对脉冲电场参量和沉积行为的相关性研究, 虽不如膜系组分研究丰富, 但也有部分学者对其进行一定程度的探讨, 如: A. P. Ehasarian<sup>[11]</sup>和 J. Alami<sup>[12]</sup>分别对直流与脉冲条件下磁控溅射等离子体的伏安特性进行了初步探索与规律总结, 发现在脉冲磁控溅射离子镀过程中氩气离化率显著

提高而使得峰值靶电流远高于直流情况下的电流值; T. Shimizu 等人<sup>[13]</sup>采用高脉冲电场环境在低温条件下沉积 TiAlN 薄膜, 并得出了采用脉冲环境可以获得镀层表面光滑、结构致密、硬度较高的结论; J. Alami<sup>[14]</sup>也利用高能脉冲模式 (High Power Plus) 制备出结构致密的纳米晶 CrN 薄膜; 在对 MPP、HPP 的研究中: J. Lin<sup>[15]</sup>在可调制脉冲功率模式 (Modulated Pulse Power) 磁控溅射条件下研究了等离子体中离子能量和团簇分布状态, 得出离子数量和粒子流通量随峰值功率/电流的增大而增大, 即说明镀料粒子的离化率和沉积速率均会改善; V. Kouznetsov<sup>[16,17]</sup>等人首次采用高功率脉冲作为磁控溅射的供电模式, 提出了高功率脉冲磁控溅射 (HPPMS) 的方法, 并制备了 Cu 薄膜, 与普通直流磁控溅射相比, HIPIMS 获得了更高的 Cu 金属离化率。F. Ferreira<sup>[18,19]</sup>利用高功率磁控溅射深度振荡模式制备 CrN 薄膜, 并研究了高能离子轰击作用对薄膜性能的影响。以上研究结果均从不同角度支持了以脉冲模式构建强电离电场的离子镀环境, 在提升镀料粒子离化率的同时, 对膜层结构及生长模式会有较大的改善作用。

## 1 实 验

实验基于可调控脉冲输出时间的大功率脉冲物理气相沉积法, 即一个脉冲周期由电源持续输出功率的脉宽 (或脉冲持续时间) 时间  $T_{on}$  与暂停输出的电源空载时间  $T_{off}$  组成。具体工艺参数如表 1 所示。样品采用单晶 Si (100) 片及晶面抛光的 M2 型高速钢片,

收稿日期: 2018-03-15

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

平行于靶面放置，靶基距 120 mm，并以 5 r/min 的速度公转。炉腔内本底真空度  $5 \times 10^{-3}$  Pa，工作真空度保持在  $7 \times 10^{-1}$  Pa 左右，保护气体为高纯 Ar 气，气流量 80 mL/min，并通入反应气体 N<sub>2</sub>，气流量 80 mL/min。镀层所使用靶材为高纯 Ti 靶，纯度 99.9%，靶材大小为  $\Phi 120$  mm  $\times$  8 mm。TiN 薄膜沉积生长时间均为 1 h，镀层沉积过程中因脉冲电源的实际输出电流（峰值电流）相同，4 组试样均在相同的沉积温度（实际测得腔内温度为 50 ℃左右）下进行，并通入基片偏压 -60 V，恒定阴极靶材的峰值电流 6 A，脉冲周期 20 ms，通过改变脉宽  $T_{on}$  分别为 2、6、10 和 14 ms 获得具有不同生长结构与形貌的 TiN 纳米晶薄膜。

所制备 TiN 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，同时采用 Oxford X-Max50 型能谱分析 (EDS) 仪对样品的元素比例及原子分数进行表征。薄膜的晶体结构分析采用  $1^\circ$  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  $\lambda = 0.154\ 056$  nm。薄膜表面粗糙度及颗粒尺度采用 Dimension Icon 型原子力显微镜 (AFM) 进行成像观测，薄膜的显微硬度与模量采用 Aligent Technologies Nano Indentor G200 型纳米压痕测试仪进行分析表征，压头深度为膜层厚度的 1/10 左右。

