

Si 含量对 CrN/TiSiN 纳米多层膜显微结构和力学性能的影响

王建鹏¹, 李 伟², 刘 平², 马凤仓², 刘新宽², 陈小红², 何代华²

(1. 上海理工大学 机械工程学院, 上海 200093;

2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘 要: 采用不同 Si 含量的 TiSi 复合靶和 Cr 靶, 用射频磁控溅射工艺在 Si 基底片上沉积不同 Si 含量的 CrN/TiSiN 纳米多层膜。采用 X 射线衍射仪(XRD)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和纳米压痕仪研究 Si 含量对 CrN/TiSiN 纳米多层膜显微结构和力学性能的影响。结果表明: 随着 Si 含量的增加, CrN 相的结晶程度先增加后降低, 涂层的力学性能先提高后降低, 当 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 时获得最高硬度为 31.5 GPa。HRTEM 观测表明, 在 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 时, TiSiN 层在 CrN 层的模板作用下呈面心立方结构, 并且与 CrN 层形成共格外延生长结构; 当 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=11:14$ 时, TiSiN 层总体呈非晶结构, 与 CrN 层的共格外延生长结构被破坏。硬度的升高主要与 TiSiN 与 CrN 形成共格外延生长结构有关。

关键词: CrN/TiSiN 纳米多层膜; Si 含量; 显微结构; 力学性能; 外延生长

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

Influence of Si content on microstructure and mechanical property of CrN/TiSiN nanomultilayered films

WANG Jian-peng¹, LI Wei², LIU Ping², MA Feng-cang², LIU Xin-kuan², CHEN Xiao-hong², HE Dai-hua²

(1. School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Using Cr and TiSi targets with different Si contents, a series of CrN/TiSiN nanomultilayered films with different Si contents were deposited on the Si substrate by means of radio frequency (RF) magnetron sputtering method. By X-ray diffractometry (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and nano-indentation techniques, the influences of Si content on microstructure and mechanical properties of CrN/TiSiN nanomultilayered films were investigated. The results show that, with the increase of Si content, the crystallinity of CrN/TiSiN nanomultilayered film firstly increases and then decreases, the mechanical properties firstly improve and then worsen. When the ratio of $n(\text{Si})$ to $n(\text{Ti})$ is 7:18, the maximum hardness of 31.5 GPa can be obtained. The HRTEM observations show that, when the ratio of $n(\text{Si})$ to $n(\text{Ti})$ is 7:18, TiSiN layers exhibit face-centered cubic structure under the template effect of CrN layers and grow epitaxially with CrN layers. As the ratio of $n(\text{Si})$ to $n(\text{Ti})$ increases to 11:14, TiSiN layers generally present amorphous structure, resulting in the destruction of the coherent growth between CrN and TiSiN layers. The improvement of hardness can be attributed to the coherent growth structure within CrN/TiSiN nanomultilayered films.

Key words: CrN/TiSiN nanomultilayered film; Si content; microstructure; mechanical properties; epitaxial growth

纳米多层膜是由两种材料以纳米量级交替沉积形成的多层薄膜, 因其在物理性能与力学性能的异常表

现而得到了广泛的关注。尤其力学性能方面, 一些调制周期小于 100 nm 的纳米多层膜, 呈现出弹性模量与

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51101101); 上海市自然科学基金资助项目(11ZR1424600); 上海市教委重点学科项目(J50503)

收稿日期: 2013-05-08; 修订日期: 2013-10-10

通信作者: 李 伟, 副教授, 博士; 电话: 021-55271682; 传真: 021-55271682; E-mail: liwei176@usst.edu.cn

