

特约专栏

Zr 基氮化物/金属 Cu 纳米多层膜的强韧化研究

张 平, 杜 军

(装甲兵工程学院 再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 多层结构可以提高材料的强度、弹性模量和韧性。当尺寸减小到纳米量级时, 性能将产生飞跃变化。首先探讨了多层结构提高强度、弹性模量和韧性等性能的基本原理, 然后阐明了纳米尺度效应及理论, 重点以过渡族金属氮化物 ZrN 纳米多层膜为例, 研究了氮化物/金属 (ZrN/Cu) 纳米多层膜、ZrAlN 纳米复合膜以及 ZrAlN/Cu 纳米多层膜的强韧化性能。结果表明, ZrN/Cu 纳米多层膜的断裂韧性约是二元 ZrN 薄膜的 2 倍。当纳米多层膜的 Cu 单层厚度为 20 nm 时, 多层膜的 K_{IC} 值最高。ZrAlN 复合膜的断裂韧性与 Al 含量密切相关, 当 Al 原子分数为 23% 时, 薄膜的 K_{IC} 值达 $3.17 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 其硬度 $> 40 \text{ GPa}$, Al 原子分数为 47% 的薄膜的 K_{IC} 值则降低到 $1.13 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 其硬度降低至 17.1 GPa 。与 ZrN/Cu 纳米多层膜和 ZrAlN 复合膜相比, 以 ZrAlN 层和 Cu 层为调制结构制备的 ZrAlN/Cu 纳米多层膜具有最高的硬度和最好的韧性。

关键词: 纳米多层膜; 氮化物; 金属 Cu; 强韧化

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)10-0030-10

Toughening and Strengthening of Zirconium Nitride/Metal Cu Nano-Multilayer

ZHANG Ping, DU Jun

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: Multilayer film can improve the strength, elastic modulus and toughness of materials markedly, the performance of film will be significantly improved if multilayer period is reduced to nanometer scale. This paper studied the toughening and strengthening of ZrN/Cu nano-multilayer film, ZrAlN composited film and ZrAlN/Cu nano-multilayer film, the morphology of films were investigated by FESEM, the microstructure was studied by XRD, XPS and TEM. The plastic deformation characteristic of thin films were analyzed from loading/unloading curves measured by nano-indentation method. The results show that: the fracture toughness (K_{IC}) of ZrN/Cu is 2 times that of ZrN film. ZrN/Cu has the maximum K_{IC} value when Cu mono-layer thickness is 20 nm. For ZrAlN composite film with 23% Al (atomic percent), the K_{IC} is $3.17 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, hardness is greater than 40 GPa , while for ZrAlN with 47% Al (atomic percent), the K_{IC} is $1.13 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, hardness is 17.1 GPa . ZrAlN with 23% Al (atomic percent) is more "hard and tough" than ZrAlN with 47% Al (atomic percent), showing its properties are remarkably affected by Al ratio in composite film. ZrAlN/Cu nano-multilayer film has best hardness and toughness compared with ZrN/Cu nano-multilayer film and ZrAlN composited film.

Key words: nano-multilayer; nitride; metal Cu; strengthening and toughening

1 前 言

陶瓷纳米多层膜因具有超硬效应而成为近年来研究的热点。从两种金属组成的纳米多层膜^[1-2], 到两种氮化物组成的陶瓷纳米多层膜^[3-4], 以及陶瓷/金属多层膜^[5]都成为研究的对象。多种材料的组合使得纳米多层化成为一条获得高硬度涂层材料的有效途径。关于纳米多层膜致硬机理的模型主要有: 模量差异致硬、协调应变致硬、结构势垒致硬、Hall-Petch 关系、Orowan 模型

以及固溶强化等, 这些模型针对不同的研究对象能给出一定程度的硬度增强解释, 对硬质多层膜的设计有一定的指导意义。

与金刚石和立方氮化硼 (c-BN) 等本征硬质材料通过强的共价键 (或部分离子键) 获得高硬度的机制不同, 纳米多层膜的高硬度来源于微观结构的设计, 这就使得纳米多层膜在获得高硬度的同时, 可兼具优异的综合性能^[6]。纳米多层膜的微结构主要包括调制结构和界面结构两个方面^[7], 其调制结构用两调制层厚度之和以及两调制层厚度之比这两个参数来描述, 界面结构特征有完全共格、半共格和非共格等参数, 同时考虑材料选择、结构差异等因素, 使得纳米多层膜的界面结构非常复