## 2 实验结果

### 2.1 TiN 薄膜的微观结构分析

图 1 为不同  $T_{on}$  条件下制备 TiN 薄膜的 X 射线衍射图谱。

与标准 PDF 卡片进行对比可以看出，该组薄膜样品均在  $2\theta$  为  $36.7^\circ$ 、 $42.6^\circ$  和  $61.8^\circ$  左右出现了 TiN (111)、(200)、(220) 衍射峰，并未出现 Ti 以及 Ti<sub>2</sub>N 的衍射峰，可以确定所制备的薄膜仅为 TiN 单相结构。分析其衍射图谱可知，当  $T_{on}$  为 2 ms 时，其 XRD 图谱中出现了明显的 (111)、(220) 晶面以及微弱的

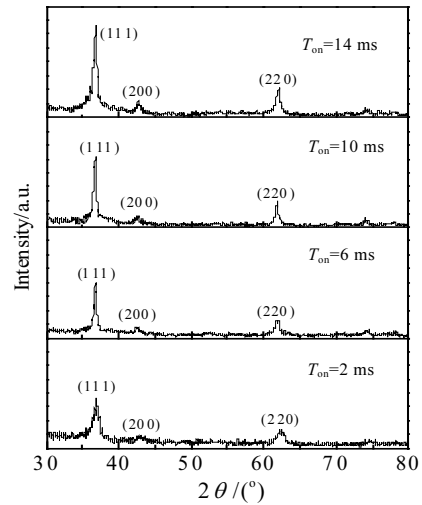


图 1 随不同脉宽条件变化 TiN 薄膜 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of TiN films under different pulse widths

(200) 晶面衍射峰，且 (111) 晶面衍射峰强度较大，半高宽较小，说明这种情况下所制备薄膜的晶化程度较低，晶粒尺寸较小。而当  $T_{on}$  增加至 6 ms 时，(111) 晶面衍射峰发生明显的锐化，说明薄膜的晶化程度及晶粒尺寸有所提高，而其他两峰没有明显变化，表明薄膜内部晶体沿 (111) 晶面择优生长。随着  $T_{on}$  继续增加至 10、14 ms 时，(111) 晶面衍射峰强度持续增大，表明薄膜内部晶化程度提高与晶粒尺寸持续增大。

对于 TiN 而言，其晶格为面心立方结构，通常利用物理气相沉积方法制备 TiN 薄膜时，最常出现的晶面是 (111) 晶面，这是因为 (111) 晶面是其应变能最低的晶面，其次会出现 (200) 和 (220) 晶面。在不同的  $T_{on}$  下，薄膜始终沿 (111) 晶面择优生长，这与经典晶体生长理论是相符合的。在薄膜生长的过程中，沉积粒子会优先选择所需能量较小的晶面开始形核，从而利于整个薄膜系统能量的降低。同时， $T_{on}$  的增大，使得单个脉冲周期内脱靶的 Ti 粒子密度增大，大大增加了其与氮离子的结合几率，进而提高了薄膜的晶化程度<sup>[20]</sup>。因此，在 XRD 图谱上表现为衍射峰强度逐渐增强。

### 2.2 TiN 薄膜的微观形貌分析

图 2 为不同脉宽时间  $T_{on}$  下 TiN 薄膜的 SEM 照片，放大倍数均为 5 万倍。从图中可以看出，薄膜的表面颗粒形貌均为较规则的三棱椎状，属于典型的 TiN (111) 晶体形貌，表明其中大部分晶粒是沿 (111) 晶面择优生长的，而随着  $T_{on}$  的变化，薄膜的生长形

表 1 不同脉宽条件下制备 TiN 薄膜的相关参数设计

Table 1 Correlation parameters design of TiN thin films prepared under different pulse widths