硬度异常升高的超模效应与超硬效应。近年来的研究发现, 纳米多层膜出现超硬效应时存在着两层交替沉积生长的“模板效应”^[1]。在这种效应下, 两种不同晶体结构的组成层中的一层(调制层)会在另一层(模板层)的“模板效应”下转变成与其晶体结构相同的亚稳相, 从而实现两调制层的共格生长。CHU 等^[2-3]对 TiN/NbN 纳米多层膜的研究表明, 虽然 TiN 和 NbN 单层膜的硬度值分别为 23.5 和 31.0 GPa, 但是在调制周期为 5~9 nm 内产生了超硬效应, 最高硬度可达 51 GPa。陈灵等^[4]通过对 TiAlCrN/CrN 的研究, 同样发现 TiAlCrN/CrN 多层膜的显微硬度(18 GPa)高于 TiAlCrN 的显微硬度(13 GPa)。TiYN/VN 纳米多层膜的硬度高达 78 GPa, 接近金刚石的硬度^[5]。纳米多层膜的“模板效应”不仅体现在可以使两种不同结构的晶体调制层实现共格外延生长, 而且还可以使非晶体在与晶体组成的纳米多层膜中实现晶体化。近年来的研究表明, SiC^[6]、Si₃N₄^[7]和 BN^[8]等气相沉积态为非晶的化合物也可在厚度小于 1 nm 时在 TiN、ZrN 和 AlN 等晶体层的模板效应下实现非晶晶化, 并与晶体模板层形成共格外延生长结构, 从而使纳米多层膜产生超硬效应。

然而, 在以往关于纳米多层膜的研究中, 无论调制层是晶态还是非晶态, 调制层均是由单相组成, 如 TiN/VN^[9]、TiN/CrN^[10]和 TiAlN/SiO₂^[11]等, 而对于由两相或多相化合物组成纳米多层膜的调制层很少被研究和报道。此外, 根据以往对纳米多层膜的研究, 其超硬效应的出现主要与其组成层的调制周期和调制比有关, 而对其调制层中组成成分的影响研究甚少。因此, 有必要开展这两方面的研究, 以期更好地揭示纳米多层膜产生超硬效应的物理本质, 并对新型高性能纳米多层膜体系的设计提供理论支撑。根据对纳米复合膜的研究, TiSiN 薄膜是由 TiN 晶体相和 SiN_x 非晶相组成的具有纳米复合结构的超硬薄膜^[12], 因此, 本文作者将具有两相结构的 TiSiN 作为调制层和面心立方结构的 CrN 为模板层组成 CrN/TiSiN 纳米多层膜, 在固定调制周期和调制比不变的条件下, 通过调整 TiSiN 中 Si 含量的变化, 研究 TiSiN 中的 TiN 和 SiN_x 两相在 CrN 层的模板作用下发生的结构转变, 以及这种结构转变对 CrN/TiSiN 纳米多层膜的微观组织和力学性能的影响。

1 实验

1.1 薄膜的制备

实验薄膜均采用 JGP-450 型多靶磁控溅射仪(中

国科学院沈阳科学仪器有限公司生产)制备。直流电源控制 Cr 靶, 射频电源控制 TiSi 靶, 其中 TiSi 靶材采用自制复合靶材。制备方法如下: 分别将直径为 75 mm、纯度为 99.9%的纯 Ti 和纯 Si 靶材用电火花切割 25 等分的扇形, 然后分别插入不同数量的 Si 片与 Ti 片后拼合成不同面积比的复合靶材。基片采用尺寸为 35 mm×25 mm×1 mm 的单晶 Si, 用无水乙醇与丙酮超声清洗后烘干, 随后装入真空室内进行 15min 的反溅射清洗。当真空室内的本底真空度低于 3×10^{-3} Pa 时, 向真空室内通入 Ar 和 N₂, 采用 Ar 和 N₂ 混合气体进行反应溅射, 其中 Ar 的流量为 38 mL/min, N₂ 的流量为 5 mL/min, 溅射气压为 0.4 Pa, Cr 靶功率为 120 W, TiSi 靶功率为 350 W, 基片温度加热至 300 ℃。通过转动基片架, 让基片依次正对 Cr 靶和 TiSi 靶来获得 CrN/TiSiN 纳米多层膜, 薄膜的调制周期是由精确控制 Si 基片在 Cr 靶和 TiSi 靶前的停留时间来实现。在本研究中, 基片在 Cr 靶上方停留时间为 22 s, 薄膜中每层 CrN 的厚度设计为 8.5 nm; 基片在 TiSi 靶上方停留时间为 6 s, 薄膜中每层 TiSiN 的厚度设计为 1.5 nm。制备纳米多层膜时基片的转动周期为 150 次, 沉积薄膜的厚度约为 1.5 μm。CrN/TiSiN 纳米多层膜的结构示意图如图 1 所示。