收稿日期: 2011-06-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51102283)

通信作者: 张 平, 男, 1958 年生, 教授, 博士生导师

杂。这些微结构特征显著影响纳米多层膜的性质。

过渡族金属氮化物纳米复合膜及纳米多层膜是纳米结构薄膜研究和应用的重点,对纳米多层膜材料组成和微结构特征的研究具有以下特征:在材料选择方面,氮化物纳米多层膜主要由 Ti, Zr, Hf, V, Nb 及 Al 的氮化物组成,研究获得了许多具有超硬效应的纳米多层膜材料组合,这些高硬度的氮化物在气相沉积态均呈现晶体态,因而所组成的多层膜具有晶体/晶体的特征;在微观结构特征方面,这些研究大多采用了两调制层厚度比不变的设计,主要关注调制周期对多层膜生长结构与力学性能的影响。近年来的研究发现,两调制层交替沉积生长的纳米多层膜中存在着晶体生长的“模板效应”^[8-9]。在此效应下,两种不同晶体结构调制层中的一层会在另一层的作用下转变为亚稳相,从而实现两调制层的共格生长,这种情况一般发生在亚稳相厚度较小时,此时新沉积层与模板层形成共格界面结构,界面能最小。随着沉积层厚度增加,体系体积自由能与共格应变能增大,导致体系能量升高,亚稳相在厚度超过某一临界值后又转变为稳定态生长,多层膜的共格结构被破坏。

Koehler^[10]提出异质外延超晶格结构的概念后,多层膜的应用飞速发展。多层膜有可控的调制周期,对位错等缺陷及其运动产生影响^[11];表界面数量的增加提高了硬度、模量,改善了韧性。多层化后,薄膜生长过程中穿透性针孔的形成受到抑制,提高了膜层的抗腐蚀性。有文献^[12]指出,再结晶现象在多层膜中没有在单层膜中那样强烈。纳米硬质多层膜主要有金属-金属、金属-氮化物和氮化物-氮化物 3 类。与 ZrN 薄膜有关的研究主要集中在氮化物-ZrN 这一类,金属与 ZrN 组成多层膜体系也有报道^[13]。在氮化物-ZrN 多层膜中,由于单层膜的结构差异,会出现亚稳态的界面结构,因而有很高的界面能。两种不同晶体结构的材料组成多层膜,其中一种单层膜结构会影响其上生长的另一种膜层的结构,使该膜层的某些性能发生改变。在 ZrN/AlN 和 TiN/AlN 两种多层体系^[14]的对比中, TiN/AlN 体系出现(111)晶面上的择优取向, AlN 由原来的 hcp 结构相变成了稳定的 fcc NaCl 结构,硬度明显提高;而在 ZrN/AlN 体系中, AlN 没有出现结构上的改变,硬度没有发生变化。作者认为,超晶格结构和晶格匹配诱导亚稳定相 AlN 的形成是与其他微观结构整合后所带来的某些性质有关,所以造成两种体系的差别。在金属/ZrN 体系的研究里,利用金属元素在界面处的扩散反应,会得到意想不到的结果。在 Ti/ZrN/Al 薄膜的研究上,由于界面扩散反应,提高了多层膜的结合力。对多层膜的调制

周期不能忽视,许多研究都注意到层数和层厚对多层薄膜性能的影响。总体上讲,层数的增加使膜的硬度提高。根据李成明等人对 ZrN/TiN 膜^[15]的研究,存在临界单层厚度与超硬效应相关联的事实。纵观文献研究现状,研究重点在于提高纳米多层膜的硬度和抗磨损性能,在实际应用中人们逐渐意识到,具有硬度高和韧性好的多层膜才具有工业应用价值。