Sample No.	Average current/A	Pulse width, $T_{on}/ms$	Voltage/V	Peak current/A
1	0.6	2	475	6
2	1.5	6	510	6
3	3	10	532	6
4	4.2	14	560	6

貌发生了明显转变。从图 2a、2a1 可以看出, 当  $T_{on}$  为 2 ms 时, 薄膜表面颗粒尺寸较小, 形状较为规则, 颗粒间排列紧密, 无明显的孔隙等缺陷; 截面照片中可以看到清晰地看到紧密排列的纤维状生长形貌, 同时测得薄膜厚度约为 335.2 nm。从图 2b、2b1 可以看出, 当  $T_{on}$  增加至 6 ms 时, 薄膜表面颗粒大小不一且尺寸明显增大, 同时在颗粒间产生些许孔隙等缺陷; 其截面组织由纤维状生长向典型的柱状生长形貌转变, 柱与柱之间排列较为紧密且宽度较先前有所增大, 薄膜厚度约为 652.1 nm。如图 2c、2c1、2d、2d1 所示, 随着  $T_{on}$  进一步增大至 10、14 ms 时, 所制备的 TiN 薄

膜颗粒尺寸继续增大, 膜层表面存在大量较为明显的孔隙, 致密度明显下降。截面形貌表现为排列紧密的柱状生长形貌, 薄膜厚度增加到 850 nm 左右。综合 SEM 表面与截面照片的变化分析, 当  $T_{on}$  较小时, 单次脉冲放电时的脱靶离子沉降在基体上时会有较多的时间在基体表面做扩散运动, 并有较大几率填补前一次脉冲沉降过程中的孔洞, 使膜层生长较为致密, 且颗粒团聚现象较弱; 而当  $T_{on}$  较大时, 两次脉冲放电的间隔时间较短, 大量的镀料粒子无法填充前次脉冲的孔隙, 并产生明显的颗粒团聚现象, 造成镀层的颗粒粗大, 且出现大量的孔隙等缺陷。