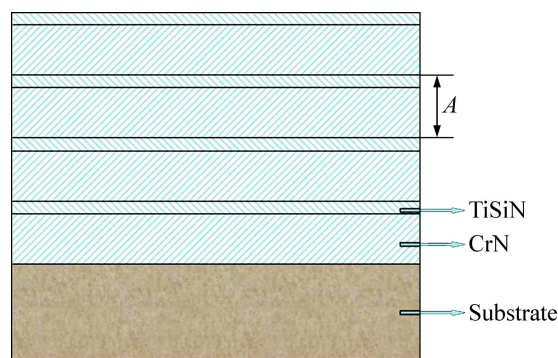


图 1 CrN/TiSiN 纳米多层膜的结构示意图

Fig. 1 Schematic illustration of CrN/TiSiN nanomultilayered film

1.2 薄膜的表征与测试

CrN/TiSiN 纳米多层膜的结构分析在 D/MAX 2550 型转靶 X 射线多晶衍射仪(日本 RIGAKU 公司生产)上进行, 采用 Cu K_α 辐射($\lambda=0.15406$ nm), 测量范围为 25°~70°。薄膜的显微组织在 Tecnai G² 20 型高分辨透射电子显微镜(美国 FEI 公司生产)上进行观察, 加速电压为 200 kV。成分分析采用 EDAX 能谱仪(EDS); 薄膜的硬度测量采用 NANO Indenter G200 型纳米压痕仪(美国 Agilent 公司生产)进行测量, 采用

Berkovich 压头,通过精确记录压入深度随载荷的变化,得到加载-卸载曲线,用 Oliver-pharr 模型^[13]计算出材料的硬度。压入深度约为 100 nm,该深度小于薄膜厚度的 1/10 以消除基底对薄膜硬度的影响,每个样品测量 12 个点,取变异系数在 10% 以内的数据平均值为最终的硬度值。

2 结果与讨论

2.1 Si 含量对 CrN/TiSiN 纳米多层膜显微组织和结构的影响

不同 Si 含量的 CrN/TiSiN 纳米多层膜的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可以看出,多层膜具有(111)、(200)和(220)这 3 个衍射峰,判定其主要组成相为 CrN 晶体相,其中, CrN 晶粒的择优取向为(200),对应的衍射峰位置为 $2\theta=43.6^\circ$,表明多层膜体系仅由面心立方结构的 CrN 相组成。当调制层 TiSiN 中 Si 含量较低时,多层膜的(111)和(200)衍射峰比较漫散且强度较弱,表明在本条件下制得的多层膜结晶程度较低。不同 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})$ 的多层膜具有相同的择优取向,并且随着 Si 含量的增加,多层膜呈现(200)衍射峰逐渐增强的特征,并且在 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 时达到极大值,表明此时多层膜的结晶程度最高。此后,随着 Si 含量的进一步增大,多层膜的(200)衍射峰强度逐渐降低,表明其结晶程度下降。根据 EDS 测量结果可知,当 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=1:24$ 时,多层膜各成分含量为 41.2%Cr、7.7%Ti 和 0.3%Si;当 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 时,多层膜各成分含量为 40.3%Cr、5.9%Ti 和 2.2%Si;当 Si 含量增加到 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=11:14$ 时,多层膜各成分含量为 41.2%Cr、4.6%Ti 和 3.5%Si。由以上结果可以推断,当调制层 TiSiN 中 Si 含量较低, $n(\text{Si}):n(\text{Ti}) < 7:18$ 时, Si 元素可能固溶到 TiN 晶格内部,从而使调制层形成稳定的面心立方结构;或者即使在调制层中形成 SiN_x 相,也可以与 TiN 相形成共格生长^[14],此时, TiSiN 中的组成相会在 CrN 的“模板作用”下转变成面心立方结构,并且与 CrN 层呈共格外延生长,因此增加了纳米多层膜晶体结构的完整度,使(200)衍射峰逐渐增强。纳米多层膜中由于调制层与模板层共格外延生长导致薄膜晶体完整性增加的现象在其他薄膜体系中也有报道,如 TiN/AlTiN ^[15]、 $\text{TiAlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[16] 和 ZrN/AlON ^[17]等。而当 $n(\text{Si}):n(\text{Ti}) > 7:18$ 后,调制层中 Si 含量的进一步增加,使得复合膜中 SiN_x 含量相应增加,并最终在非晶的形式存在。调制层 TiSiN 中的非晶相含量增多,使得 CrN 层不能维持对 TiSiN 层的模

