

硬质纳米复合薄膜的热稳定性、抗氧化性与韧性^{*}

(捷克)金德里奇·缪塞尔

(西波西米亚大学 应用科学系, 捷克 比尔森 CZ-30614)

摘 要: 综述了纳米复合薄膜的硬度增强特性和热稳定性、在高温条件下($\geq 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$)的抗氧化性和热稳定性、在 X 射线下呈非晶态的薄膜在高温条件下的热稳定性、以及具有高韧性新型硬质纳米复合薄膜的相关性能。这些新型高韧性硬质纳米复合薄膜具有较低的等效弹性模量 E^* ($H/E^* > 0.1$), 高弹性恢复系数 ($W_e \geq 60\%$), 优异的摩擦学性能, 以及良好的抗断裂能力。等效弹性模量 $E^* = E(1 - \nu^2)$, E 为弹性模量, ν 为泊松比。

关键词: 纳米复合薄膜; 硬度与韧性; 热稳定性; 抗氧化性能; 抗断裂性能; 磁控溅射

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)04-0001-18

Hard Nanocomposite Coatings: Thermal Stability, Oxidation Resistance and Toughness

MUSIL Jindrich

(Faculty of Applied Sciences, University of West Bohemia, Plzeň CZ-30614, Czech Republic)

Abstract: The paper reports the enhanced hardness of nanocomposite coatings, their thermal stability, protection of the substrate against oxidation at temperatures above $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, X-ray amorphous coatings thermally stable above $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ and new advanced hard nanocomposite coatings with enhanced toughness, which exhibit low values of the effective Young's modulus (E^*) satisfying the condition $H/E^* > 0.1$, high elastic recovery $W_e \geq 60\%$, strongly improved tribological properties, and enhanced resistance to cracking. The trends of next development of hard nanocomposite coatings are briefly outlined.

Key words: nanocomposite coatings; hardness and toughness; thermal stability; resistance to oxidation; resistance to cracking; magnetron sputtering

0 引 言

纳米复合薄膜代表了新一代的材料^[1-37]。其结构组成含有至少 2 个独立的相: 纳米晶体结构(nc-)、非晶结构(a-)、以及纳米晶与非晶的混合结构。与传统复合材料相比(晶粒尺寸 $>100\text{ nm}$), 纳米复合材料由于晶粒尺寸非常小($<10\text{ nm}$), 且晶界的作用非常显著, 因而显示出增强的、乃至全新的特性。正是这些优点, 促使了纳米复合薄膜的快速发展。文中主要探讨了纳米复合薄膜及其特殊性能。

纳米复合材料的主要特征是硬度的提高。纳

米复合薄膜的硬度(H_n)可以是复合相中最硬一相的 2 倍以上。可以从 3 个方面考察材料硬度提升的机理: ①位错引起的塑性变形; ②材料的纳米结构; ③原子间的内聚力。对于晶粒尺寸大于 10 nm 的材料, 影响硬度的主要是位错引起的塑性变形, 而对于晶粒尺寸小于 10 nm 的材料, 其纳米结构对硬度影响起主要作用, 这表明薄膜硬度主要取决于组成薄膜的晶粒尺寸(d)的大小。如图 1 所示, 当晶粒尺寸 $d_c \approx 10\text{ nm}$ 时, 薄膜的硬度($H_{\max}$)达到最大值。而当晶粒尺寸位于 d_c 两侧, 对于晶粒尺寸 $d > d_c$ 的区域, 材料以晶内活动

收稿日期: 2013-05-02; 修回日期: 2013-06-30; 基金项目: * 捷克国家科学基金(P108/12/0393)

作者简介: 金德里奇·缪塞尔(1934—), 男, 捷克人, 教授, 博士; 研究方向: 电磁场、微波、激光、等离子体化学和薄膜物理

网络出版日期: 2013-07-01 13:21; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130701.1321.004.html>

引文格式: 金德里奇·缪塞尔. 硬质纳米复合薄膜的热稳定性、抗氧化性与韧性 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(4): 1-18.

为主,晶粒内产生位错运动,该现象可以用 Hall-Petch 理论来解释($H_{-D^{1/2}}$)^[38-39];对于晶粒尺寸 $d < d_c$ 的区域,材料以晶间活动为主,主要产生相邻晶粒中原子间的相互作用以及晶界间的小尺度滑移。由此可知,对于 $d < d_c$ 的材料,由于晶粒尺寸小于位错长度,材料不易发生位错,晶界上的变化起主导作用。除了化学键、离子键对材料的硬度有影响,其纳米结构对硬度也有重要影响。研究表明,图 2 所示的 4 种纳米结构能够提升薄膜硬度:①纳米两相多层结构(每层又分为两层 $\lambda = h_1 + h_2$, h_1 、 h_2 分别为两相的厚度);②纳米柱状结构;③纳米晶包覆结构(包覆相约为 1~2 层);④混

合纳米晶结构(不同的晶粒取向或者不同的相)。

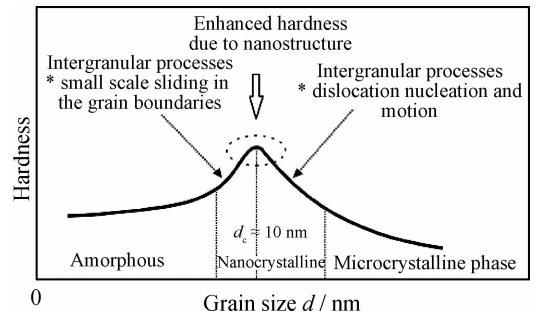
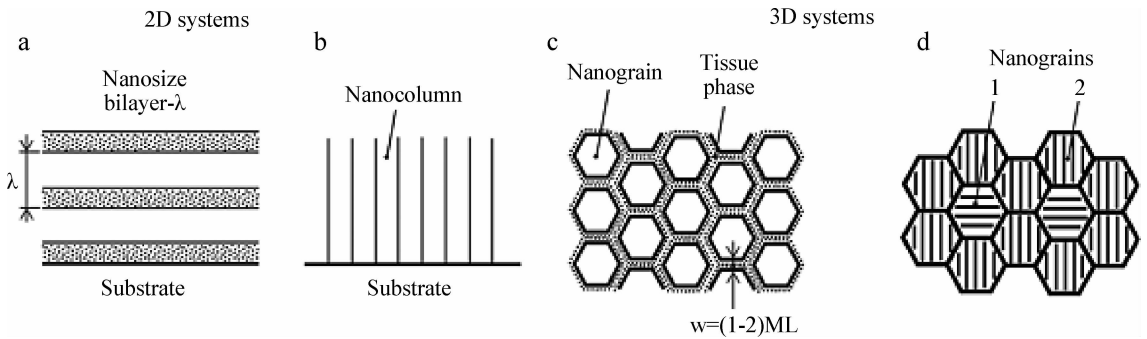


图 1 薄膜硬度与晶粒尺寸关系^[27]

Fig. 1 Schematic illustration of coating hardness as a function of the size of grains^[27]



(a) Nanosize bilayers (b) Columnar nanostructure (c) Nanograins surrounded by a tissue phase (d) Mixture of nanograins with different crystallographic orientation

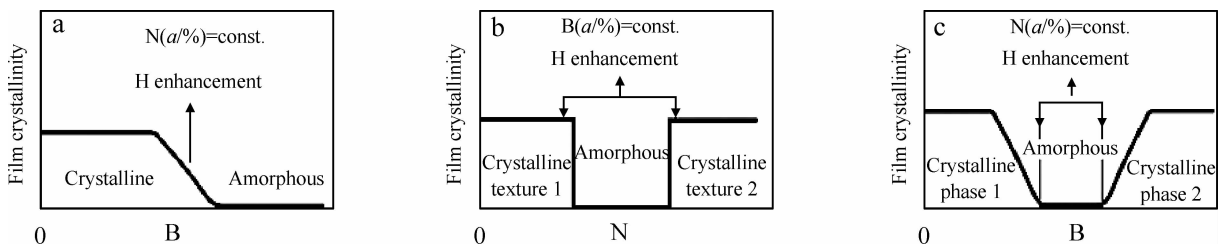
图 2 提升纳米复合薄膜硬度的纳米结构^[28]

Fig. 2 Nanostructures of the nanocomposite coating with enhanced hardness^[28]

薄膜纳米结构与制备条件密切相关,可以用纳米尺度的双层结构、以周期性的方式制备多层膜,也可以通过由微米尺度的晶态过渡到纳米尺度的晶态、再过渡到非晶态的方式制备纳米结构膜。这种过渡区主要有 3 种:①材料由晶态向在 X-射线状态下呈非晶态的过渡;②两种不同材料的晶相间的过渡;③同一材料异向晶粒取向的

过渡。

图 3 为 3 种过渡区的示意图,由图可知,每个过渡区都对应一种最优纳米结构,可以用来组成 nc-/a-或 nc-/nc-纳米复合薄膜。通过在膜材中掺杂一种或多种适当元素,如在过渡金属(Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta 等)的氮化物薄膜中掺杂硅元素,能够有效提升纳米复合薄膜的硬度^[23,27-28]。



(a) Transition from crystalline to amorphous phase (b) Transition between grains of the same material with two different preferred crystallographic orientations (c) Transition between crystalline phases of two different materials

图 3 $A_{1-x}B_xN$ 化合物的结构转变区

Fig. 3 Schematic illustration of three transition regions of $A_{1-x}B_xN$ compounds

在薄膜生长过程中对于薄膜所传递的能量对薄膜的结构、成分、相组成以及物理性能都有重要影响^[40-43]。薄膜生长的能量主要有以下几个来源:①衬底加热传递的能量 E_s ; ②离子和中性粒子轰击薄膜传递的能量 E_p , J/cm^3 ($E_p = E_{bi} + E_{in}$); ③化学反应释放的热量 E_{ch} ; ④磁控溅射靶材传递的能量 E_{mt} ; ⑤等离子体产生的热辐射 E_{rad} 。薄膜生长过程中吸收的总能量 E_T 如式(1)可得。

$$E_T = E_s(T_s, t_d) + E_p(U_s, i_s, a_D, p_T, t_d) + E_{ch}(T_s, t_d) + E_{mt}(W_d, t_d, d_{s-1}) + E_{rad}(t_d) \quad (1)$$

式中 T_s 为衬底温度, t_d 为制备时间, $p_T = p_{Ar} + p_{RG}$ 为溅射混合气体总压, p_{Ar} 和 p_{RG} 分别为保护气体和反应气体的偏压, $W_d = U_d \cdot I_d / S$ 为磁控溅射靶材的功率密度, I_d 和 U_d 分别为磁控电流和电压, S 为磁控溅射靶材面积, d_{s-1} 为基体与靶材的间距。考虑最简单的无碰撞、完全电离的等离子体, 则有 $E_{in} = 0$, 传递的能量 E_p 如式(2)。

$$E_p = E_{bi} \approx (U_s i_s) / a_D \quad (2)$$

从式(2)中可以得到2个重要结论:①离子轰击传递的能量 E_{bi} 可以利用薄膜制备参数(I_d 、 U_d)与生长速率 $a_D = h/t_d$ 来精确计算, 其中 h 为薄膜厚度;②离子轰击传递的能量 E_{bi} 不仅与薄膜的制备参数(I_d 、 U_d)有关, 还与制备率 a_D 的大小有关。后一结论非常重要, 在利用溅射制备化合物时以及在高速溅射制备薄膜的过程中, 制备速率 a_D 越高, 离子轰击传递的能量 E_{bi} 越小。

在溅射压强 p_T 较高的条件下, 由于粒子间产生的碰撞作用, 导致离子轰击传递的能量 E_{bi} 要小于式(2)中定义的结果, 修正结果见式(3)。

$$E_{bi} \approx (U_s i_s) \exp(-L/\lambda_i) / a_D \quad (3)$$

式(3)中 L 为电压鞘层的厚度, λ_i 为鞘层中离子撞击导致能量损失的平均自由程, λ_i 通常采用 Dalton 法则计算, λ_i (单位: cm) $\approx 0.4/p_T$ (单位: Pa)。高压($U_s > U_f$)鞘层可以利用 Child-Langmuir 方程计算, 鞘层厚度 L 可以利用文献[45]中的公式计算。 U_n 为浮动电位, 更深入的内容参见文献[40-43, 46]。

通常溅射放电时, 溅射金属原子难以完全电离, 其离子化程度较低, 不过有些快速中性粒子仍会携带能量(几个 eV)。因此低压条件下($\leq$

0.1 Pa), 薄膜生长主要吸收离子和中性粒子的轰击能量。根据 Dalton 法则, $p_T = 0.1$ Pa 时的平均自由程 $\lambda_{mf} \approx 40$ mm, 因而当 $p_T \leq 0.1$ Pa 时, 溅射金属原子几乎不与真空室内的气体分子发生碰撞, 能量损失较小, 当轰击到薄膜表面时仍然具有较高能量。撞击能量一般在 1~8 eV, 与大多数材料的表面能相同。目前的观点认为, 式(1)中前两项 $E_s(T_s, t_d)$ 和 $E_p(U_s, i_s, a_D, p_T, t_d)$ 是影响薄膜生长的主要能量源, 第三项可能对新型材料制备有重要影响。对于聚合物、聚碳酸酯等热敏衬底材料以及柔性电子器件, 最后两项会对其薄膜形成过程起到重要影响。在制备硬膜时, 使薄膜中产生的少许残余压应力非常重要。通常采用降低负偏压($|U_s| \leq 50$ V)、升高离子流($i_s \geq 1$ mA/cm²)的方法^[46, 48], 获得薄膜中的压应力。但离子电流的大小受衬底容许温度的限制。