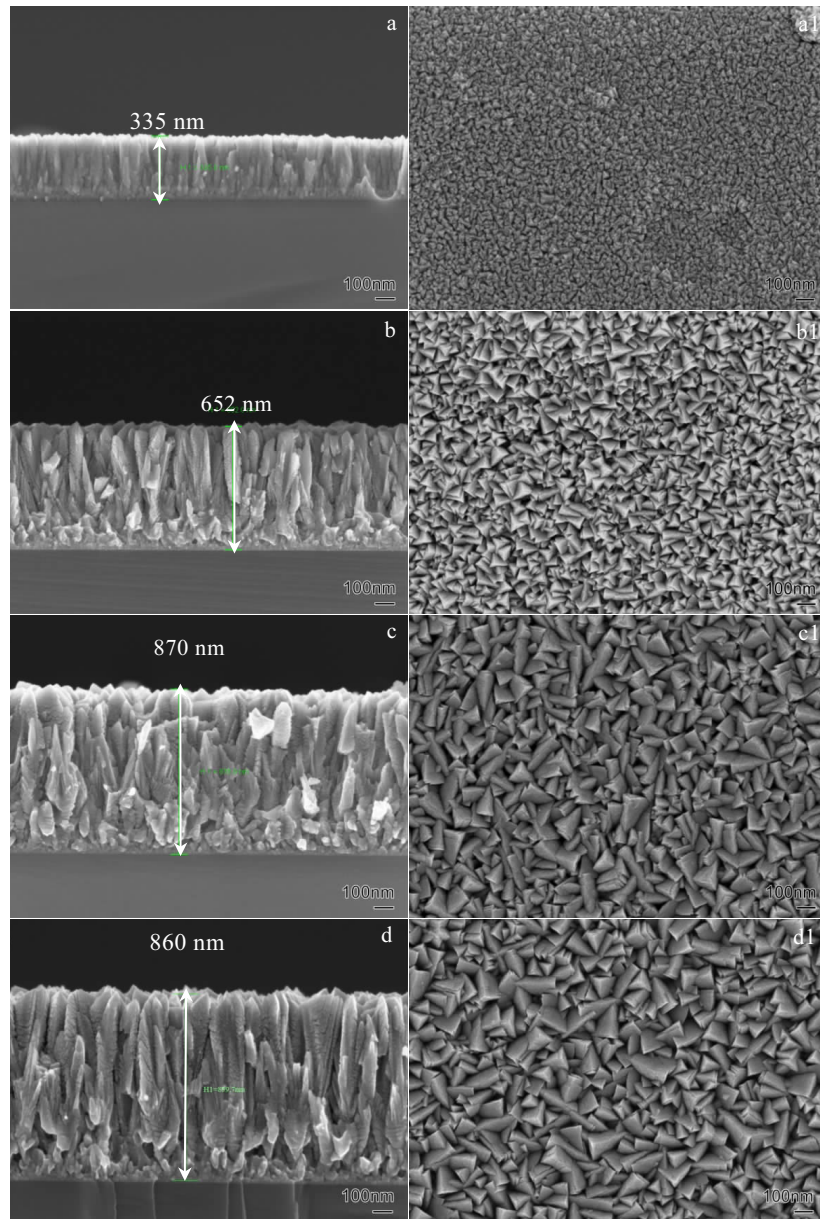


图 2 不同脉宽条件下 TiN 薄膜的截面与表面 SEM 照片

Fig.2 SEM images of cross-section (a~d) and surface (a1~d1) for the TiN films under different pulse widths: (a, a1)  $T_{on}$ =2 ms, (b, b1)  $T_{on}$ =6 ms, (c, c1)  $T_{on}$ =10 ms, and (d, d1)  $T_{on}$ =14 ms

此外，在薄膜的沉积过程中，沉积速率的变化对薄膜的微观结构、组织形貌以及性能有着直接的影响。因此，利用扫描电子显微镜对所制备 TiN 薄膜厚度进行标定，根据厚度与沉积时间来计算出 TiN 薄膜的平均沉积速率和实际沉积速率，如图 3 所示。从图中可以看出，随着  $T_{on}$  的延长，薄膜的平均沉积速率逐渐提高，而实际沉积速率呈现单调递减的趋势。对于脉冲电源而言，当峰值电流一定时， $T_{on}$  越长，则单次脉冲周期  $T$  内沉积粒子的数量越大，越利于薄膜厚度的增加，从而平均沉积速率较高。而当  $T_{on}$  较短时，虽然峰值电流保持不变，但阴极靶电压会有明显的提高，使得峰值功率会远高于较长  $T_{on}$  的情况。此时，瞬时脱靶离子的数量会有较明显提高，表现为实际沉积速率的增大。

### 2.3 TiN 薄膜的表面粗糙度分析

表面粗糙度是评价膜层致密性与平整度的重要指标之一。为了更加直观的分析脉冲电源参量对 TiN 薄膜粗糙度的影响，对所制备的 4 组薄膜样品进行了  $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$  的选区原子力成像扫描 (AFM)，结果如图 4 所示。从图 4a 可以看出，当脉宽  $T_{on}$  为 2 ms 时，其二维线扫描图中有大量高度约为 20 nm 左右的小颗粒团聚造成的尖角起伏，而其整体二维及三维成像中由于颗粒团聚尺寸较小，使得景深对比度较低，表面呈现出光滑平整的形貌。随着  $T_{on}$  增大至 6 及 10 ms 时，视野范围内出现了明显的峰谷起伏，从其二维线扫描成像中可以看出，单一峰高度不超过 8 nm，说明在合适的  $T_{on}$  条件下，镀料粒子在沉降过程中不仅有效填补薄膜的孔隙，同时对颗粒团聚效果也有一定的缓和效果。当  $T_{on}$  进一步增大到 14 ms 时，在二维线扫描图的视野范围内出现了单一粒径在 200 nm 左右，