板作用,多层膜的共格外延生长结构也因此遭到破坏,使纳米多层膜的晶体完整性降低,衍射峰(200)强度随之降低。

由图 2 还可以看出,纳米多层膜中(200)衍射峰相对于 CrN 相的(200)峰均向左偏移,并且在 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 时偏移量最大,通过对纳米多层膜 XRD 谱的分析可知,这是由于在 CrN 层与 TiSiN 层进行交替生长时,两层点阵常数的差异使界面处产生应力。TiSiN 层的点阵常数较大, CrN 层的点阵常数较小,因此,在形成共格外延生长时, CrN 层承受界面拉应力, TiSiN 层承受界面压应力,所以在 XRD 谱上 CrN 的衍射峰呈现出向左偏移。当 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 时,纳米多层膜被推断具有保持共格外延生长结构的最高 Si 含量,在 CrN 层与 TiSiN 层之间产生的界面应力最大,因此衍射峰向左偏移量达到最大。这表明形成共格外延生长结构时,纳米多层膜在生长方向上会产生周期性的交变拉压应力场,这种交变应力场对薄膜具有一定的强化作用^[18]。

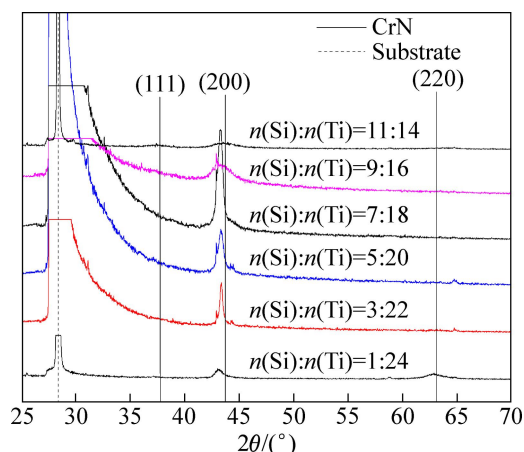


图2 不同 Si 含量下 CrN/TiSiN 纳米多层膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of CrN/TiSiN nanomultilayered films with different Si contents

为验证上述对 CrN/TiSiN 纳米多层膜显微结构演变推断的正确性,分别对 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})$ 为 7:18 和 11:14 的薄膜进行横截面的 HRTEM 观察。图 3 所示为 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 的纳米多层膜横截面的 HRTEM 像。由图 3(a)可知,薄膜具有良好的纳米多层调制结构,其调制界面平直清晰,根据质厚衬度原理可知,其中深色条纹为 CrN 层,浅色条纹为 TiSiN 层。由图 3(a)可以测得 TiSiN 与 CrN 的层厚分别为 1.5 和 8.5 nm,这与实验预先的设计值相符合。图 3(b)所示为 CrN/TiSiN 纳米多层膜在高分辨率下的微观组织。由图 3(b)可见, TiSiN 层已在 CrN 层的模板作用下变成

了面心立方结构,而非之前报道中的纳米复合结构,表明调制层中组成 TiSiN 的 TiN 与 SiN_x 相均为面心立方结构。此外,纳米多层膜的晶格条纹连续穿过多个 CrN 和 TiSiN 调制层,表明 TiSiN 层不仅在 CrN 层的模板作用下呈现面心立方结构,而且与 CrN 层形成共格外延生长,使 CrN/TiSiN 纳米多层膜的结晶完整度增加,这也验证了在图 2 中对 XRD 分析的推断。