通常对纳米复合薄膜的要求是高硬度、高温热稳定性和抗氧化性, 良好的摩擦磨损性能以及较好的韧性和抗断裂能力。这些特性具有广泛的应用前景, 并引起了广泛关注。研究表明, 纳米晶粒嵌入非晶基体形成的 nc-/a- 或 nc-/nc- 纳米复合薄膜能表现出上述性能。这种镶嵌纳米复合结构主要有2种形成方式, 通常利用低温制备条件获得纳米晶, 或通过非晶材料的纳米晶化来实现。nc-/a- 纳米复合薄膜的性能将在第3部分详细论述。

简言之, 提升纳米复合薄膜的硬度主要有2种方法:①向基本薄膜材料中掺杂适当元素;②在薄膜非晶相中生成纳米晶。在薄膜生长过程中必须精确控制传递给膜的能量, 这样不仅可以减小离子轰击产生的宏观应力 σ , 防止薄膜剥落;而且可以提高薄膜的密度, 获得光滑表面;还能阻止纳米复合薄膜中的结构、成份和相组成的变化, 以免引起薄膜性能变化;更可以防止薄膜表面过热, 避免损伤热敏感的衬底。

纳米复合薄膜根据硬度大小可以分为3类:① $H < 40$ GPa 的硬膜;② 40 GPa $< H < 80$ GPa 的超硬膜;③ $H > 80$ GPa 的极硬膜。其中, 两相超硬纳米复合薄膜可分为2类:①由两个硬质相组成硬/硬复合结构, 如 $\text{Me}_1\text{N}/\text{a}-\text{Me}_2\text{N}$ 等;②由硬质相和软质相组成硬/软复合结构, 如 nc- $\text{Me}_1\text{N}/\text{Me}_3$ 等。其中, Me_1 代表 Ti、Zr、W、Ta、Cr、Mo、Al 等, 是构成硬质氮化物的元素, Me_2 代

表 Si、B 等, Me_3 代表 Cu、Ni、Ag、Au、Y 等。

研究表明,通过改变材料的晶体结构、改变不同相之间的相互比例、尤其是减小晶粒尺寸,能够使硬/硬、硬/软复合薄膜获得非常高的硬度。对于 $\text{Me}_1\text{-Me}_2\text{-N}$ 薄膜体系, Me_1 和 Me_2 原子都可以形成氮化物, Me_2 原子能够溶解在 Me_1 原子中,形成 $\text{Me}_1(\text{Me}_2)$ 固溶体, Me_{2s} 为 Me_2 在 Me_1 中的最大溶解量,因此 $\text{Me}_1\text{-Me}_2\text{-N}$ 薄膜体系可能有 2 种相存在:①当 $\text{Me}_2 < \text{Me}_{2s}$ 时,只存在 $\text{Me}_1(\text{Me}_2)\text{N}$ 氮化物固溶体;②当 $\text{Me}_2 > \text{Me}_{2s}$ 时,则既存在 $\text{Me}_1(\text{Me}_2)\text{N}$ 氮化物固溶体又存在 Me_2N 。类似的,对于 $\text{Me}_1\text{-Me}_3\text{-N}$ 薄膜体系, Me_3 原子无法形成氮化物,也可能出现 2 种情况:①当 $\text{Me}_3 < \text{Me}_{3s}$ 时,只存在 $\text{Me}_1(\text{Me}_3)\text{N}$ 氮化物固溶体;②当 $\text{Me}_3 > \text{Me}_{3s}$ 时,则既存在 $\text{Me}_1(\text{Me}_2)\text{N}$ 氮化物固溶体又存在 Me_3 。这表明,随着薄膜中 Me_2 和 Me_3 原子含量的变化,薄膜可能为单相的氮化物固溶体薄膜或两相的复合薄膜。这种通过生成固溶体而提高薄膜硬度的方法称为固溶体硬化。当利用非金属原子(Si、C 等)替代金属原子 Me_2 时,也会获得类似的结果^[49-53]。

近年来,新型的纳米复合薄膜技术得到快速发展。这些薄膜不仅具有高硬度,还表现出其特有的性能,比如在高温情况下(1 000 ℃)的高硬度,热稳定性和抗氧化性、低摩擦因数,良好的摩擦磨损性能以及较好的韧性和抗断裂能力。后文中将对纳米复合薄膜的这些特性逐次介绍。下面

首先介绍纳米复合薄膜的热稳定性。许多实际应用要求薄膜的服役温度高于 1 000 ℃,这使得纳米复合薄膜的热稳定性成为研究热点。

1 纳米复合薄膜的热稳定性

纳米复合薄膜的特殊性能是由其纳米结构决定的,然而纳米结构是亚稳态。当薄膜的服役温度 T 低于其纳米结构热稳定温度 $T_{\text{nc stab}}$ 时,薄膜不发生变化。当 $T > T_{\text{nc stab}}$ 时,薄膜中的晶粒开始长大,使得纳米晶薄膜向普通薄膜转变,晶粒的长大最终导致薄膜中纳米结构的破坏,并形成新的晶相结构,改变薄膜的性能。结构变化是纳米复合薄膜功能失效的原因。因此,通常利用薄膜正常服役对应的最高温度来表征薄膜的热稳定性。也就是说热稳定性在许多应用领域中是一个至关重要的参数。

这一点可以由 X 射线衍射来研究非晶 a-(Si-Zr-O)薄膜的热稳定性的变化看得很清楚,如图 4 所示。通过磁控溅射方法制备了非晶 $\text{Si}_{35}\text{Zr}_{5}\text{O}_{64}$ 薄膜,薄膜中 Zr 的原子数分数约为 3%,薄膜厚度为 7 000 nm,制备过程中衬底温度 $T_s = 500$ ℃,衬底偏压 U_s 等于浮动电势 U_{fl} 。制得的薄膜分别进行退火,升温速率 10 ℃/min,当温度达到预定退火温度后,立即冷却至室温,冷却速度为 30 ℃/min。当退火温度 $T_{\text{a max}}$ 低于 1 300 ℃时,选用的薄膜衬底为 Si(100)。当 $T_{\text{a max}}$ 高于 1 300 ℃时,则选用蓝宝石作为薄膜衬底^[59]。

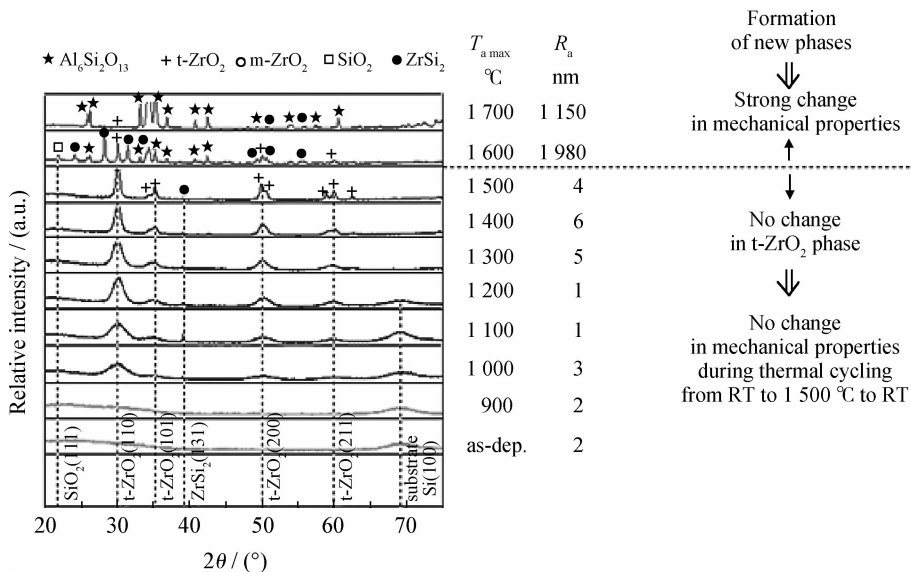


图 4 温度 $T_{\text{a max}}$ 对 $\text{Si}_{31}\text{Zr}_5\text{O}_{64}$ 薄膜的 X 射线衍射结构和表面粗糙度(R_a)的影响^[59]

Fig. 4 Evolution of X-ray diffraction structure and surface roughness R_a of $\text{Si}_{31}\text{Zr}_5\text{O}_{64}$ coating with different $T_{\text{a max}}$ ^[59]

由图4可以得出如下结果:①当温度高于900℃时,非晶 $\text{Si}_{35}\text{Zr}_5\text{O}_{64}$ 薄膜中开始形成纳米晶,开始形成 ZrO_2 晶体;②温度约为1000℃时,开始形成 ZrO_2 晶体,并出现 $t\text{-ZrO}_2$ 微晶;③退火后的 $a\text{-Si}_{35}\text{Zr}_5\text{O}_{64}$ 薄膜呈现出较小粗糙度,从图谱中看出, $t\text{-ZrO}_2$ 相与 $a\text{-SiO}_2$ 相的X射线衍射峰重叠,这说明 $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒嵌入 $a\text{-SiO}_2$ 衬底中;④随着退火温度 $T_{a\max}$ 升高, $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒的X射线衍射峰的增强、宽度变窄,这说明 ZrO_2 晶粒在长大;⑤ $t\text{-ZrO}_2$ 相的热稳定性较好,在温度小于1500℃范围内,未发生向 $m\text{-ZrO}_2$ 的转变;⑥当退火温度高于1500℃时,由于图层中的 SiO_2 相与 Al_2O_3 衬底发生强烈反应,且有新的相生成, $t\text{-ZrO}_2$ 相的衍射峰不再增强;⑦高温条件下($T_{a\max} > 1500^\circ\text{C}$),薄膜中会形成 $t\text{-ZrO}_{2+m}\text{-ZrO}_2 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{SiO}_2$ 的多相结构,并导致薄膜的粗糙度 R_a 急剧增大。文中“ $t\text{-}$ ”代表四方相,“ $m\text{-}$ ”代表单斜相, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 为莫来石相。

$\text{Si}_{31}\text{Zr}_5\text{O}_{64}$ 薄膜也具有很好的热交变稳定性,从室温至1400℃再回到室温。试验时薄膜在 $T_a > 1000^\circ\text{C}$ 条件下保温4h,其显微硬度 H 和等效弹性模量 $E^* = E/(1-\nu^2)$ 都发生变化。主要原因是膜中的 $t\text{-ZrO}_2$ 具有非常优异的热稳定性^[59]。上述结果非常重要,要保证硬质保护薄膜的力学性能不受热交变影响,就要使薄膜中产生稳定的相。这个结论在通常情况下都适用。

2 非晶薄膜的抗氧化性能

目前大多数硬膜的热稳定温度都低于1000℃,这严重限制了硬膜在许多重要领域的应用,如:高速切削的刀具^[60]、发电机及航空发动机中的涡轮叶片、极端工况条件下(约2000℃)飞机、火箭等设备上的特殊零部件(机翼前缘、鼻尖等)^[61]。实现硬膜技术在这些领域的应用,能减少有毒化学气体,具有经济、节能环保的重要意义。

基于此,亟需研制新型硬质保护薄膜,使得薄膜的热稳定温度高于1000℃,同时能够保护基体,提升在大气环境中的抗氧化性能。如图5(a)所示,晶体薄膜中由于晶界的存在,使得空气能够与基体接触,导致基体被氧化。图5(b)中,非晶薄膜中没有晶粒,不存在晶界,避免了空气与基体的接触,具有良好的抗氧化作用。综上可知,非晶

薄膜同时具备良好的热稳定性和抗氧化能力,可作为一种新型硬质保护薄膜。

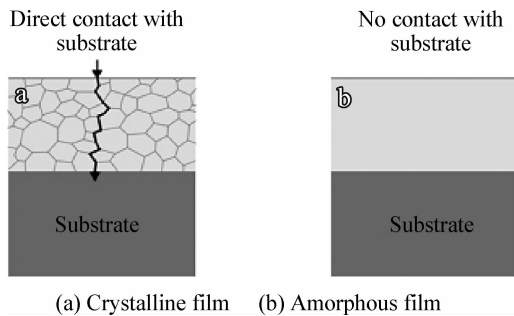


图5 非晶纳米复合薄膜对机体抗氧化性能提升的作用机理示意图^[62]

Fig. 5 Principle of the protection of the substrate against oxidation by the amorphous nanocomposite coating^[62]

2.1 非晶氮基复合薄膜

研究表明有2类无氧的氮基非晶纳米复合薄膜的热稳定温度高于1000℃:① $a\text{-(Si}_3\text{N}_4)$ 相的体积分数超过50%的 $a\text{-(Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x)$ 复合薄膜($\text{Me} = \text{Ta, Zr, Ti, Al, Mo, W}$ 等)^[62-63];②以共价键结合的 $a\text{-(Si-B-C-N)}$ 薄膜^[63-64]。