在冲击载荷环境中应用的纳米多层膜,不仅要求具有高的硬度,而且要求具有好的韧性,即强韧俱佳的膜层才具有更好的服役性能。材料的强度与硬度成正比,因此强度越大,硬度越高,韧性往往越差。块体材料的强韧化问题一直是研究的热点和重点,尤其是陶瓷材料的韧化已经得到深入研究,并在理论和技术上取得长足进步。二维薄膜材料由于制备方法、组织结构与三维材料有较大差异(如非平衡相,微纳米晶粒尺寸,缺陷密度大,织构等),因而其强韧化既有与三维材料共性的方面,又具有其独自的特点。此外,由于微纳米复合涂层往往沉积在韧性较好的金属基体上,涂层/基体体系在温和的工作环境中(尤其是静载荷)能够正常服役,涂层韧性差的问题并不突出。但如果要保证微纳米复合涂层在动载荷下具有可靠性,韧性与硬度同样重要^[16],而二维薄膜材料韧性研究基础相对薄弱,逐渐成为涂层应用的瓶颈。近年来国际上有关超硬薄膜韧化的研究开始得到重视,如国际超硬涂层领域专家 Musil^[17]教授在第 5 届亚欧等离子体表面工程国际会议上以“纳米微结构陶瓷涂层的韧性”为题做的报告,强调应将纳米微结构、力学性能与涂层韧性有机结合进行研究,并指出,具有高硬度和高韧性的新型超硬涂层,才是未来最具有工程应用价值的涂层材料体系。多层结构设计具有提高膜层韧性的潜力,其提高韧性的机理包括:裂纹在界面的偏转,界面处纳米塑性导致裂纹尖端钝化和延性中间层的韧性连接作用。在多层膜设计中,层的数量、每层的厚度和不同层的厚度比决定了韧性。

二元 ZrN 膜本身具有较好的抵抗冲击载荷的能力,常温常压下的稳定结构是 fcc NaCl 结构,晶格常数为 0.429 2 nm。做为合金化的方法,向二元的 ZrN 涂层中加入 Cu,已经有人进行了研究。其研究基于如下考虑^[18]:由于 ZrN 具有良好的稳定性,可被用来做扩散阻挡层阻挡元素的扩散,以提高材料的稳定性,向其中加入 Cu 可进一步提高其扩散阻挡层的效果;此外, Cu 加入可作为硬质涂层内的软质相,当涂层内 ZrN 硬质相被软相包围时,能够起到韧化涂层的作用。其韧化机理,一是通过韧性相变形或裂纹钝化而导致裂纹端部应力场松弛,从而增加了塑性变形功,二是韧性相连接裂

纹,起到“韧带”连接作用,阻碍裂纹扩展,也会增加塑性变形功。Cu, Ag, Ni 等元素都是可能的韧性相元素。以 J. Musil^[19-20]为代表提出的一种新的超硬涂层制备方法(nc-MeN)/Metal,其中 nc 表示纳米晶,MeN 表示过渡族金属氮化物,可能的 Metal 包括 Cu, Ni, Ag 等,这种新类型涂层甚至能够提高硬度到超硬涂层。例如纳米复合 nc-ZrN/Cu 涂层硬度可高达 55 GPa。Cu 含量在其中起到关键作用,当 Cu 含量大于 2% (原子分数)时,涂层中的 ZrN 成自由取向,涂层硬度小于 40 GPa,弹性回复 < 65%;而当 Cu 含量在 1% - 2% 时,涂层中的 ZrN 成(111)择优取向,硬度可达到 55 GPa,弹性回复约 82%^[21]。穆静静^[22]等人研究了 TiN/Cu 纳米多层膜的致硬机理,认为 Cu 元素的掺入阻碍了 TiN 的生长,制得的多层膜硬度高达 51 GPa。将 ZrN 层与 Cu 层分别作为调制层,制备 ZrN/Cu 纳米多层膜的研究未见报道。Al 是 ZrN 基涂层常用合金化元素,能提高涂层的硬度和抵抗高温氧化能力,fcc 结构的 Al 可在 ZrN 涂层内固溶或形成晶态或非晶态 AlN 的多相界面结构。近年来的研究表明^[23],当 Al 原子含量 x 在 $0 < x < 0.43$ 时,Al 固溶到 ZrN 晶格中,形成 fcc 的 $Zr_{1-x}Al_x$ 固溶体,当 x 从 0 增加到 0.43 时,涂层硬度由 21 GPa 增加到 28 GPa;当 $x > 0.43$ 时,由于超过了 Al 在固溶体中的溶解度而形成密排 hcp ZnS 结构的 AlN 相,硬度显著降低。这种现象在过渡族氮化物涂层中均存在。