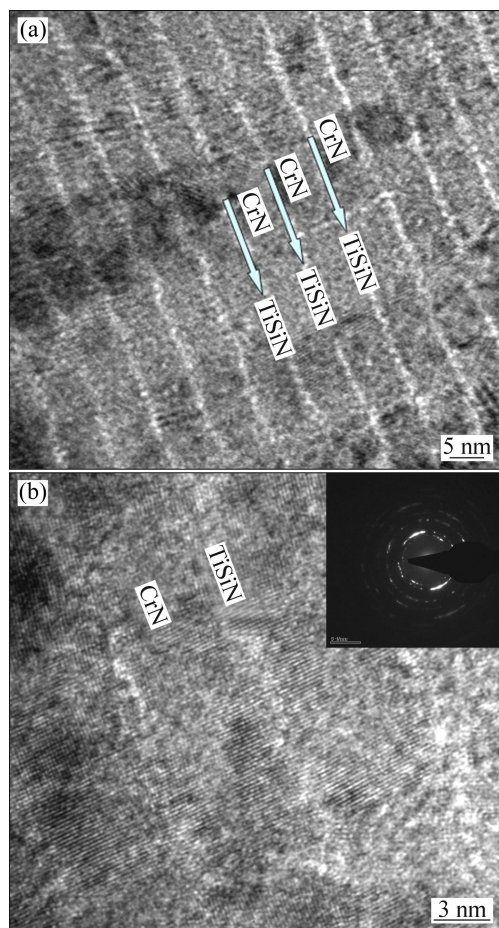


图 3 CrN/TiSiN 纳米多层膜($n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$, $l_{\text{CrN}}=8.5$ nm, $l_{\text{TiSiN}}=1.5$ nm)的横截面 HRTEM 像

Fig. 3 Cross-sectional HRTEM images of CrN/TiSiN nanocomposite films ($n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$, $l_{\text{CrN}}=8.5$ nm, $l_{\text{TiSiN}}=1.5$ nm): (a) Low magnification; (b) High magnification

图 4 所示为 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=11:14$ 的 CrN/TiSiN 纳米多层膜横截面的 HRTEM 像。由图 4(a)可知,多层膜具有良好的调制结构,其调制界面平直清晰,根据质厚衬度原理可知,其中深色条纹为 CrN 层,浅色的条纹为 TiSiN 层。由图 4(a)可以测得 TiSiN 与 CrN 的层厚分别为 1.5 nm 和 8.5 nm,表明薄膜的调制周期与调制比均未发生变化。图 4(b)所示为该纳米多层膜高分辨率下的显微组织。由图 4(b)可见,随着调制层复合

膜 TiSiN 中 Si 含量的增加, TiSiN 层大致呈非晶结构。根据以往对 TiSiN 膜的研究^[19],该薄膜的力学性能与 Si 含量有较大的关系,当 Si 含量增大到一定程度时,其中的 SiN_x 相逐渐转变为非晶结构并且其体积分数增加,此时薄膜的硬度和弹性模量下降。在本研究中,虽然 TiSiN 层中的 TiN 仍然保持晶体结构,但是随着 Si 含量的增加,非晶态的 SiN_x 相所占的体积分数逐渐增加,致使 TiSiN 层整体呈现非晶的特征。从图 4(b)还可看出, CrN 层的晶格条纹无法穿过非晶态的 TiSiN 层,表明 CrN 层与 TiSiN 层之间的共格外延生长结构被破坏。非晶态 TiSiN 层的阻碍使得即使在同一 CrN 层内也出现了晶体位向不同的亚晶粒,如图 4(b)中位置 A 和 B 所示。因此,薄膜的结晶完整性下降,这与 XRD 的分析结果一致。

图 3(b)与图 4(b)右上角插图所示分别为 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 和 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=11:14$ 时的选区电子衍