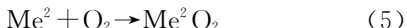
这两类非晶薄膜利用非平衡磁控溅射、化学反应方法制备,硬度在20~40 GPa之间^[62-64]。其热稳定性通常由非晶材料的结晶性能决定,非晶材料的结晶温度 T_{cr} 通常与以下3个因素有关:①薄膜中各相的热稳定性,如 MeN_x 和 SiN_y 的热稳定性决定了 $a\text{-(Si-Me-N)}$ 薄膜的结晶温度 T_{cr} ;②退火时的气氛环境;③衬底的热稳定性(防止衬底与薄膜间发生反应)。只有衬底的热稳定性较好或在衬底表面制备过渡层,才能避免非晶薄膜结晶过程中衬底元素的扩散作用。

非晶 $a\text{-(Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x)$ 复合薄膜在高温条件下会被氧化。氧化首先发生在与热空气或其它氧化气体接触的薄膜表面。硬质非晶 $a\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x$ 复合薄膜由2相组成:① MeN_x 形式的金属氮化物相;② Si_3N_4 相。 x 从金属氮化物中的氮原子的增加,可以由 $x < 1$ 增加到 $x > 1$ 。 Si_3N_4 比 MeN_x 更稳定,当薄膜温度达到 MeN_x 的分解温度 $T_{dec\text{MeN}_x}$ 时, MeN_x 会发生分解反应,简单起见,假设 $x=1$,则分解反应如式(4)。



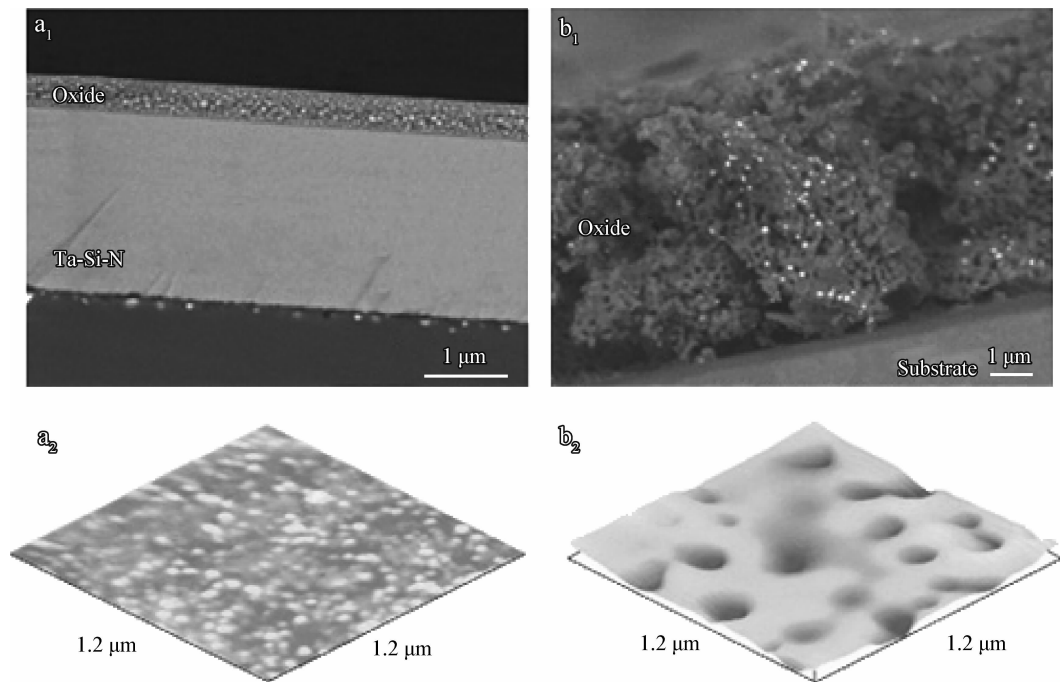
式中, $\text{Me} = \text{Me}^1 + \text{Me}^2$, Me^2 为 MeN 部分分

解时产生的自由原子, $N = N^1 + N_g$, 下标 g 代表气体相。 MeN_x 的分解温度与化学计量数 x 密切相关, $MeN_{x>1}$ 的分解温度要高于 $MeN_{x<1}$ [28]。当薄膜温度达到 $T_{dec\ MeN_x}$ 时, MeN_x 开始分解, 薄膜中会有氮气释放, 产生的 Me^2 原子很容易与空气中的氧气发生如式(5)所示的氧化反应。



薄膜中生成了金属氧化物 Me^2O_2 , 一些金属会形成固体氧化物, 如 ZrO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_3 等。另一些金属会生成挥发性氧化物, 如 WO_x 和 MoO_x 等。挥发性金属氧化物会在 $a-Si_3N_4/MeN_x$ 复合

薄膜的加热过程中挥发, 会使薄膜产生气孔, 导致表面粗糙度增大。图 6 展示了这两种薄膜的区别。加热退火生成的金属氧化物 MeO_x 对 $Si-Me-N$ 复合薄膜的表面形貌会产生重要影响。生成固体氧化物的薄膜表面比较光滑。相反的, 生成挥发性氧化物的 $Si-Me-N$ 复合薄膜由于孔和通道的形成, 表面较粗糙。当薄膜温度超过挥发性氧化物的生成温度时, 就会有气体氧化物的生成, 并导致薄膜中形成孔或通道。关于氧化作用对 $a-(Si-Me-N)$ 薄膜表面形貌的影响, 可进一步参考文献[28, 62-63]。



(a₁) $Si-Ta-N$, cross-section (a₂) $Si-Ta-N$, surface (b₁) $Si-W-N$, cross-section (b₂) $Si-W-N$, surface

图 6 复合薄膜 $a-(Si_3N_4/TaN_{x>1})$ 与 $a-(Si_3N_4/WN_{x>1})$ 退火后的截面与表面形貌 [28,63]

Fig. 6 SEM images of cross-section and surface morphology of the $a-(Si_3N_4/TaN_{x>1})$ and $a-(Si_3N_4/WN_{x>1})$ composite coatings [28,63]

图 7 中总结了无氧氮化物薄膜抗氧化性能的研究结果。抗氧化性能通过薄膜在退火过程中发生剧烈增重时对应的温度 Δm 来表征。当薄膜温度达到退火温度 T_a 时, 薄膜增重由 $\Delta m \approx 0$ 快速增加至 Δm , 此时的 T_a 即为表征薄膜抗氧化性的最大温度 T_{max} 。 T_{max} 的值越大, 对应薄膜的抗氧化性能越好。

图 7 说明薄膜结构决定了其抗氧化性能。晶态薄膜的抗氧化温度通常低于 $1\ 000\ ^\circ C$, 低于非晶薄膜的抗氧化温度。图 5 显示, 这主要因为晶态薄膜为晶粒结构, 晶体薄膜中由于晶界的存在,

使得空气能够与基体接触, 如果晶粒间产生玻璃相, 图层的抗氧化性会有小幅提升。相反, 非晶薄膜的抗氧化性能通常都高于 $1\ 000\ ^\circ C$, 非晶薄膜的抗氧化性能随着其热稳定性的增强而增强, 这表明结晶温度 T_{cr} 越高的非晶薄膜, 其抗氧化性能也越好。然而当薄膜温度高于衬底的反应温度时 ($T > T_{diff\ sub.\ elements}$), 会产生衬底元素向薄膜渗透的现象, 这会导致薄膜结晶温度 T_{cr} 降低。通过控制薄膜的工作温度, 使其低于基体的反应温度, 或在薄膜和衬底间制备过渡层, 能有效避免衬底元素的扩散现象。

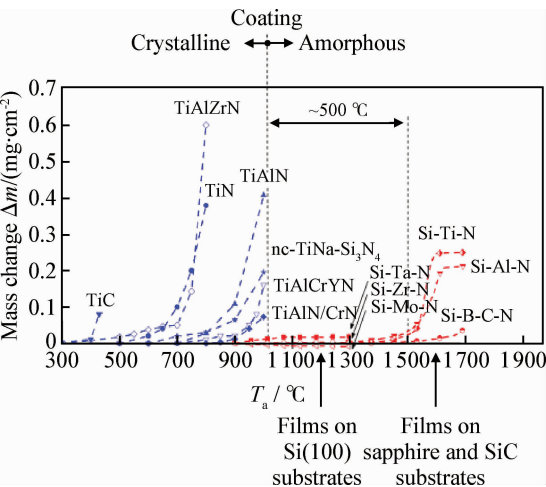


图 7 质量增量 Δm 与退火温度 T_a 的关系曲线^[28,62-64]

Fig. 7 Mass increase Δm as a function of annealing temperature T_a ^[28,62-64]

2.2 非晶氧基复合薄膜

由于薄膜中各相都已完全氧化,对于化学计量数为整的氧基复合薄膜,如富铝红柱石 $Al_6Si_2O_3(3 Al_2O \cdot 2SiO_2)$ 薄膜,将其置于氧气中也不发生被氧化的情况,因此这种薄膜在退火过程中质量不增加,始终保持非晶结构。相反的,对于化学计量数非整的氧基薄膜,退火过程中薄膜质量会增加,还会影响薄膜的性能。然而当非晶薄膜开始结晶时,化学计量数为整的氧基薄膜的性能也会变化。因此有必要掌握氧基复合薄膜性能稳定所对应的温度范围。

退火过程中,薄膜非晶结构首先向纳米晶结构逐渐转变,随着退火温度升高,继续向普通薄膜转变。由图 4 所示,非晶 a-(Si-Zr-O)薄膜随温度的增加而演变,该膜具有纳米 t-ZrO₂ 晶粒嵌入在非晶 SiO₂ 基体中的结构。如图 8 所示,仅当 nc-(t-ZrO₂)晶粒相互隔开、均匀嵌入非晶的 a-Al₂O₃ 基体中时,薄膜才能够对基体起到很好的保护作用。这是因为当纳米晶粒(NG)分散(D)到非晶(AM)薄膜中时,会形成纳米晶/非晶(NGD/AM)复合薄膜。纳米复合薄膜通常用 2 个参数来表征:①纳米晶粒间的间距 $W \gg (1 \sim 2)ML$ (ML 代表单层厚度);②当纳米晶粒的含量超过阈值时,薄膜的 X 射线衍射图谱上会出现很宽的非晶峰值,并叠加有纳米晶峰。纳米晶的成分及其含量都会影响纳米复合薄膜的结构和相组成,进而影响纳米晶/非晶薄膜的性能。

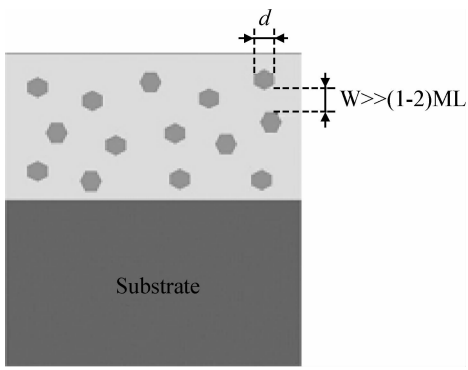


图 8 纳米晶/非晶结构示意图^[33-34]

Fig. 8 Schematic illustration of DNG/AM nan^o composite coating^[33-34]

将纳米晶粒相互分隔,是防止衬底氧化的必要条件。为防止薄膜元素与衬底发生反应,还需要根据薄膜的工作温度选择合适的衬底,或在衬底与薄膜间制备过渡层。图 9 所示为衬底与薄膜元素反应,导致了氧化增重现象。该试验中,分别在 Si(100)和烧结 Al₂O₃ 衬底上制备 500 nm 厚的 Cu 膜,退火过程中,随着温度升高,会发生如下 3 个反应:

- (1) 退火温度 $T_a < 1\ 040\ ^\circ C$ 时,发生 $Cu + O \rightarrow CuO$ 反应,主要氧化薄膜中的 Cu。
- (2) 退火温度 $T_a = 1\ 040\ ^\circ C$ 时,发生 $CuO \rightarrow Cu_2O + O_g$ 反应,CuO 膜发生分解,产生自由的氧原子。
- (3) 自由氧原子与衬底发生的反应:①当 $T > 1\ 040\ ^\circ C$ 时, $\Delta m < 0$, O_g 与 Al₂O₃ 衬底不发生反应;薄膜中直接生成 O_g 气体,导致质量减小;②当 $T > 1\ 040\ ^\circ C$ 时, $\Delta m > 0$, O_g 与 Si(100)衬底发生剧烈反应: $Si + O \rightarrow SiO_2$,导致薄膜增重。

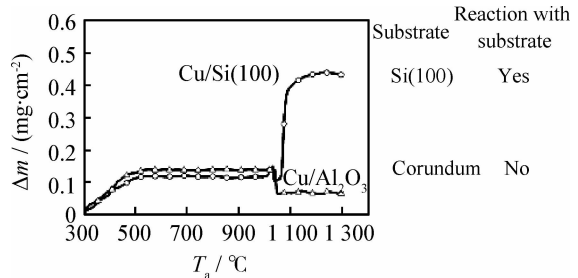


图 9 1 040 °C 时 CuO 薄膜分解导致 Si(100)衬底的氧化^[65]