本实验即针对冲击、动载荷磨损环境所要求的多层膜性能进行研究。选择以过渡族金属氮化物 ZrN 为基的纳米多层膜,制备了 ZrN/Cu 涂层。此外,通过添加 Al 元素制备复合膜进行强化,制备了 ZrAlN/Cu 纳米多层膜,研究了其硬度、韧性的变化规律。

2 实验

基体材料 钛合金 TC6, Si 单晶片。基体材料首先在丙酮中超声波清洗,乙醇脱水,烘干后入真空室,进行磁控溅射纳米多层膜。

ZrN/Cu 纳米多层膜的制备 Zr 靶与 Cu 靶成 180°平行放置,基体在真空室内旋转,依次连续通过 Zr 靶与 Cu 靶。待真空度 $< 4 \times 10^{-3}$ Pa 后,充入 N_2 到 0.28 Pa,同时开起 Zr, Cu 靶,调节 Cu 靶电流制备不同调制层厚度的 ZrN/Cu 涂层。制备了 3 组不同 Cu 层厚度的 ZrN/Cu 涂层,分别记为 ZrN/Cu 0, ZrN/Cu 1 和 ZrN/Cu 2。

ZrAlN 纳米复合膜的制备 Zr 和 Al 靶成 45°放置, Zr 靶功率固定 1.625 kW (325 V, 5 A),通过改变 Al 靶电流来改变功率。Zr 靶是 DC 溅射源,Al 靶是脉冲溅射源(占空比 15.5%,频率 40 kHz)。沉积 Zr 中间层以提高结合强度。之后通入 N_2 到 0.28 Pa,沉积 ZrN 10 min,

然后开 Al 靶,沉积 ZrAlN 薄膜 1 h。调整 Al 靶功率在 0.2 kW, 0.4 kW, 0.8 kW 和 1.2 kW,沉积制备 4 组 ZrAlN 薄膜。能谱分析得知 4 组试样的成分分别为 $Zr_{0.95}Al_{0.05}N$, $Zr_{0.77}Al_{0.23}N$, $Zr_{0.53}Al_{0.47}N$ 和 $Zr_{0.37}Al_{0.63}N$,分别编号为 ZA1, ZA2, ZA3 和 ZA4。

ZrAlN/Cu 纳米多层膜的制备 Zr/Al 合金靶与 Cu 靶成 180°平行放置,基体在真空室内旋转,依次连续通过 Zr/Al 靶与 Cu 靶。待真空度 $< 4 \times 10^{-3}$ Pa 后,充入 N_2 到 0.28 Pa,同时开 Zr/Al、Cu 靶,调节 Cu 靶电流制备 3 组不同厚度的 ZrAlN/Cu/ZrAlN/Cu... 纳米复合膜,3 组试样的成分分别为 $Zr_{0.79}Al_{0.19}Cu_{0.02}N$, $Zr_{0.69}Al_{0.29}Cu_{0.02}N$, $Zr_{0.48}Al_{0.39}Cu_{0.13}N$,分别记为 ZAC1, ZAC2 和 ZAC3。

利用 JSM-6301F 场发射 SEM 观察薄膜截面形貌;利用 XRD 分析相结构;XPS 分析元素化合状态;利用 HRTEM 表征微观结构特征;采用 Nanotest 600 多功能纳米测试仪测定 TC6 和 Si 片试样薄膜硬度,载荷 10 mN;用 MH-5 型显微硬度计,分别以 1.96 N, 2.94 N, 4.9 N 和 9.8 N 载荷压入 Si 基体 ZrAlN 薄膜,以 1.96 N 裂纹形貌为准,按照公式(1)^[24]计算纳米多层膜的断裂韧性值。

$$K_{Ic} = 0.129 \left(\frac{H\sqrt{a}}{\phi} \right) \left(\frac{E\phi}{H} \right)^{0.4} \left(\frac{L}{a} \right)^{-3/2} \quad (1)$$

式中: H - 薄膜硬度; E - 薄膜弹性模量; a - 压痕对角线半长; ϕ - 限制因子; L - 四角裂纹总长。

3 结果与讨论

3.1 ZrN/Cu 纳米多层膜的相结构及性能

3.1.1 相结构

图 1 是磁控溅射几组 ZrN/Cu 纳米多层膜以及相同参数下制备的二元 ZrN 膜的 XRD 谱图。结果发现,涂层中出现 ZrN 的(111), (200), (220), 和(222)衍射峰。同时各试样均存在 Zr(100)的峰,这与沉积工艺吻合:在基体表面沉积 20 min 的 Zr 金属层作为中间层,以提高结合强度,减小应力。图 1 中最下方给出了 ZrN, Cu, Zr 的粉末标准衍射谱线以比较择优取向。