起伏度超过 40 nm 的大颗粒，且颗粒间隙非常明显，说明较大的  $T_{on}$  条件会是颗粒团聚现象以及颗粒间隙凸显，并影响整体膜层的致密性与粗糙度。从 4 组样品的三维成像图中可以看出，薄膜的颗粒形貌均为明显的三角锥形。这与先前的 SEM 照片中表现出来的薄膜特征相符。

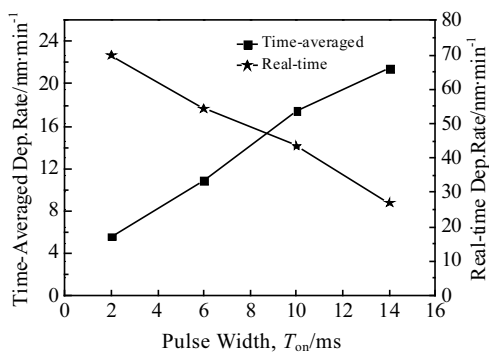


图 3 不同脉宽条件下 TiN 薄膜的平均沉积速率及实际沉积速率

Fig.3 Time-averaged and real-time deposition rate of TiN films under different pulse widths

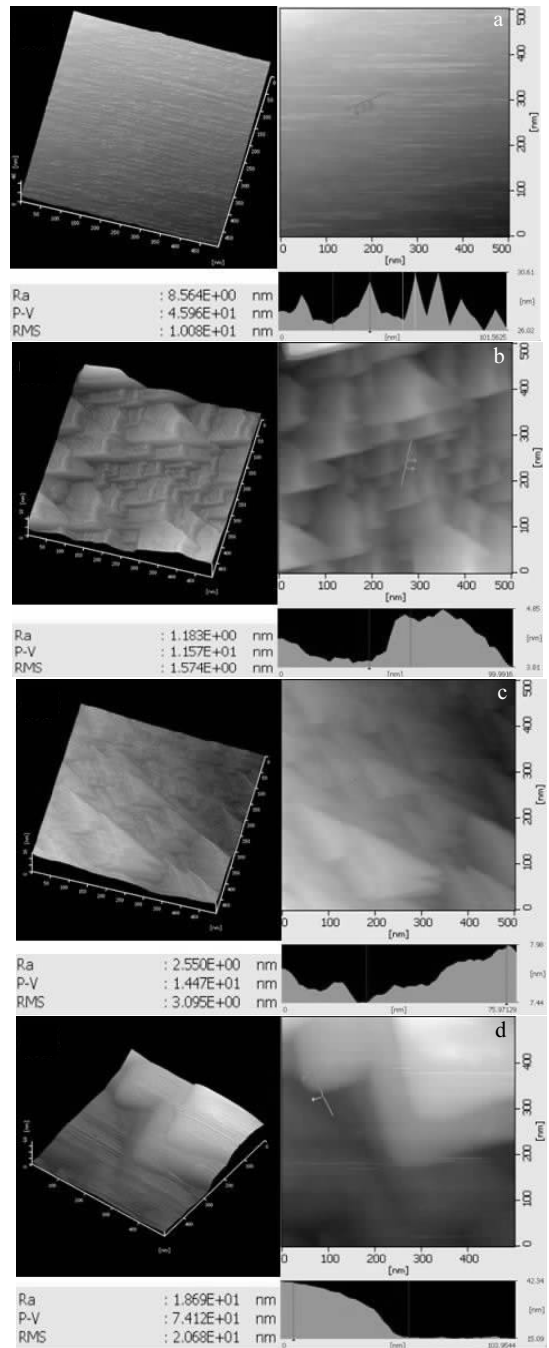


图 4 不同脉宽条件下 TiN 薄膜的 AFM 像及粗糙度分析  
Fig.4 AFM images and section analysis of the TiN films under different pulse widths: (a)  $T_{on}$ =2 ms, (b)  $T_{on}$ =6 ms, (c)  $T_{on}$ =10 ms, and (d)  $T_{on}$ =14 ms