Fig. 9 Oxidation of the Si(100) substrate by oxygen evolved from the CuO oxide coating during its decomposition at 1 040 °C^[65]

如图 9 所示,试验结果与分析十分吻合。试验结果表明, $T=1\ 040\ ^\circ\text{C}$ 时 CuO 膜中 CuO 发生的分解反应,会产生自由的氧原子,并与 Si 衬底发生反应,降低对衬底的保护能力。由于薄膜结构变化,会导致薄膜开裂,外界的空气会通过裂纹与基体发生反应,这也会降低薄膜的抗氧化性能。溅射制备的 $\text{Al}_{31}\text{Ti}_7\text{O}_{62}$ 薄膜是由 nc-($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)和 a-(Al-Ti-O)组成的,退火过程中 nc-($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)/a-(Al-Ti-O)会转变为金红石 $\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合结构^[66]。这种结构转变会导致 $\text{Al}_{31}\text{Ti}_7\text{O}_{62}$ 薄膜开裂,导致气体与衬底表面接触。如图 10 所示,当衬底为 Si 时,衬底会被氧化并增重,而当衬底为 Al_2O_3 时,由于衬底已被完全氧化,衬底无增重。试验说明,高温条件下要选择适当材料作为衬底,防止衬底被氧化。

图 9 和图 10 所示的试验中,采用塞塔拉姆 TAG 2400 热重分析仪测量薄膜的增重。通过加热气流使样品达到预定的退火温度 T_a ,当薄膜温度达到 T_a 时,立即对薄膜进行冷却,升温速率和冷却速率分别为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $30\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

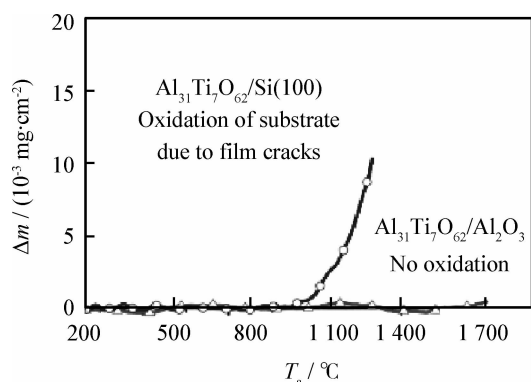


图 10 Si(100)与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底表面 $\text{Al}_{31}\text{Ti}_7\text{O}_{64}$ 薄膜的氧化增重与退火温度的关系曲线^[66]

Fig. 10 Oxidation of $\text{Al}_{31}\text{Ti}_7\text{O}_{64}$ composite coating sputtered on Si(100) and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate as a function of maximum annealing temperature T_a ^[66]

综上所述,DNG/AM 纳米复合薄膜能够防止衬底与空气直接接触,高温条件下,薄膜中会发生非晶向纳米晶的转变,薄膜仍然对衬底起到良好的抗氧化保护作用。与此同时,要防止薄膜的结构发生变化,避免薄膜与衬底间发生反应。

3 纳米晶粒嵌入非晶基体中的复合薄膜

纳米晶粒嵌入非晶基质中构成的纳米复合薄

膜,称为纳米晶/非晶(DNG/AM)纳米复合薄膜,结构如图 8 所示,其定义见 2.2 节。这种纳米复合结构有 2 种制备方法:①薄膜制备过程中对 2 种元素进行共溅,使纳米晶粒(第一相)分散在非晶基质(第二相)中;②通过后处理,使非晶基质中产生纳米晶。为制得合适的纳米晶结构,需要选择合适的制备元素及合适的制备条件,尤其是衬底的温度 T_s 和所需能量 E ,包括离子和冷凝金属原子轰击的能量。不同的化合物(TiN_x 、 ZrO_2 、 TiC 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 Si-B-C-N)的结晶温度 T_{cr} 与所需能量 E 不同。比如 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 的结晶温度 T_{cr} 较高,因此在薄膜制备时,衬底温度 $T_s > 800\ ^\circ\text{C}$;而对于易结晶的 TiN_x 、 TiC 、 ZrN_x ,制备时衬底温度 $T_s < 500\ ^\circ\text{C}$ 。研究表明,通过向非晶薄膜中掺杂适当元素,能够改变其结晶温度。如向非晶 HfO_2 薄膜中掺杂 Zr 元素,能提升结晶速率,能提升结晶速率的元素称为结晶促进剂。相反的,Al 元素掺杂,会减缓 HfO_2 薄膜结晶速率,起减缓作用元素被称为结晶抑制剂^[67]。纳米晶粒的形成是制备 DNG/AM 纳米复合薄膜的关键步骤,控制掺杂元素及其含量,不仅影响薄膜性能,对薄膜的生长制备及稳定性也产生重要影响。如 Y 能提升 ZrO_2 薄膜的稳定性^[68-70],Ge 元素能提升含氧 Zr-Ge-N 薄膜中的四方 t- ZrO_2 相的稳定性^[71]。

纳米晶/非晶复合薄膜在研究和工业领域都引起了广泛关注。纳米晶/非晶复合薄膜具有非常显著的优点,少量元素掺杂($\leq 5\%$),就能大幅度提升薄膜的性能,甚至赋予薄膜一些特殊性能。因而有必要研究不同纳米复合薄膜(金属氮化物、氧化物、碳化物、硼化物)性能提升的作用机理。DNG/AM 复合薄膜的性能不仅与纳米晶粒的尺寸和间距有关,还取决于薄膜的结构、相组成以及纳米晶的成分和纳米晶之间的相互作用。

控制薄膜的组成元素与含量,是优化 DNG/AM 复合薄膜物理性能与功能的有效方法。具有低摩擦因数 μ 与低磨损率 k 的 nc-MeC/a-C 薄膜就是 DNG/AM 复合薄膜优化的一个实例,其中 $\text{Me}=\text{Ti}$ 、 Zr 、 W 、 Mo 等。 μ 与 k 的值可以通过非晶 a-C 基质中 Me 原子的含量来控制。对于 MeC/a-C 薄膜,随着 C 原子含量的增大,薄膜逐渐由粗晶转变为纳米晶,进而转变为非晶。当 MeC/a-C 薄膜的结构处在纳米晶和非晶转变区

时,薄膜表现出良好的摩擦学性能。实际中,很难分辨薄膜结构的微小变化对摩擦因数 μ 和磨损率 k 的影响,无法建立结构变化与 μ 和 k 的关系,很难对 μ 和 k 进行直接优化。然而 nc-MeC/a-C 薄膜的结构变化与薄膜的力学性能(硬度 H 、相

对弹性模量 E^* 以及弹性恢复系数 W_e 等)有直观的联系,而薄膜的力学性能可以与 μ 和 k 建立联系,通过考察薄膜的力学参数可实现对薄膜摩擦学性能进行优化。图 11 和图 12 展示了 nc-TiC/a-C 薄膜的摩擦学参数与力学参数间的关系。

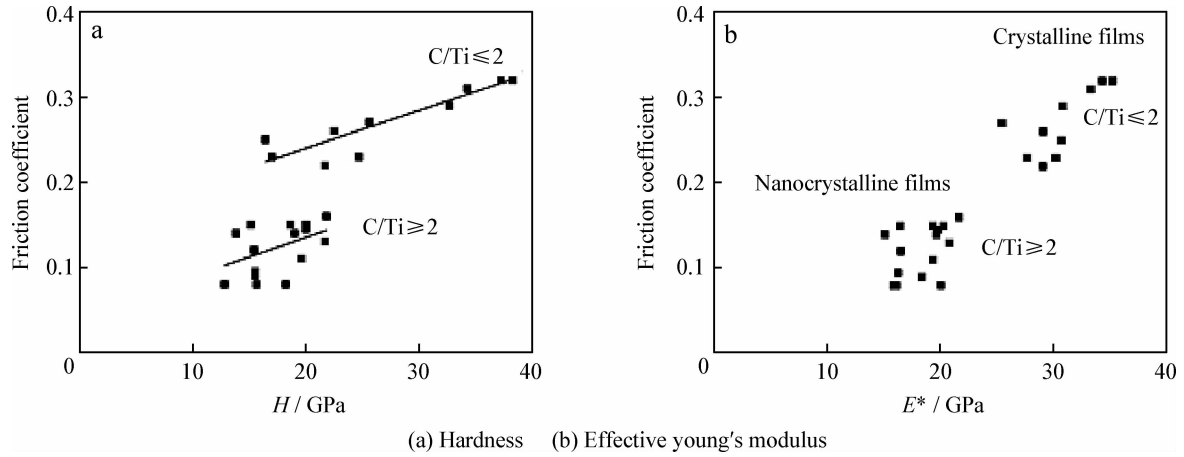


图 11 不同 C/Ti 比条件下 Ti-C 薄膜的摩擦因数与硬度和等效杨氏模量的关系^[72]

Fig. 11 Coefficient of friction as a function of hardness and effective Young's modulus at different C/Ti ratio^[72]

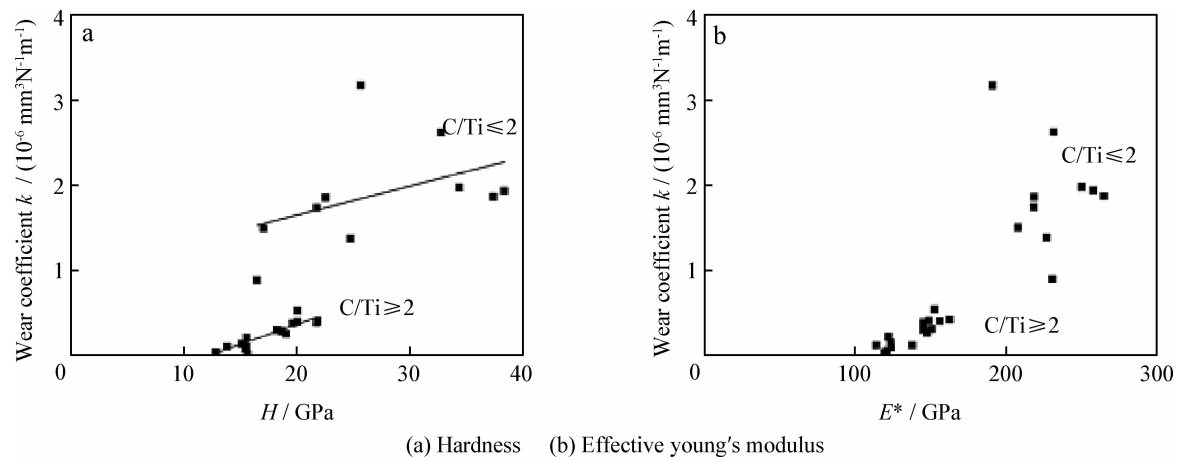


图 12 不同 C/Ti 比条件下 Ti-C 薄膜的磨损率与硬度和等效杨氏模量的关系^[72]

Fig. 12 Wear k as a function of hardness and effective Young's modulus at different C/Ti ratio^[72]

图 11 说明 2 个重要的结论:①相同硬度条件下,TiC/a-C 薄膜可能会有两个不同的摩擦因数,这说明低摩擦因数条件下,硬度 H 与摩擦因数 μ 难以建立明确关系。②摩擦因数 μ 与等效弹性模量 E^* 为线性关系。图 12 中的结果表明,TiC/a-C 薄膜磨损率 k 和等效弹性模量 E^* 为线性关系,与硬度的关系不明确。

非晶 TiC/a-C 薄膜的摩擦因数和磨损率越小,对应的硬度与弹性模量的比值较高($H/E^* > 0.1$),且具有较高的弹性恢复能力($W_e >$

70%)^[72]。这说明薄膜的弹性对其摩擦磨损性能有重要影响,薄膜的弹性增大,能有效降低其摩擦因数与磨损率^[73-74]。试验表明,对于 a-(Ti,C,N)、Mo-C 及 Mo-O-N 薄膜,提升薄膜弹性也能降低摩擦因数与磨损率^[75-76]。然而需要注意,同时具有高硬度($H \approx 16 \sim 20$ GPa)、高弹性($W_e \geq 70\%$)并满足 $H/E^* > 1$ 的薄膜是很难制备的,需要探究合适的工艺。

上述结果表明,薄膜中的摩擦相对薄膜的摩擦学性能的影响非常大,薄膜的力学参数(H 、

E^* 、 W_e) 也能有效降低薄膜的摩擦因数与磨损率。通过提升薄膜硬度与相对弹性模量的比值 ($H/E^* > 1$), 使薄膜具有较高的弹性恢复系数 ($W_e \geq 70\%$), 是增强硬质薄膜韧性的的重要手段。

4 高韧性硬质纳米复合薄膜

高韧性硬质纳米复合薄膜同时具有较高的硬度和韧性。薄膜还具有较好的弹性, 塑性变形非常小, 具有较好的弹性恢复能力和抗断裂能力。

Hooke 定律 ($\sigma = E\epsilon$) 为高硬度、高韧性、高弹性薄膜的制备依据, 式中 σ 为应力 (载荷), ϵ 为应变 (变形)。应力 σ 一定时, 要增大变形 ϵ , 就必须降低弹性模量 E 。然而要制备弹性模量小的薄膜却十分困难。