标准卡片上, ZrN 的 $I_0(111)/I_0(200) = 100/86$ 。计算(111)和(200)择优取向因子,结果表明, ZrN 涂层呈现(100)择优取向,而 ZrN/Cu 纳米多层膜呈现(111)择优取向。由于制备 ZrN/Cu 0 纳米多层膜中, ZrN 层的工艺参数与二元 ZrN 膜工艺参数相同,因此,相结构存在差异的原因在于 Cu 干扰二元 ZrN 膜原有的生长形态,抑制了 ZrN 在低表面能(100)方向的生长,而促进其在高表面能(111)方向择优生长。

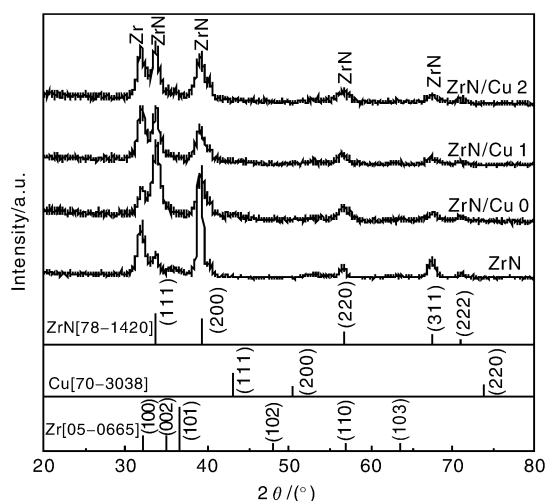


图 1 磁控溅射 ZrN/Cu 纳米多层膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of magneto-control sputtered ZrN/Cu nano multilayer films

图 2 是 ZrN/Cu 0 号试样的 XPS 图。对于 Zr 元素来说, 其 XPS 谱上存在着两个结合能峰(图 2 a), 分别对应 ZrO_2 (182.1 eV) 和 ZrN (184.6 eV) 2 种化合物。XRD 谱中仅出现 ZrN 相, 而没有 ZrO_2 相。结合 XPS 与 XRD 结果表明, Zr 绝大部分与 N 结合形成不同取向的 ZrN 相, 仅有极少部分与 O 结合。图 2 b 中 932.6 eV 处峰对应 Cu 单质; 952.5 eV 处峰对应 CuO 。沉积纳米多层膜时, 真空室内少量残余 O 与活泼的 Cu 结合生成 CuO ,