表 2 为不同  $T_{on}$  下 TiN 薄膜的 RMS 均方根粗糙度。从表中可以看出, 随着  $T_{on}$  的增大, 粗糙度呈现先减小后大幅增大的趋势。综合前述分析, 当  $T_{on}$  较小时, 单次脉冲的沉积速率较高, 镀料粒子除填补膜层表面的孔隙外, 还会进行尺寸较小的团聚生长, 整体粗糙度较高。而当  $T_{on}$  逐步增大时, 镀料粒子对填补膜层孔隙的效果有所下降, 并随着单脉冲周期内镀料粒子数量的增多, 其团聚颗粒尺寸也有所增大, 较为突出的小颗粒团聚现象消失, 薄膜表面粗糙度大幅下降。当  $T_{on}$  进一步增大时, 脉冲中断的间隔时间大幅缩减, 镀料粒子在基体表面的扩散能力与范围大幅下降, 单脉冲镀料粒子数量的大幅提高造成了薄膜表面的大颗粒团聚现象非常明显, 以及颗粒间的孔隙缺陷大幅增加, 致使薄膜的粗糙度大幅提高。

2.4 TiN 薄膜的力学性能分析

显微硬度在一定程度上表征了薄膜抵抗外力的能力, 对薄膜使用寿命的长短有非常大的影响。表 3 与图 5 分别为不同  $T_{on}$  条件下所制备的 TiN 薄膜的成分及其硬度与所对应的 N/Ti 原子比( $\lambda_{N/Ti}$ )。

从图 5 中可以看出, 薄膜的硬度值随着  $T_{on}$  的增大而逐渐减小, 且该变化趋势与 N/Ti 原子比随  $T_{on}$  的变化趋势相反。同时可以看出, 所有 TiN 薄膜样品的 N/Ti 原子比均大于 1, 说明两者充分反应。通常化合物薄膜的硬度值取决于原子间结合键能的大小, 而 TiN 薄膜中一般存在 3 种键型<sup>[21,22]</sup>: Ti-Ti 金属键、饱和 Ti-N 键以及未饱和 Ti-N 键, 其中饱和 Ti-N 键的键能值最大可达 397.2 eV, 薄膜中饱和 Ti-N 键含量越高, 则其硬度值越大。

表 2 不同脉宽条件下 TiN 薄膜的表面粗糙度

Table 2 Surface roughness of the TiN films under different pulse widths

Pulse width/ms	2	6	10	14
Surface roughness/nm	10.08	1.574	3.095	20.68

表 3 不同脉宽条件下 TiN 薄膜的成分及含量

Table 3 Component and content of TiN films deposited at different pulse widths

Pulse width /ms	Element	Mass fraction, $\omega/\%$	Atom fraction/%
2	N	25.42	53.66
	Ti	74.58	46.34
6	N	27.95	57.20
	Ti	72.05	42.98
10	N	30.13	59.60
	Ti	69.87	40.40
14	N	30.23	59.70
	Ti	69.77	40.30