图 13 所示为脆性、韧性以及弹性薄膜的应力 (σ) 应变 (ϵ) 关系曲线。超硬材料通常都非常脆, 几乎不产生塑性变形, 断裂时的应变也很小。高硬度韧性材料既能产生弹性变形, 也能产生塑性变形。这类材料具有较好的韧性, 能够承受较大应变 ($\epsilon_1 < \epsilon < \sigma_{\max}$) 且不发生断裂。当韧性材料在高应力 $\sigma_{\max}$ 作用下产生最大应变 $\epsilon_{\max}$ 时, 其硬度也相应的增大。相反的, 全弹性硬质薄膜的硬度要低于高硬度韧性材料, 图 13 中 OA 段中, 弹性材料不发生塑性变形, 具有较高的弹性恢复系数 W_e 。高硬度韧性薄膜与弹性薄膜的硬度一般在 15~25 GPa 之间, 能够满足大部分应用条件, 且具有较好的抗断裂性能, 具有广泛的应用前景, 代表了未来高性能硬质纳米复合薄膜的发展方向。

如图 14 所示, 通过向薄膜的基材中掺杂适当元素, 能够制备出高韧性硬质纳米复合薄膜, 使得纳米复合薄膜的弹性模量 E^* 较小, 使得 $H/E^* > 0.1$, 且具有较高的弹性恢复系数 W_e 。

图 14 绘制了 5 条硬度-模量曲线 ($H = f(E^*)$), 这 5 条曲线分别对应 Ti-N、Ti-Al-N、Zr-N、Zr-Cu-N、Al-Cu-N 这 5 种由磁控溅射制备的氮化物薄膜^[77-78]。图 14 还绘制了一条 $H/E^* = 0.1$ 的曲线, 该曲线将 $H-E^*$ 平面区域分为 $H/E^* > 0.1$ 区域和 $H/E^* < 0.1$ 区域, 薄膜对应的试验数据分布在相应直线的附近。从图中可以得出如下结论: ①相同硬度条件下, 成分不同的薄膜, 其等效弹性模量 E^* 的大小不同; ② Me_1-Me_2-N 薄膜的等效弹性模量不仅取决于掺杂元素 Me_2 的影响, 也受 Me_1 元素的影响; ③氮化物薄膜的 H/E^*

值不总大于 1; ④选择合适的元素 Me_1 和 Me_2 , 才能使薄膜的 $H/E^* > 0.1$ 。上述结果对于制备 $H/E^* > 1$ 的薄膜具有重要指导作用, 这意味这通过控制元素组成与含量, 可以制备出具有优异性能的硬质薄膜。 $H/E^* > 0.1$ 的薄膜具有较高的抗塑性变形能力, 可以使所受载荷散布在较大面积上, 进而防止薄膜开裂。这种具有较好的弹性与抗断裂性能的硬质薄膜, 将成为新一代的硬质薄膜。

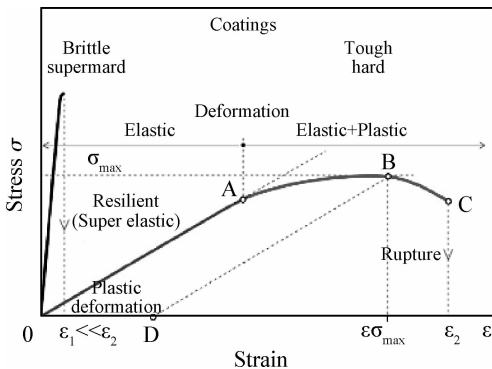


图 13 硬质脆性、韧性与弹性薄膜的应力应变关系
Fig. 13 Schematic illustration of stress σ vs strain ϵ curves of superhard (brittle), hard (tough) and hard (resilient) coatings

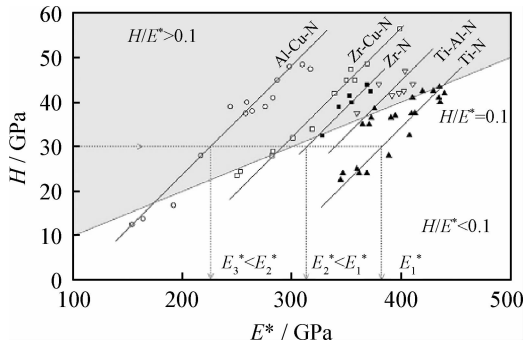


图 14 元素掺杂对二元氮化物薄膜硬度和等效弹性模量的影响^[77-78]
Fig. 14 Control of the effective Young's modulus of the binary nitride coatings with the same hardness by the addition of selected elements^[77-78]

$H/E^* > 0.1$ 的薄膜制备难度较大, 主要因为薄膜硬度 H 与等效杨氏模量 E^* 具有一定相关性。薄膜硬度 H 与等效杨氏模量 E^* 的受制备参数的影响, 取决于薄膜的元素组成、结构、相结构及微结构等参数。如薄膜生长吸收的能量是由轰击粒子和冷凝原子传递的。然而目前为止, 还没

指导 $H/E^* > 0.1$ 的薄膜制备的统一规律。

5 抗断裂硬质薄膜

具有抗断裂性能的硬质薄膜是研究的新方向。目前关于具有高韧性、可以防止在外力作用下断裂的薄膜研究还较少,许多基本问题有待解决。如什么是获得最高抗断裂性能的最优结构?薄膜的厚度、成份、相结构对抗断裂性能有什么影响?高弹性回复系数 W_e 、低弹性模量 E^* 、以及 $H/E^* > 0.1$ 能否成为提升抗划伤性能的充分条件?因此,有必要系统开展关于高韧性硬质薄膜关键参数的研究,寻找提升抗断裂性能的方法。

关于 Zr-Al-O^[79]、Al-Cu-O^[80]、Al-O-N^[81] 这3种硬质复合薄膜的研究表明,硬度/模量比和弹性恢复系数较高 ($H/E^* > 1$, $W_e > 60\%$) 的硬质薄膜具有较好的抗断裂性能。

5.1 抗断裂 Zr-Al-O 硬质薄膜

采用双靶磁控溅射方法制备 Zr-Al-O 硬质薄膜,靶材为盘状 Al 靶加上不同内径的环状 Zr 靶构成的复合靶,溅射气体为 Ar+O₂,工艺优化后制得 $H/E^* > 0.1$, $W_e > 60\%$ 的 Zr-Al-O 硬质薄膜。图 15 为 Zr-Al-O 硬质薄膜 ($Zr/Al > 1$) 中硬度 H 、相对杨氏模量 E^* 、弹性恢复系数 W_e 、 H/E^* 随氧气偏压 P_{O_2} 的变化曲线。 $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $I_{da} = 2\text{ A}$ 、 $U_s = U_f$ 、 $d_{s-t} = 80\text{ mm}$ 、 $p_T = p_{Ar} + p_{O_2} = 1\text{ Pa}$, MM、TM、OM 分别代表溅射反应的金属、过渡和氧化模式。图 15 中曲线说明,通过氧气偏压 P_{O_2} 能够有效控制 Zr-Al-O 硬质薄膜的 H 、 E^* 、 W_e ; 当氧气偏压 $P_{O_2} \geq 0.15\text{ Pa}$ 时, Zr-Al-O 硬质薄膜的硬度 $H \approx 17\text{ GPa}$ 、 $H/E^* > 0.1$ 、 $W_e > 70\%$ 。 $H/E^* > 0.1$ 的高弹性 Zr-Al-O 硬质薄膜表现出较好韧性。

薄膜的韧性可利用其裂痕来评价。通常采用弯曲试验测试薄膜的抗断裂性能,弯曲试验能够很好的模仿薄膜变形的实际情况。弯曲试验的原理如图 16 所示,在金属带表面制备薄膜,当金属带受移动圆柱 (Φ_{mc}) 挤压、绕固定圆柱 (Φ_{fc}) 弯折角度 α_c 时,薄膜上出现裂纹。裂纹产生对应的弯折角 α_c 越大,薄膜的抗断裂性能越好。试验中采用的弯曲装置为本实验室自制,固定圆柱的直径 $\Phi = 25\text{ mm}$,金属 Mo 带尺寸为 $80\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$,薄膜为 Zr-Al-O 硬质薄膜。

为研究薄膜抗断裂性能与 H/E^* 及弹性恢复

系数 W_e 的关系,在 Mo 带上分别制备了厚度约为 $3\ 000\text{ nm}$ 的 2 种 Zr-Al-O 薄膜:薄膜 A 的 $H/E^* < 0.1$, $W_e = 44\%$,薄膜 B 的 $H/E^* > 0.1$, $W_e = 75\%$ 。Mo 带绕 $\Phi = 25\text{ mm}$ 的固定圆柱进行弯曲试验,结果如图 17 所示。当弯曲角 $\alpha_c = 30^\circ$ 时,薄膜 A 上开始出现垂直于弯曲方向的裂纹。薄膜 B 的抗断裂性能非常好,当弯曲角 $\alpha_c = 180^\circ$ 时,薄膜 B 上仍未出现裂纹。薄膜 B 的抗划痕性能优于薄膜 A,主要是因为薄膜 B 具有较好的韧性 ($H/E^* > 0.1$) 和弹性,而薄膜 A 的脆性高、弹性差。当载荷作用于薄膜 B 时,应力作用面积较大,这也是薄膜 B 抗断裂性能较好的原因之一。

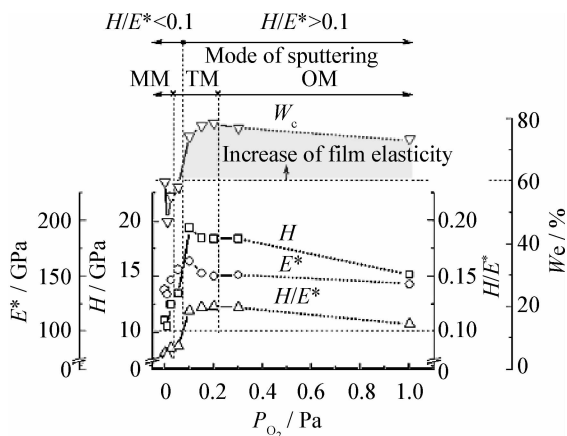


图 15 Zr-Al-O 薄膜的力学参数随氧气偏压的变化^[79]

Fig. 15 Evolution of the mechanical parameters of the Zr-Al-O coating with increasing partial pressure of oxygen P_{O_2} ^[79]

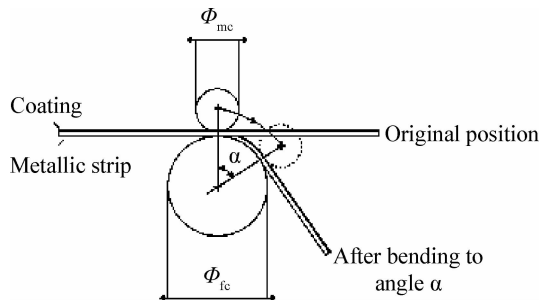
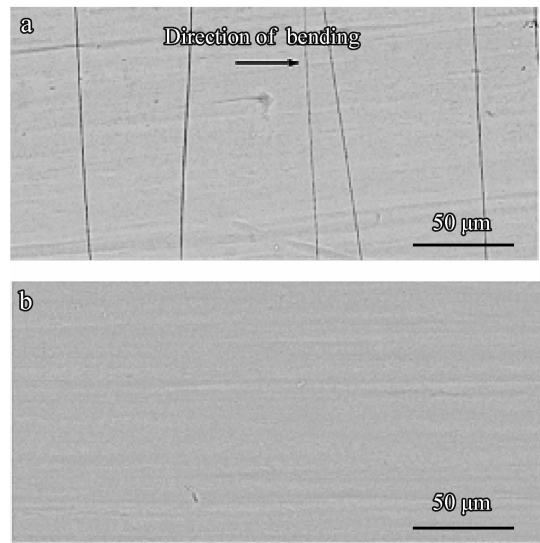


图 16 金属带上薄膜断裂性能的弯曲测试示意图^[79]

Fig. 16 Schematic illustration of bending test used to induce cracks in the coating deposited on a metallic strip^[79]

综上所述,当薄膜的弹性变形系数和硬度/模量比较大时 ($W_e > 60\%$, $H/E^* > 0.1$),薄膜具有较好的抗断裂能力。该结果对薄膜在柔性电子、微纳机械等领域的应用具有重要指导意义。



(a) A: nc-(γ - Al_2O_3)/a- Al_2O_3 (b) B: nc-(γ - $\text{Al}(\text{Cu})\text{O}_2$)/a- Al_2O_3

图 17 薄膜 A 与薄膜 B 的抗断裂性能比较^[80]
Fig. 17 SEM images of the surface morphology of A and B coatings after bending^[80]