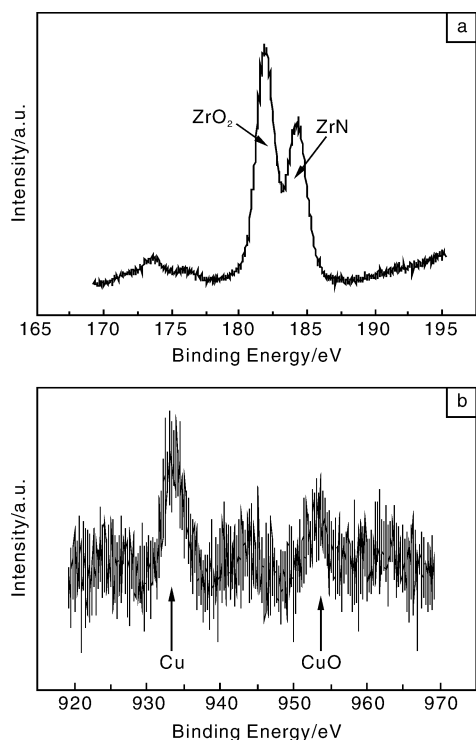


图 2 ZrN/Cu 0 号纳米多层膜的 XPS 图: (a) Zr 3d, (b) Cu 2p

Fig. 2 XPS of ZrN/Cu 0 nano multilayer: (a) Zr 3d and (b) Cu 2p

更多 Cu 以单质形式存在。考虑到 Cu 与 ZrN 的晶体结构相同(NaCl 型 fcc 结构), 少量的 Cu 可能置换 Zr 固溶到 ZrN 晶格中, 但由于 Cu 与 Zr 原子的半径相差较大, 导致固溶度小; 同时由于 Cu 与 ZrN 化学不相容, Cu 与 Zr 不会形成化合物。当试样旋转到 Zr 靶一侧时, 基体表面形成 fcc 结构的 ZrN , 当旋转到 Cu 靶一侧时, Cu 原子沉积到 ZrN 层之上形成单质 Cu 层, 由于 ZrN 的 NaCl 结构模板作用, 当 Cu 含量较少时, Cu 原子在模板引导下以 fcc 结构沉积在 ZrN 层之上, 即形成晶态 Cu 。 Cu 是否能够保持晶态生长受 Cu 膜厚度的限制。

图 3 是 ZrN/Cu 0 号试样膜的截面形貌。 Si 基体上 ZrN/Cu 纳米多层膜的厚度约 $1.6 \mu\text{m}$ 。单层 ZrN 厚度约 50 nm , 单层 Cu 厚度约 10 nm 。ZrN/Cu 1 与 ZrN/Cu 2 号试样的截面形貌表明, ZrN 层厚度约 50 nm , 而单层 Cu 厚度分别为 20 nm 和 50 nm 。

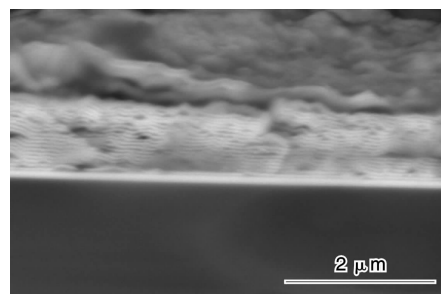


图 3 磁控溅射 ZrN/Cu 0 号纳米多层膜截面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of magneto-control sputtered ZrN/Cu 0 nano multilayer film cross section

3.1.2 硬度及弹性模量

采用纳米压入仪测试了几组纳米多层膜的硬度和弹性模量。所得结果见表 1, 表中同时列出了弹塑性变形特性值及相应的测试条件。

ZrN/Cu 纳米多层膜的硬度约在 $18 \sim 20 \text{ GPa}$ 之间变化, 与单层 ZrN 相同工艺参数制备的二元 ZrN 膜硬度约 19 GPa 。可以看出, 不论是单层 Cu 厚度在 $20, 50 \text{ nm}$ 还是 100 nm , $\text{ZrN/Cu/ZrN/Cu} \dots$ 这种纳米多层结构设计并未提高 ZrN 膜的硬度。其原因在于 fcc 结构的 Cu 本身是一种软相, 具有较多的滑移系, 在较小应力下即可开动滑移, 由此导致单层 ZrN 中的位错运动到 ZrN/Cu 界面时, 塞积的位错密度小, 即该界面对位错运动的阻碍作用弱, 由此位错在应力作用下的运动阻力与二元 ZrN 膜相似, 两类膜层塑性变形行为类似, 故硬度值相近。同时可看到, 不论单质 Cu 成晶态或非晶态以及厚度变化, 都对 ZrN/Cu 这种纳米多层膜的硬度值影响不大。实验系采用恒压 Zr 靶与脉冲 Cu 靶平行放置, 以此形成纳米多层膜, 即 $\text{ZrN/Cu/ZrN/Cu} \dots$ 。本实验中尽管膜层中

Cu 含量都很少,但并不会全部固溶到 ZrN 中(XRD 谱中 ZrN 峰 2θ 无变化),而是以单质形式存在于两层 ZrN 之中。相同工艺制备的 ZrN 膜成明显柱状晶,而添加 Cu 后只是消除了柱状晶,原因在于 Cu 阻碍了 ZrN 的连续生长。