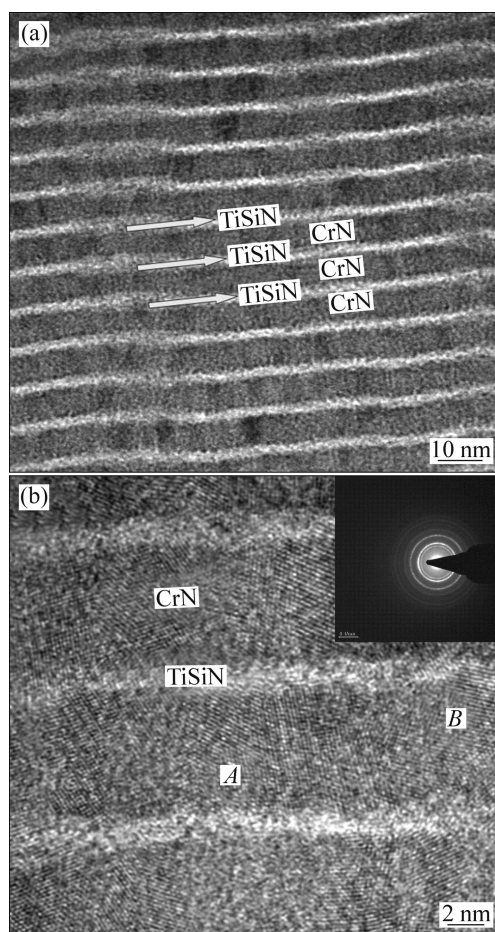


图 4 CrN/TiSiN 纳米多层膜($n(\text{Si}):n(\text{Ti})=11:14$, $l_{\text{CrN}}=8.5$ nm, $l_{\text{TiSiN}}=1.5$ nm)的横截面 HRTEM 像

Fig. 4 Cross-sectional HRTEM images of CrN/TiSiN nanocomposite films ($n(\text{Si}):n(\text{Ti})=11:14$, $l_{\text{CrN}}=8.5$ nm, $l_{\text{TiSiN}}=1.5$ nm): (a) Low magnification; (b) High magnification

射花样图。从图 3(b)和 4(b)中可以看出, 多层膜择优取向为(111)、(200)和(220)这 3 个衍射峰, 择优取向为(200)峰, 并且为面心立方结构, 这与 XRD 的分析结果相一致。两者相比, $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 时样品的电子衍射环呈间断状, 表明其纳米多层膜结晶完整性较好; 而 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=11:14$ 时样品的电子衍射环较连续, 表明其晶粒更加细小, 薄膜结晶性相对较低。

2.2 Si 含量对 CrN/TiSiN 纳米多层膜硬度的影响

图 5 所示为 CrN/TiSiN 纳米多层膜的硬度随着 Si 含量的变化。从图 5 中可见, CrN/TiSiN 纳米多层膜的硬度随着 Si 含量的变化规律可以分成两个阶段: 第一阶段为 Si 含量较低时, 随着 Si 含量的增加硬度升高, 当 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 时硬度达到最高值 31.5 GPa 左右; 第二阶段为随着 Si 含量进一步增加, 硬度迅速地降低到 23 GPa 左右。由上述的分析可知, 纳米多层膜力学性能的变化与其微观结构随着 Si 含量的演变有密不可分的关系。

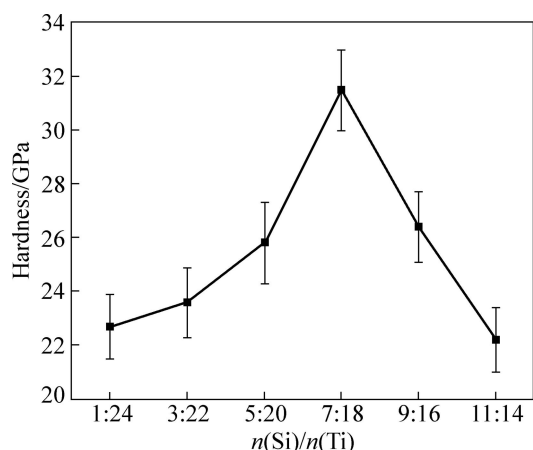


图 5 CrN/TiSiN 纳米多层膜硬度随 Si 含量的变化

Fig. 5 Variation of hardness of CrN/TiSiN nanomultilayered films with of Si content

初始阶段, 随着 Si 含量的增加, CrN/TiSiN 纳米多层膜的硬度升高可以从模量差理论^[20]和交变应力场理论^[21]进行解释。首先, 根据 KOEHLER^[20]基于两种调制层共格外延生长的结构模型, 提出了纳米多层膜调制层模量差导致强化的模量差理论, 纳米多层膜内部位错穿过由不同剪切模量的 CrN 层与 TiSiN 层形成共格界面时, 将受到界面的排斥作用, 即界面对位错的镜像力, 因此使位错运动受阻, 纳米多层膜硬度的升高。随着 Si 含量的增加, TiSiN 层的剪切模量降低, 从而使模板层 CrN 与调制层 TiSiN 的剪切模量差增加, 而根据 KOEHLER^[10]的模量差理论, 两层的剪