5.2 抗断裂 Al-Cu-O 硬质薄膜

研究表明, $H/E^* \geq 0.1$ 的高弹性 Al-Cu-O

纳米复合薄膜具有良好抗断裂性能^[80]。利用对靶磁控溅射方法在 Si(100)衬底上制备 Al-Cu-O 薄膜,通过控制掺杂元素 Cu 的含量来控制 Al-Cu-O 纳米复合薄膜的硬度 H 、有效杨氏模量 E^* 、弹性恢复系数 W_e 以及 H/E^* 的大小。本例中采用压入法测试薄膜的抗断裂能力,试验选用金刚石压头,压入载荷 $L=1\text{ N}$ ^[26],测试结果如图 18 所示。随 Al-Cu-O 薄膜中 Cu 含量的增加,薄膜的结构和组成都会发生变化,进而影响薄膜的力学性能(H 、 E^* 、 W_e 、 H/E^*)。从表 1 中可以看出,对于 Al-Cu-O 薄膜, H 、 W_e 、 H/E^* 随着 Cu 含量的增加而增大;(当薄膜中 Cu 原子数分数 $<3\%$ 时, $H/E^* < 0.1$,当薄膜中 Cu 原子数分数 $>3\%$ 时, $H/E^* > 0.1$;对于 $H/E^* > 0.1$ 的 Al-Cu-O 薄膜,其弹性恢复系数 $W_e > 65\%$ 。Al-Cu-O 薄膜的力学性能与其抗断裂性能密切相关,从图 18 中可以看出,当 $H/E^* < 0.1$ 时,薄膜容易开裂。而 $H/E^* > 0.1$ 的薄膜则不易开裂。此结果表明,当薄膜的弹性恢复系数 $W_e > 65\%$,硬度/模量比 $H/E^* > 0.1$ 时,薄膜所受载荷可散布到更大的区域。

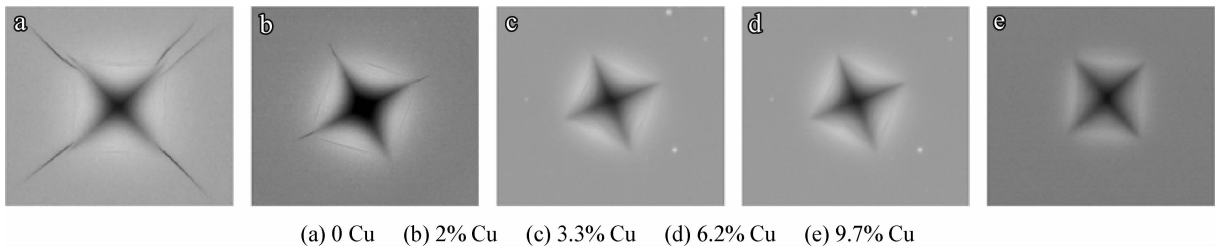


图 18 不同元素掺杂含量的 nc-(g-Al(Cu))/a-Al₂O₃ 薄膜压痕形貌^[80]

Fig. 18 SEM images of the diamond indenter impression images into nc-(g- Al_2O_3)/a- Al_2O_3 and nc-(g-Al(Cu))/a- Al_2O_3 composite coatings^[80]

表 1 不同掺杂元素含量和残余应力条件下 Al-Cu-O 薄膜的力学参数

Table 1 Parameters of the Al-Cu-O coatings with different content of Cu and macrostress σ

Film	Cu a / %	H/GPa	E^* /GPa	W_e / %	H/E^*	σ /GPa	Cracks
a	0	7.3	100	49.4	0.073	-0.40	Yes
b	2	10	111	57.5	0.090	-2.23	Yes
c	3.3	14.5	130	66.6	0.112	-2.32	No
d	6.2	16.7	135	71.0	0.124	-2.24	No
e	9.7	18.5	143	74.8	0.129	-2.20	No

薄膜的抗断裂性能不仅取决于薄膜的结构、元素组成、相结构以及力学性能,薄膜生长过程中

产生的宏观应力 σ 也对其产生影响^[26]。图 19 所示为应力大小对薄膜断裂性能的影响。

Al-Cu-O 薄膜中的宏观应力 σ 可以通过溅射混合气体 ($\text{Ar} + \text{O}_2$) 的总压 ($P_T = P_{\text{Ar}} + P_{\text{O}_2}$) 来控制。在 Si(100) 衬底上制备厚度相等、应力值不同的两种薄膜, 其力学性能见表 2。结果表明, 溅射压 P_T 越小, 制得 $\text{nc}-(\gamma-\text{Al}(\text{Cu})\text{O}_2)/\text{a}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的压应力值越大, 压入试验后, 薄膜不易产生裂纹, 反之则薄膜压应力较小, 压入后会产生径向裂纹(见图 19)。这说明, 高的宏观压应力在压头卸载过程中有助于裂纹的闭合。表 2 中结果显示, 两种薄膜具有近似的 W_e 和 H^3E^{*2} 值, H^3E^{*2} 主要用来表征薄膜的抗塑性变形能力, 而薄膜的等效弹性模量 E^* 与 H/E^* 相差较多。这说明两种薄膜具有一致的抗塑性变形能力, 单 H/E^* 对薄膜抗断裂性能的影响要高于 H^3E^{*2} 。对于高 H/E^* 和低 E^* 的 $\text{nc}-(\gamma-\text{Al}(\text{Cu})\text{O}_2)/\text{a}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜, 在压入载荷 $L=20\text{ mN}$ 条件下, 薄膜

未产生裂纹。这表明 E^* 可能是影响薄膜抗断裂性能的关键参数, E^* 值最小时, 薄膜的抗断裂性能越好, 这一假设还有待验证, 实验室正在开展相关试验。

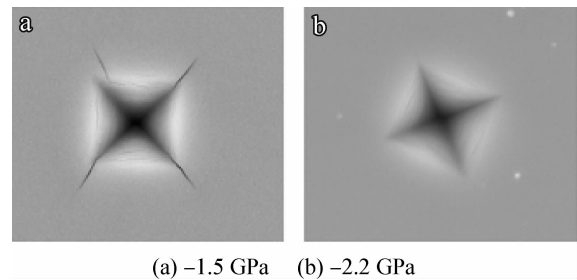


图 19 不同残余应力下的 $\text{nc}-(\gamma-\text{Al}(\text{Cu}))/\text{a}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的压痕形貌
Fig. 19 SEM images of the diamond indenter impression with different residual stress into $\text{nc}-(\gamma-\text{Al}(\text{Cu})\text{O}_2)/\text{a}-\text{Al}_2\text{O}_3$ composite coatings

表 2 不同应力条件下 $\text{nc}-(\gamma-\text{Al}(\text{Cu})\text{O}_2)/\text{a}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的力学参数

Table 2 Parameters of the $\text{nc}-(\gamma-\text{Al}(\text{Cu})\text{O}_2)/\text{a}-\text{Al}_2\text{O}_3$ coatings with different content of Cu and macrostress σ

Film	P_T/Pa	Cu a/%	h/nm	H/GPa	E^*/GPa	$W_g/\%$	H/E^*	$H^3/E^{*2}/\text{GPa}$	σ/GPa	Cracks
1	1.5	6.5	1 850	19.4	170	70.0	0.114	0.252	-1.5	Yes
2	0.5	6.2	2 020	16.7	135	71.0	0.124	0.256	-2.2	No

5.3 抗断裂 Al-O-N 硬质薄膜

除了纳米晶-氧化物/非晶-氧化物 (nc-oxide/a-oxide) 组成的复合薄膜以外, 纳米晶-氮化物/非晶-氮氧化物组成的复合薄膜也同时具有高硬度和高韧性。最近, 研究者利用对靶磁控溅射方法, 制备了两相的 Al-O-N 单层纳米复合薄膜^[81], 溅射气体为 $\text{N}_2 + \text{O}_2$, 脉冲调制 O_2 含量。制备过程中, 随着 O_2 的脉冲频率 ($f_{\text{O}_2} = 1/T_{\text{O}_2}$) 的升高, 溅射混合气体 ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) 中的 O_2 含量升高, Al-O-N 薄膜的结构逐渐由 nc-AlN/a-(Al-O-N) 完全转变为 a-(Al-O-N) , 进而转变为 $\text{nc}-(\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{a-(Al-O-N)}$ 。如图 20 所示, 薄膜的结构变化对 Al-O-N 薄膜的硬度 H 、有效杨氏模量 E^* 、弹性恢复系数 W_e 以及 H/E^* 都有影响。

从图 20 中可以看出, 在 X 射线衍射中呈非晶状态的薄膜的硬度低 ($H \approx 10\text{ GPa}$)、弹性差 ($W_e \leq 35\%$)、 $H/E^* < 0.1$ 。相反的, 图中黄色区域表明, 氮化物/氮氧化物与氧化物/氮氧化物构成的纳米晶/非晶纳米复合薄膜都具有较高的硬度 ($H \approx 15 \sim 20\text{ GPa}$), 弹性恢复系数 $W_e \geq 65\%$, 且 $H/$

$E^* > 0.1$ 。这两种纳米复合薄膜与前文提到的 $\text{nc-ZrO}_2/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{nc}-(\gamma-\text{Al}(\text{Cu})\text{O}_2)/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜

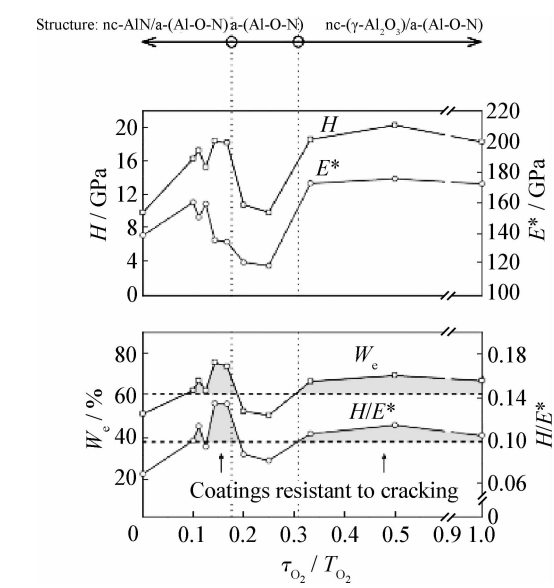


图 20 氧气通入量对 Al-O-N 薄膜力学性能的影响^[81]
Fig. 20 Mechanical properties of Al-O-N coatings as a function of oxygen duty cycle^[81]

类似,都具有较好的抗断裂性能。在 Mo 带上制备 nc-AlN/a-(Al-O-N)和 nc-(γ -Al₂O₃)/a-(Al-O-N)薄膜,弯曲试验后薄膜均未产生裂纹^[81]。

纳米晶/非晶纳米复合薄膜通常具有弹性和较好的抗断裂性能,这可能是其特有的性能。目前结果显示,氮化物/氮氧化物与氧化物/氮氧化物构成的纳米晶/非晶纳米复合薄膜都具有上述特性。对于其它的纳米复合薄膜,当其具备纳米晶嵌入非晶基质的结构时,也可能具备抗断裂的能力等特殊性能,可以基于氮化物、碳化物、硼化物及其组合制备相应的纳米复合薄膜。目前已有许多关于高弹性高硬度薄膜的报道,如①硬质氮化物薄膜:Ti-Al-N^[82]、Zr-Y-N^[83]、Zr-Ni-N^[84]、Cr-Ni-N^[85]、Ti-Al-V-N^[86]、Zr-Ti-Cu-N^[87]、CN_x^[88-89];②硬质碳化物薄膜:Ti-Si-C^[90];③硬质硼化物薄膜:Ti-B^[91];④硬质聚合物金属纳米多层膜^[92],但这些研究都未关注薄膜的抗断裂性能。关于 Ti-Si-C-N 的研究表明^[93-95],薄膜的 $H/E^* \geq 0.1$,且具有较好的摩擦学性能与耐腐蚀性能。但这论文未关注薄膜的弹性恢复系数 W_e ,理论上该薄膜也应具有较高的弹性恢复系数。因此,应该深入全面的研究上述薄膜的力学性能(H 、 E^* 、 W_e 及 H/E^*),并建立其力学参量与薄膜抗断裂性能的关系。

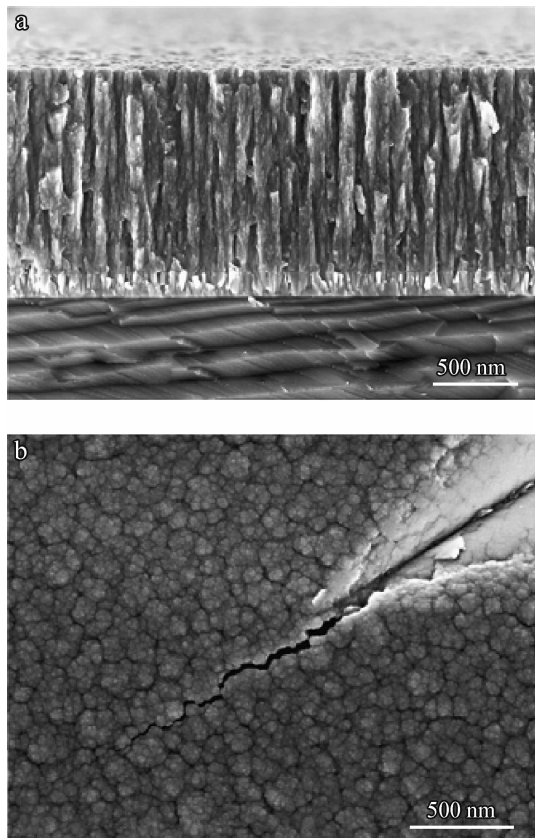
目前,本实验室正在开展氮化物/氮化物组成的纳米晶/非晶薄膜的抗断裂性能的研究。文中主要通过向晶体基材(TiN_x、ZrN_x)或非晶基材(Si₃N₄、BN、CN)中掺杂适当元素,通过控制掺杂元素的含量,分别制得如图 3(a)(b)(c)中所示结构的纳米复合薄膜。关于 Zr-Al-O 薄膜的研究表明^[96],非晶基质中的纳米晶粒的含量决定了薄膜的力学性能(H 、 E^* 、 W_e 、 H/E^*)。因此,在后续的研究中,有必要利用高分辨透射电镜,建立纳米晶相含量与薄膜力学性能及抗断裂能力的关系,进而实现对硬质纳米复合薄膜的抗断裂性能进行优化。