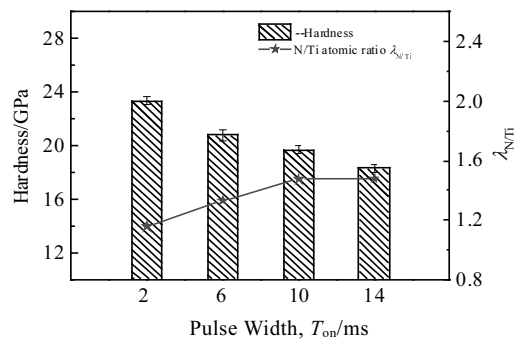


图 5 不同脉宽条件下 TiN 薄膜的硬度与 N/Ti 原子比

Fig.5 Hardness and N/Ti atomic ratio of TiN films under different pulse widths

表 3 中显示, 当脉宽时间为 2 ms 时, N/Ti 原子比更接近 TiN 的标准化学计量比, 即  $\lambda_{N/Ti}=1$ 。这是由于当脉宽较小时, 靶面电压较低, 因此聚集在靶面等离子体区域的氮原子离化率会小于电压较高的长脉宽条件, 即脉宽的延长容易引起氮气的过量反应, 这与溅射法在进行化合物沉积时容易发生靶面中毒现象相符。当  $\lambda_{N/Ti}$  的数值越接近 1 时, 其晶格点阵越接近标准的面心立方结构, 此时的 Ti-N 键多以饱和键的形式存在, 则其对应的硬度值较大, 约为 23.325 GPa, 明显高于氮化钛块体材料的硬度 (21 GPa)。如氮原子的占比过大, 则会从一定程度上破坏其点阵结构, 宏观上则表现为力学性能的有所下降。与此同时, 根据 Hall-Petch 公式<sup>[23]</sup>, 较小的晶粒尺寸会使薄膜的硬度值大幅提高, 结合前述结果,  $T_{on}$  为 2 ms 时, 其薄膜颗粒细小而均匀, 在一定程度上对其硬度值的提高是有利的。

图 6 为不同  $T_{on}$  条件下 TiN 薄膜的 H/E 值 (硬度与弹性模量比)。有研究表明<sup>[24,25]</sup>, H/E 值越高, 则材

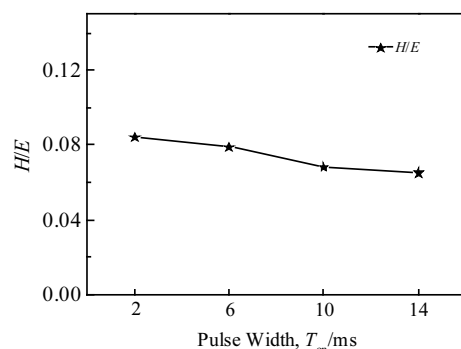


图 6 不同脉宽条件下 TiN 薄膜的 H/E 值

Fig.6 H/E value of the TiN films under different pulse widths

料局部的能量消耗越小, 压痕周围塑性恢复能力越强, 卸载后残余压痕也越浅, 即意味着所沉积薄膜的抗磨损性能越好。从图 6 可以看出, 所制备的 TiN 薄膜的  $H/E$  值变化趋势与硬度变化趋势相似, 表明脉宽为 2 ms 时, 可以制备出综合性能相对较好的薄膜。

### 3 结 论

1) 脉宽  $T_{on}$  的长短对于薄膜的生长形貌具有显著的影响, 当  $T_{on}$  较短时, 由于沉积粒子在基体表面的扩散时间较长, 所制备 TiN 化合物膜层的颗粒团聚尺寸较小, 膜层较为平整致密, 且没有明显孔洞等缺陷存在;  $T_{on}$  在 6 ms 左右时, 膜层的整体粗糙度存在最小值。

2) 脉宽  $T_{on}$  对膜层晶体生长的 (111) 晶向择优取向没有明显的影响, 但对薄膜整体的晶化程度与平均晶粒尺寸影响较大。随着  $T_{on}$  增大, 薄膜的平均沉积速率增大, 沉积粒子团聚生长现象明显, 使得晶体较易于长大, 晶化程度提高, 平均晶粒尺寸明显增大。同时薄膜的截面形貌由纤维状生长向柱状生长形貌过渡, 薄膜内部出现较为明显的孔隙与空洞。

3) 当脉宽  $T_{on}$  较小时, 所制备薄膜的 Ti-N 原子含量比例接近于  $\lambda_{N/Ti}=1$ , 此时膜层的硬度值较高; 当  $T_{on}$  逐渐增大时, 膜层的硬度与模量比逐渐下降。