切模量差越大, 共格界面对位错阻碍的镜像力越大, 因此纳米多层膜内部位错运动的阻力也越大, 从而使纳米多层膜得到强化, 硬度升高。第二, 根据 KATO 等^[21]提出的交变应力场理论, 如果在纳米多层膜的生长方向形成交变的拉压应力场, 同样会对位错的运动造成阻碍作用。根据以上 XRD 谱的分析结果, CrN/TiSiN 纳米多层膜在由 CrN 层与 TiSiN 层以共格外延生长结构交替沉积时, 由于两层材料晶格常数不同, 晶格常数小的 CrN 层将受拉应力, 晶格常数大的 TiSiN 层将受压应力, 因此, 在纳米多层膜的生长方向上会形成交变应力场, 从而使位错在从受压应力的 TiSiN 层穿越界面进入受拉应力的 CrN 层时将受到阻碍, 使纳米多层膜得到强化。

随着 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})$ 由 7:18 增加到 9:16 及 11:14 时, 薄膜的硬度迅速下降。这是由于随着 Si 含量的进一步提高, TiSiN 层中非晶态 SiN_x 相所占的体积分数增多, 使 TiSiN 层总体呈现非晶态的特征, 并且阻断了 CrN 层与 TiSiN 层的共格外延生长结构。而 Koehler 的模量差理论和 Kato 的交变应力场理论对纳米多层膜的超硬效应进行解释时, 均认为纳米多层膜产生强化时必须具有两调制层呈现共格外延生长的先决条件。因此, Si 含量的进一步增加使 CrN/TiSiN 纳米多层膜中 CrN 层与 TiSiN 层的共格外延生长结构被破坏, 使多层膜不具有上述两理论产生强化效果的结构条件, 因此纳米多层膜的强化效应消失, 其硬度迅速下降。

3 结论

1) CrN/TiSiN 纳米多层膜主要由 CrN 晶体相组成, 随着 Si 含量的增加, CrN 相的结晶程度先增加后降低, 当 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 时薄膜结晶程度最高。纳米多层膜中 CrN 层和 TiSiN 层在薄膜生长方向受周期性的拉压交变应力场作用。

2) 微观组织表征显示 CrN/TiSiN 纳米多层膜具有良好的多层周期结构。当 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 时, TiSiN 层在 CrN 层的模板作用下呈面心立方结构, 并且与 CrN 层形成共格外延生长; 当 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})$ 增加至 11:14 时, TiSiN 层总体呈非晶结构, 与 CrN 层的共格外生长结构被破坏。

3) 随着 Si 含量的增加, CrN/TiSiN 纳米多层膜的硬度先升高再降低, 当 $n(\text{Si}):n(\text{Ti})=7:18$ 时获得最高的硬度为 31.5 GPa。纳米多层膜的强化主要由 CrN 层和 TiSiN 层形成共格外延生长结构阻碍位错运动导致, 其机制可由模量差理论与交变应力场理论进行解释。