综上所述,高弹性的 nc-/a-纳米复合薄膜具有高硬度($H \approx 15 \sim 25$ GPa)和低等效弹性模量($H/E^* > 0.1$),且具有较好的抗断裂性能。通过向基材中掺杂少量一种或多种有效元素,能赋予薄膜特殊性能。然而究竟什么结构决定了纳米复合薄膜的韧性和抗断裂性能?这一问题还有待研究。目前的观点认为,对于纳米复合薄膜,硬度一

定条件下,有效杨氏模量越低的薄膜的性能更优异。纳米晶/非晶硬质薄膜具有非常好的前景,因此受到了越来越多的关注。

5.4 薄膜微观结构对抗断裂性能的影响

薄膜的微观结构对薄膜的断裂行为有重要影响。图 21 所示为厚 1 300 nm 的 TiC/a-C:H 复合薄膜(原子数分数:29%Ti, 49%C, 22%H)的断面,以及金刚石压头在 190 mN 压入试验产生的裂纹形貌。从图中可以看出,薄膜主要由垂直于薄膜/基体界面的柱状晶组成;压入过程中,薄膜轻易的沿柱状晶界开裂。TiC/a-C:H 复合薄膜的力学性能如下: $H=20$ GPa、 $E^*=229$ GPa、 $H/E^*=0.087$,文献^[97]中未给出弹性恢复系数 W_e 的大小。从该试验中能够得出如下结论:①柱状晶结构的薄膜在受力时易开裂;②薄膜材料的 $H/E^* < 0.1$;③含有柱状晶结构且 $H/E^* < 0.1$ 的薄膜的韧性和抗断裂能力较差。



(a) Before test, cross section (b) After test, crack

图 21 Ti/a-C:H 复合薄膜在纳米压痕测试前后的形貌^[97]

Fig. 21 SEM micrographs of showing TiC/a-C:H composite coating before and after nanoindentation test^[97]

另有研究表明,对于 $H/E^* > 0.1$ 且更为致密的柱状晶结构的 nc-TiC/a-C:H 薄膜,压头以同样载荷 $L=190\text{ mN}$ 压入时,薄膜依然有裂纹产生,这说明薄膜的微观结构对薄膜抗断裂性能的影响要大于薄膜的力学参数。这意味着具有致密微观无序结构的薄膜具有更高的韧性和抗断裂能力。

5.5 微观结构致密、无序的的硬质薄膜

制备具有高韧性和抗断裂性能的薄膜,需控制薄膜生长过程中柱状晶的生成。结构区域模型 (SZM) 提供了控制薄膜微结构生长的方法^[98-101],薄膜的微结构可以通过以下参数控制:①蒸发过程中的 T_s/T_m 值;②溅射过程中的 T_s/T_m 值、中性粒子轰击参数 (p) 以及粒子轰击参数 (U_s 、 i_s 、 α_D)^[100-101]。其中 T_s 为衬底温度, T_m 为薄膜材料的熔点, p 为溅射气体的压力, U_s 为衬底的偏压, i_s 为衬底电流密度, α_D 为薄膜的制备率。影响薄膜生长的因素主要有 2 个:①薄膜生长过程中吸收的能量,主要来自温差产生的传热 (T_s/T_m) 和原子尺度的加热 (p 、 U_s 、 i_s 、 α_D);②元素的掺杂。通过制

备参数控制薄膜生长过程中的微结构的方法比较常见。图 22 展示了通过元素掺杂控制薄膜微结构的方法。

图 22 所示为掺杂元素含量对薄膜微结构的影响,图左为 Barna 和 Adamik 的结构区域模型 (SZM) 预测^[100-101],图右为试验结果。可以看出,随着掺杂元素含量的增加,薄膜会逐渐由单相薄膜向两相薄膜变化,其微观结构也会呈梯度变化^[102-103]。通过杂质或原子形态,向基材中掺杂适当元素,会抑制薄膜晶粒的生长,并使晶粒重新形核。这使得随着元素掺杂含量的升高,薄膜沿 T_s/T_m 增大的方向,形成球状微观结构。当薄膜制备的溅射气压 $P \geq 0.5\text{ Pa}$, T_s/T_m 较小时,表面原子的迁移率较低,此时的单相薄膜由于遮蔽效应的作用,在结构区域模型 (SZM) 的 I 区总会形成柱状晶^[101-102]。向 Zr-Cu-N 薄膜中掺杂不同原子数分数 (1.2% 和 20%) 的 Cu 元素能够制备没有柱状晶的薄膜。进一步的试验表明,当掺杂 Cu 的原子数分数约为 7% 时,就能够制备出没有柱状晶的晶粒细小、致密的 Zr-Cu-N 薄膜^[102,104]。

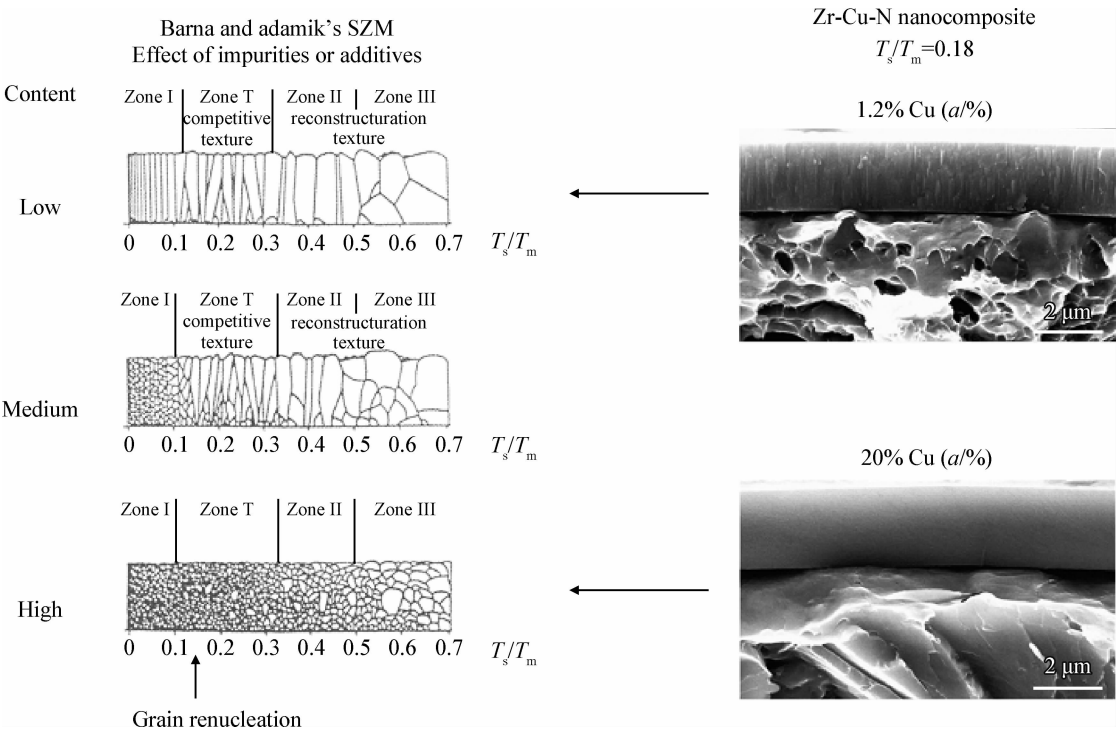


图 22 Barna 和 Adamik 的结构区域模型中元素掺杂对单相薄膜微结构的影响^[100-101]以及 Cu 原子数分数为 1.2% 和 20% 的 Zr-Cu-N 纳米复合薄膜的微结构与 SZM 模型比较^[102-103]

Fig. 22 Effect of the amount of added element into one-phase coating on its microstructure according to Barna and Adamik structural zone model (SZM)^[100-101] and the comparison of predicted SZM with real microstructure of the sputtered Zr-Cu-N composite coating with low (1.2%) and high (20%) amount of Cu^[102-103]

本节内容说明,通过元素掺杂,并控制掺杂含量,对薄膜力学性能(H 、 E^* 、 W_c)以及薄膜的微观结构,都有重要的影响。

5.5.1 结构致密无序硬质薄膜的低温制备

目前,亟需在聚合物薄片、纺织物、塑料制品以及聚碳酸酯等热敏材料表面制备硬质纳米复合薄膜。然而,若制备过程不对衬底加热,则制备出的薄膜都是非晶结构。因此,必须采用其它的能量传递方式,来获得纳米晶或晶态薄膜。

薄膜生长吸收的能量主要有两部分($E=E_s+E_p$), E_s 为衬底加热传递的能量, E_p 为粒子轰击传递的能量, E_p 包括离子轰击能量 E_{bi} 和中性粒子轰击能量 E_{in} ($E_p=E_{bi}+E_{in}$)。因此,薄膜制备时,若衬底不加热,则传递的总能量 $E=E_p$ 。实验证明^[99],衬底不加热的条件下,可以制备表面光滑、致密、结构无序的纳米晶薄膜,满足 Thornton J. A. 所提出的结构区域模型(SZM)中的 T 区域的制备条件(见图 23)。

图 23 所示,随着氩气压力 p_{Ar} 降低,以及 T_s/T_p 值逐渐减小至 0,进入结构区域模型中的 T 区域中,在这种情况下可以制备晶体薄膜。这是由于当薄膜的制备气压 $p_{Ar} \leq 0.1$ Pa 时,由于粒子运动的平均自由程远大于衬底到靶材的间距($\lambda > d_{s-t}$),粒子之间无碰撞或有极少的碰撞,能量损失较小,因此粒子的全部动能都转化为薄膜生长和结晶的能量。此时的轰击能量 E_p 使薄膜制备满足区域结构模型(SZM)中区域 T 的条件,能够制备出晶态薄膜。这说明,利用粒子轰击和冷凝所传递的能量,使得薄膜制备由平衡的基体/薄膜加热方式($T_s/T_m \rightarrow 0$),转变为非平衡的原子尺度加热方式(E_p),能够在未加热的基体上制备纳米

晶薄膜。当然,粒子轰击传递的最大能量 $E_{p\max}$ 要保证不对热敏基体产生热损伤。

6 新型硬质纳米复合薄膜的研究方向

关于硬质纳米复合薄膜的进一步研究,主要存在以下方向:①研究具有高韧性和抗断裂能力的硬质薄膜;②深入研究纳米晶含量对纳米晶/非晶复合薄膜性能的影响,制备具有特殊性能和功能的新型薄膜;③研究具有不同元素以及不同费米能级的纳米晶粒间电荷转移规律,解释功能薄膜的作用机理^[106-107];④非晶材料在低温条件下(≤ 100 °C),在柔性电子器件上形成纳米晶体的研究;⑤在原子尺度对薄膜进行的超高速加热与冷却,使得在制备温度 $T \leq 500$ °C 条件下,在薄膜中获得高温相;⑥制备热稳定温度高于 1 500 °C 的纳米复合薄膜,使得薄膜在近 2 000 °C 时仍能实现对衬底的抗氧化保护作用;⑦制备由纳米量级的双层膜所构成的多层膜,提高薄膜与衬底纳米尺度的冶金结合;⑧提升氧基硬质薄膜的制备速率,使得薄膜生长速率 $a_D \geq 10\ 000$ nm^[108];⑨研制新型的物理气相沉积(PVD)设备,满足在特殊物理条件下的新型薄膜的制备,如利用熔融材料作为磁控溅射靶材^[109]。

致 谢

感谢西波西米亚大学物理学院应用科学系(1995~2012,捷克,比尔森市)的 Jaroslav Vlček 教授提供的有益建议。感谢 Jaroslav Vlček 教授的全体博士研究生在项目“硬质纳米复合薄膜”相关子课题中付出的热情与努力。

本文已以英文发表,全文见 Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness [J]. Surface and Coatings Technology, 207:50-65.

本文经 Elsevier 授权以中文发表,翻译吉小超,审校魏荣华。

参考文献

- [1] H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. 33 (1989) 223.
- [2] R. Birringer, Mater. Sci. Eng., A 117 (1989) 33.
- [3] R. W. Siegel, Annu. Rev. Mater. Sci. 21 (1991) 559.
- [4] R. W. Siegel, J. Phys. Chem. Solids 55 (10) (1994) J. Phys. Chem. Solids 55 (1994) 1097.
- [5] R. W. Siegel, G. E. Fougere, in: H. J. Grant, R. W. Armstrong, M. A. Ootoni, K. Ishizaki (Eds.), Proc. Mat. Res. Soc. Symp. Mater. Res. Soc. Symp. Proceedings, Warrendale, PA, vol. 362, 1995, p. 219.