#### 参考文献 References

- [1] Zhao Xinmin(赵新民), Di Guoqing(狄国庆), Zhu Yan(朱 炎). *Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2003, 23(2): 104
- [2] Gu Yan(谷 燕). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006
- [3] Dong Yun(董 允), Zhang Yansen(张延森), Lin Xiaopin(林晓娉). *Modern Surface Engineering Technology*(现代表面工程技术)[M]. Beijing: China Machine Press, 1994: 177
- [4] Xu Binshi(徐滨士), Liu Shican(刘世参), Liang Xiubing(梁秀兵). *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2003, 39(10): 21
- [5] Qu Jingxin(曲敬信), Wang Honghong(汪泓宏). *Handbook of Surface Engineering*(表面工程手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 357
- [6] Yao Shoushan(姚寿山), Li Geyang(李戈扬), Hu Wenbin(胡文彬). *Surface and Coatings Technology*(表面科学与技术)[M]. Beijing: China Machine Press, 2005: 45
- [7] Wang X M, Shao T M. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2011, 40(2): 481
- [8] Henderson P S, Kelly P J, Arnell R D *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2003, 174: 779
- [9] Zhang J, Xue Q, Li S X, *Applied Surface Science*[J], 2013, 280: 626
- [10] Ali S, Paul K. *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 229: 151
- [11] Ehiasarian A P, New R, Münz 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): 154104
- [13] Shimizu T, Teranishi Y, Morikawa K *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2015, 581: 39
- [14] Sarakinos K, Alami J, Konstantinidis S. *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204: 1661
- [15] Lin J, Moore J J, Mishra B *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2009, 204: 936
- [16] Kouznetsov V, Maca'k K, Schneider J M. *Surface & Coatings Technology*[J], 1999, 122: 290
- [17] Helmersson U, Lattemann M, Bohlmark J. *Thin Solid Films*[J], 2006, 513: 1
- [18] Hecimovic A, Burcalova K, Ehiasarian A P. *Journal of Physics D Applied Physics*[J], 2008, 41: 1459
- [19] Bobzin K, Brögelmann T, Brugnara R H *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 284: 310
- [20] Zhao Y H, Yang W J, Guo C Q *et al.* *Acta Metal Sinica*[J], 2015, 28(8): 984
- [21] Kohlscheen J, Stock H, Mayr P. *Surface & Coatings Technology*[J], 2001, 142: 992
- [22] Huang J H, Lau K W, Yu G P. *Surface & Coatings Technology*[J], 2005, 191: 17
- [23] Wang Zhenyu(王振玉), Xu Sheng(徐 胜), Zhang Dong(张 栋) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(5): 540
- [24] Yang Y C, Chang C T, Hsiao Y C *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 259: 219
- [25] Chen Xiangyang(陈向阳), Zhang Jin(张 瑾), Ma Shengli(马胜利) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 503

## Preparation and Properties of TiN Nanocrystalline Films Based on Pulse Width Parameter

Qiao Yongpeng, Jiang Bailing, Ding Yuhang, Zhang Jing

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** A series of TiN films were prepared by high power pulse sputtering with different pulse widths. The morphology, growth pattern and mechanical properties were studied by XRD, SEM, AFM, etc. The results show that the instantaneous deposition rate of TiN films increases, the crystalline degree increases gradually, and the grain size of the films increases with the increase of pulse width. The micro morphology exhibits typical triangular cone and columnar growth of TiN(111) crystal orientation. Both particle size and surface roughness increase with the increase of pulse width. No obvious pores and significant defects exist in the films. Analyses on  $H/E$  value show that the films have better comprehensive properties, higher coating hardness, and larger hardness modulus ratio under the condition of small pulse width.

**Key words:** pulse width parameter; TiN films; nano-crystalline; microstructure; 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