REFERENCES

- [1] 孔 明, 岳建玲, 李戈扬. 陶瓷硬质纳米多层膜研究进展[J]. 无机材料学报, 2010, 25(2): 113–119.
KONG Ming, YUE Jian-ling, LI Ge-yang. Research development of hard ceramic nano-multilayer films[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(2): 113–119.
- [2] CHU X, WONG M S, BARNETT S A, SPROUL W D, ROHDE S L. Deposition and properties of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1987, 62(2): 481–484.
- [3] CHU X, BARNETT S A, WONG M S, SPROUL W D. Reactive unbalanced magnetron sputter deposition of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 57(1): 13–18.
- [4] 陈 灵, 曾德长, 邱万奇, 董小虹, 黎炳雄, 黄拿灿. TiAlCrN 和 TiAlCrN/CrN 复合膜的微观结构与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(9): 1608–1612.
CHEN Ling, ZENG De-chang, QIU Wan-qi, DONG Xiao-hong, LI Bing-xiong, HUANG Na-can. Microstructure and mechanical properties of TiAlCrN and TiAlCrN/CrN composite coatings by arc ion plating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(9): 1608–1612.
- [5] 吕反修. 超硬材料薄膜涂层研究进展及应用[J]. 热处理, 2004, 19(4): 5–6.
LIU Fan-xiu. Progress on superhard film coatings and their application[J]. Heat Treatment, 2004, 19(4): 5–6.
- [6] LAO Ji-jun, SHAO Nan, MEI Fang-hua, LI Ge-yang, GU Ming-yuan. Mutual promotion effect of crystal growth in TiN/SiC nano-multilayers[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(1): 011902–1–3.
- [7] YUE Jian-ling, LI Ge-yang. Microstructure and mechanical properties of TiAlN/SiN_x nano-multilayers synthesized by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481(1/2): 710–713.
- [8] 喻得花, 董师润, 许俊华. AlN/BN 纳米结构多层膜微结构及力学性能[J]. 物理学报, 2008, 57(12): 7776–7782.
YU De-hua, DONG Shi-run, XU Jun-hua. Microstructure and mechanical properties of AlN/BN nanostructured multilayers[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(12): 7776–7782.
- [9] HELMERSON U, TODOROVA S, BARNETT S A, SUNDGREN J E, MARKERT L C, GREENE J E. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness[J]. Journal of Applied Physics, 1987, 62(2): 481–484.
- [10] TIEN S K, DUH J G. Effect of heat treatment on mechanical properties and microstructure of CrN/AlN multilayer coatings[J]. Thin Solid Films, 2006, 494(1/2): 173–178.
- [11] LI Wei, LIU Ping, WANG Jun-tao, MA Feng-cang, LIU Xin-kuang, CHEN Xiao-hong, HE Dai-hua. Investigation on microstructure and mechanical properties of reactively synthesized TiAlN/AlON nanomultilayers[J]. Vacuum, 2012, 86(9): 1301–1305.
- [12] VEPREK S, NIEDERHOFER A, MOTO K, BOLOM T, MANNING H D, NESLADEK P, DOLLINGER G, BERGMAIER A. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄ and nc-TiSi₂ nanocomposites with HV=80 to ≥ 105 GPa[J]. Surface and Coating Technology, 2000, 133/134: 152–159.
- [13] DISERENS M, PATSCHEREIDER J, LEVY F. Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109: 241–246.
- [14] 孔 明, 赵文济, 乌晓燕, 魏 仑, 李戈扬. TiN/Si₃N₄ 纳米复合膜的微结构和强化机制[J]. 无机材料学报, 2007, 22(3): 539–544.
KONG Ming, ZHAO Wen-ji, WU Xiao-yan, WEI Lun, LI Ge-yang. Microstructure and mechanical properties of TiN/Si₃N₄ nanocomposite films[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(3): 539–544.
- [15] WEI Yong-qiang, LI Chun -wei, GONG Chun-zhi, TIAN Xiu-bo, YANG Shi-qin. Microstructure and mechanical properties of TiN/TiAlN multilayer coatings deposited by arc ion plating with separate targets[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 1069–1073.
- [16] YUE Jian-ling, LI Ge-yang. Microstructure and mechanical properties of TiAlN/Si₃N₄ nano-multilayers synthesized by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481: 710–713.
- [17] DONG Y S, YUE J L, LIU Y, LI G Y. Crystallization of AlON layers and its effects on the microstructure and hardness of reactively synthesized ZrN/AlON nano-multilayers[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 39: 4832–4842.
- [18] LI G Y, HAN Z H, TIAN J W, XU J H, GU M Y. Alternating stress field and superhardness effect in TiN/NbN superlattice films[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2002, 20: 674–677.
- [19] PATSCHEREIDER J. Nanocomposite hard coatings for wear protection[J]. MRS Bulletin, 2003, 28(3): 180–183.
- [20] KOEHLER J S. Attempt to design a strong solid[J]. Physical Review B, 1970, 2: 547–551.
- [21] KATO M, MORI T, SCHWARTZ L H. Hardening by spinodal modulated structure[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1980, 28(3): 285–290.

(编辑 陈卫萍)