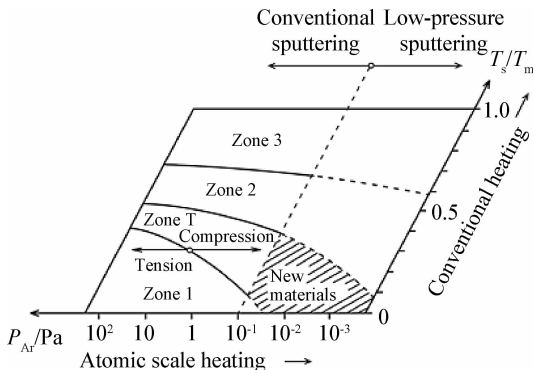


图 23 低压溅射区的结构区域模型二维示意图^[105]

Fig. 23 Schematic illustration of two dimensional (2D) structural zone model of J. A. Thornton^[105]

- [6] S. Vepřek, S. Reiprich, *Thin Solid Films* 265 (1995) 64.
- [7] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* 6 (1996) 3.
- [8] K. Lu, *Mater. Sci. Eng. R16* (1996) 161.
- [9] B. X. Liu, O. Jin, *Phys. Status Solidi A* 161 (1997) 3.
- [10] S. Yip, *Nature* 391 (1998) 532.
- [11] A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 463.
- [12] J. Musil, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 322.
- [13] H. Gleiter, *Acta Mater.* 48 (2000) 1.
- [14] S. Vepřek, in: R. Riedel (Ed.), *Handbook of Ceramic Hard Materials*, WILEY-VCH, Weinheim, 2000, 104.
- [15] H. Gleiter, *Scr. Mater.* 44 (2001) 1161.
- [16] G. M. Demyashev, A. L. Taube, E. E. Siores, in: H. S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposite*, vol. 1, American Scientific Publishers, 2003, p. 1.
- [17] S. Vepřek, S. Mukherjee, P. Karvanková, H. - D. Mannling, J. L. He, K. Moto, J. Průháček, A. S. Argon, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 21 (3) (2003) 532.
- [18] J. Patscheider, *MRS Bull.* 28 (3) (2003) 180.
- [19] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, *Surf. Coat. Technol.* 167 (2003) 113.
- [20] A. Leyland, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004) 317.
- [21] R. A. Andrievskii, *Russ. Chem. Rev.* 74 (12) (2005) 1061.
- [22] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 2.
- [23] J. Musil, in: J. T. M. DeHosson, A. Cavaleiro (Eds.), *Nanostructured Coatings*, Springer Science + Business Media, LCC, New York, 2006; 407.
- [24] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 1032.
- [25] C. Lu, Y. W. Mai, Y. G. Shen, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 937.
- [26] J. Musil, M. Jirout, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 5148.
- [27] J. Musil, in: S. Zhang, N. Ali (Eds.), *Nanocomposite Films and Coatings*, London, Imperial College Press, London, 2007; 281.
- [28] J. Musil, P. Baroch, P. Zeman, in: R. Wei (Ed.), *Plasma Surface Engineering Research and its Practical Applications*, Research Signpost, Kerala, 2008; 1.
- [29] R. Wei, in: R. Wei (Ed.), *Plasma Surface Engineering Research and its Practical Applications*, Research Signpost Publisher, Kerala, 2008, p. 87.
- [30] A. D. Pogrebnjak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, V. M. Beresnev, *Phys. Usp.* 52 (2009) 29.
- [31] A. Matthews, A. Leyland, *SVC Bulletin*, Spring 2009; 40.
- [32] A. D. Korotaev, B. D. Borisov, Yu. V. Moshkov, S. V. Ovchinnikov, Yu. P. Pinzhin, A. N. Tyumentsev, *Phys. Mesomech.* 12 (5-6) (2009) 269 (in Russian).
- [33] J. Musil, *Galvanotechnik* 9 (2010) 2116.
- [34] J. Musil, *Proceedings of the 10th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*, Tomsk, Russia, September 24-28, 2010, 477.
- [35] V. M. Beresnev, O. V. Sobol, A. D. Pogrebnjak, P. V. Turbin, S. V. Litovchenko, *Tech. Phys.* 80 (6) (2010) 871.
- [36] O. V. Sobol, A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, *Phys. Met. Metallogr.* 112 (2) (2011) 188.
- [37] A. D. Pogrebnjak, A. P. Shpak, V. M. Beresnev, G. V. Kirik, D. A. Kolesnikov, F. F. Komarov, P. Konarski, N. A. Makhmudov, M. V. Kaverin, V. V. Grudnitskii, *Tech. Phys. Lett.* 37 (7) (2011) 636.
- [38] E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc. B* 64 (1951) 747.
- [39] N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.* 174 (1953) 25.
- [40] H. Poláková, J. Musil, J. Vlček, J. Allaart, C. Mitterer, *Thin Solid Films* 444 (2003) 187.
- [41] J. Musil, H. Poláková, J. Šůna, J. Vlček, *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004) 289.
- [42] J. Musil, J. Šůna, *Mater. Sci. Forum* 502 (2005) 291.
- [43] J. Musil, J. Šícha, D. Heřman, R. Čerstvý, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 25 (4) (2007) 666.
- [44] J. Vlček, K. Rusňák, V. Hájek, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3646.
- [45] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley Interscience, New York, 1994.
- [46] J. Musil, in: J. T. M. De Hosson, A. Cavaleiro (Eds.), *Nanostructured Hard Coatings*, Springer Science+Business Media, LCC, New York, 2006, p. 407.
- [47] G. F. Iriarte, F. Engelmark, I. V. Katardiev, *J. Mater. Res.* 17 (6) (2002) 1469.
- [48] C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, J. Musil, *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 725.
- [49] R. Hauert, J. Patscheider, *Adv. Mater.* 2 (5) (2000) 247.
- [50] C. S. Sandu, F. Medjani, R. Sanjines, A. Karimi, F. Levy, *Surf. Coat. Technol.* 201(2006) 4219.
- [51] C. S. Sandu, R. Sanjines, M. Berkahoul, F. Medjani, F. Levy, *Surf. Coat. Technol.* 201(2006) 4083.
- [52] Y. H. Lu, Y. G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* 9 (2007) 221913.
- [53] C. S. Sandu, F. Medjani, R. Sanjines, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 15 (2007) 173.
- [54] L. Hultman, *Vacuum* 57 (1) (2000) 1.
- [55] R. A. Andrievskii, *Russ. Chem. Rev.* 71 (10) (2002) 853.
- [56] C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, J. Musil, *Vacuum*, 71 (1-2) (2003) 279.
- [57] L. Hultman, C. Mitterer, in: J. T. M. DeHosson, A. Cavaleiro (Eds.), *Nanostructured Coatings*, Springer Science+Business Media, New York, 2006, p. 464.
- [58] A. Raveh, I. Zukerman, R. Shneck, R. Avni, I. Fried, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 6136.
- [59] J. Musil, V. Šatava, P. Zeman, R. Čerstvý, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1502.

- [60] G. Erkens, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 4806.
- [61] M. Tului, G. Marino, T. Valente, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 2103.
- [62] J. Musil, P. Zeman, Solid State Phenom. 127 (2007) 31.
- [63] J. Musil, J. Vlček, P. Zeman, Adv. Appl. Ceram. 107 (3) (2008) 148.
- [64] J. Vlček, S. Potocký, J. Čížek, J. Houška, V. Peřina, J. Zemek, Y. Setsuhara, J. Vac. Sci. Technol., A 23 (2005) 1513.
- [65] J. Musil, P. Zeman, M. Jirout, M. Šášek, R. Čerstvý, Plasma Processes Polym. 4 (S)(2007) S536.
- [66] J. Musil, V. Šatava, R. Čerstvý, P. Zeman, T. Tolg, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 6064.
- [67] Y. E. Hong, Y. S. Kim, K. Do, D. Lee, D. H. Ko, J. H. Ku, H. Kim, J. Vac. Sci. Technol., A 23 (5) (2005) 1413.
- [68] S. P. Badwal, Solid State Ionics 52 (1992) 23.
- [69] M. Chen, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, Solid State Ionics 170 (2004) 255.
- [70] P. Briois, F. Lapostolle, V. Demange, E. Djurado, A. Billard, Surf. Coat. Technol. 201(2007) 6012.
- [71] D. Pilloud, J. F. Pierson, A. Cavaleiro, M. C. Marco de Lucas, Thin Solid Films 492(2005) 180.
- [72] J. Musil, P. Novák, R. Čerstvý, Z. Soukup, J. Vac. Sci. (2) (2010) 244.
- [73] A. Leyland, A. Mathews, Wear 246 (2000) 1.
- [74] A. Leyland, A. Mathews, in: A. Cavaleiro, J. Th. M. De Hosson (Eds.), Nanostructured Coatings, Springer Science+Business Media LLC, New York, USA, 2006, p. 511.
- [75] J. Musil, M. Hromádka, P. Novák, Surf. Coat. Technol. 205 (Supplement 2) (2011) S84.
- [76] Mo-C and Mo-O-N nanocomposite coatings, unpublished results.
- [77] J. Musil, J. Vlček, Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 557.
- [78] J. Musil, J. Vlček, F. Regent, F. Kunc, H. Zeman, Key Eng. Mater. 230-232 (2002) 613.
- [79] J. Musil, J. Sklenka, R. Čerstvý, Surf. Coat. Technol. 206 (2011) 2105.
- [80] J. Blažek, J. Musil, P. Stupka, R. Čerstvý, J. Houška, Appl. Surf. Sci. 258 (2011) 1762.
- [81] J. Musil, M. Meissner, R. Jílek, T. Tolg, R. Čerstvý, Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 4230.
- [82] J. Musil, H. Hruby, Thin Solid Films 365 (2000) 104.
- [83] J. Musil, H. Poláková, Surf. Coat. Technol. 127 (2000) 99.
- [84] J. Musil, P. Karvánková, J. Kasl, Surf. Coat. Technol. 139 (2001) 101.
- [85] F. Regent, J. Musil, Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 146.
- [86] H. Poláková, J. Musil, J. Vlček, J. Allart, C. Mitterer, Thin Solid Films 444(2003) 189.
- [87] J. Musil, R. Daniel, Surf. Coat. Technol. 166 (2003) 243.
- [88] L. Hultman, J. Neidhardt, N. Hellgren, H. Sjonstrom, J. -E. Sundgren, , March 2003, 194.
- [89] J. Neidhardt, L. Hultman, J. Vac. Sci. Technol., A 25 (4) (2007) 633.
- [90] S. Hassani, J. -E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 1426.
- [91] F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 744.
- [92] E. Kusano, N. Kikuchi, Thin Solid Films 520 (2011) 404.
- [93] R. Wei, E. Langa, Ch. Rincon, J. H. Arps, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 4453 (H/E > 0.1; ZrN, ZrSiCN, TiSiCN).
- [94] H. Xu, X. Nie, R. Wei, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 4236 (H/E > 0.1; TiSiCN).
- [95] R. Wei, Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 538 (H/E > 0.1; TiSiCN).
- [96] J. Musil, J. Sklenka, R. Čerstvý, T. Suzuki, M. Takahashi, T. Mori, Surf. Coat. Technol. 207 (2012), 355-360.
- [97] Y. T. Pei, D. Galvan, J. Th. M. De Hosson, Acta Mater. 53 (2005) 4505.
- [98] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, Phys. Met. Metallogr. 28 (1969) 83.
- [99] J. A. Thornton, Annu. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239.
- [100] P. B. Barna, M. Adamik, in: F. C. Matacotta, G. Ottaviani (Eds.), Science and Technology of Thin Films, World Scientific Publishing Co, Singapore, 1995, p. 1.
- [101] P. B. Barna, M. Adamik, in: Y. Pauleau, P. B. Barna (Eds.), Protective Coatings and Thin Films, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 1997, p. 279.
- [102] J. Musil, J. Vlček, Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 557.
- [103] J. Musil, J. Vlček, P. Zeman, Y. Setsuhara, S. Miyake, S. Konuma, K. Yabuta, H. Saito, M. Kumagai, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 41 (11A) (2002) 6529.
- [104] P. Zeman, C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, R. Čerstvý, J. Musil, Mater. Sci. Eng. A289(2000) 189.
- [105] J. Musil, Vacuum 50 (3-4) (1998) 363.
- [106] H. Gleiter, Scr. Mater. 44 (2001) 1161.
- [107] H. Gleiter, M. Fichtner, Scr. Mater. 46 (2002) 497.
- [108] J. Musil, P. Baroch, Vacuum 87(2013), 96-102.
- [109] J. Musil, V. Šatava, P. Baroch, Thin Solid Films 519 (2010) 775.

作者地址: 捷克共和国比尔森市

CZ-30614

西波西米亚大学应用科学系

Tel: +4203 7763 2200

E-mail: musil@kfyzcu.cz