3.1.3 韧性和结合强度

采用压入法测试了纳米多层膜的韧性,表 2 列出了几组 ZrN/Cu 纳米多层膜与二元 ZrN 膜的断裂韧性及相应的测试条件。

图 4 表明, ZrN/Cu 纳米多层膜的断裂韧性约是二

元 ZrN 膜的 2 倍。当纳米多层膜的 Cu 单层厚度为 20 nm (ZrN/Cu 1) 时,多层膜的断裂韧性值最高。尽管 ZrN/Cu 纳米多层结构设计没有提高 ZrN 膜的硬度,但其韧性显著改善。Cu 单层厚度为 50 nm (ZrN/Cu 2) 时,断裂韧性值与 10 nm (ZrN/Cu 0) 和 20 nm (ZrN/Cu 1) 相比稍有降低,其原因可能是 ZrN/Cu 2 号试样的硬度值最低,其屈服强度也最低,由于韧性与强度有关系,故 ZrN/Cu 2 号试样的断裂韧性与前两者相比有所降低。从图 4 可见,各试样的结合强度具有与断裂韧性相同的规律。

表 1 磁控溅射 ZrN/Cu 纳米多层膜纳米压入测试结果

Table 1 Indentation testing results of magneto-control sputtered ZrN/Cu nano multilayer film

No.	Hardness /GPa	Elastic modulus /GPa	Elastic recovery	Plastic work /nJ	Elastic work /nJ	Maximum indent depth/nm	Film thickness / μm
ZrN/Cu 0	20.3	180.8	0.444	0.291	0.428	170.8	0.71
ZrN/Cu 1	18.9	171.2	0.402	0.344	0.426	180.8	0.98
ZrN/Cu 2	18.2	183.8	0.409	0.314	0.408	173.3	0.85
ZrN	18.9	175.6	0.423	0.373	0.427	176.4	0.7

表 2 磁控溅射 ZrN 及 ZrN/Cu 纳米多层膜的断裂韧性及测试条件
Table 2 Fracture toughness and testing conditions of magneto-control sputtered ZrN and ZrN/Cu nano multilayer films

	ZrN	ZrN/Cu 0	ZrN/Cu 1	ZrN/Cu 2
$a/\times 10^{-3}\text{ m}$	8.3	9.1	9.27	8.9
ϕ	3	3	3	3
$L/\times 10^{-3}\text{ m}$	47.2	39.28	35.2	40.4
$K_{IC}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	0.65	1.09	1.13	1.05

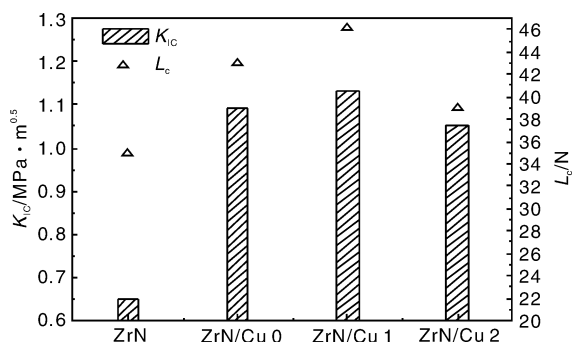


图 4 ZrN/Cu 纳米多层膜与 ZrN 膜的断裂韧性和结合强度比较

Fig. 4 Comparison between fracture toughness and binding strength of ZrN/Cu and ZrN nano multilayer thin films

3.2 ZrAlN 纳米复合膜的结构与性能

3.2.1 显微组织

图 5 是 ZA2 ($\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$) 试样在 Si 基体上脆断后的截面形貌。从下向上依次是: Si 基体, Zr 中间层, ZrAlN 陶瓷层。薄膜的厚度约 $1.7\ \mu\text{m}$ 。

磁控溅射薄膜的微观结构受离子轰击和基片温度的

控制^[25], 结构特征可用结构区域模型 (SZM) 描述。基于实验分析, 该模型把氩气压力 (P_{Ar}) 和基片温度比 T_s/T_m 的参数空间分为 I、T、II 和 III 4 个区域, 其结构特征分别是: 疏松的锥状晶粒结构、致密的纤维状晶粒结构、致密的柱状结构和等轴晶结构。从图 5 中看出, ZrAlN 薄膜致密, 没有锥状结构和微孔, 薄膜截面形貌呈现沿基体垂直方向的柱状结构特征, 薄膜微观结构介于 SZM 中的 T 区和 II 区特征之间。薄膜沉积过程是形核与核长大过程, 最开始以非均匀形核的方式在整个基体表面形核, 随着沉积进行, 由于存在不同位相的晶粒竞争, 逐渐出现择优生长。进一步升高温度, 表面原子的迁移率更大, 同时出现晶界移动和再结晶现象, 晶粒伸长长大而贯穿整个膜层, 呈致密的柱状结构。其余 3 组试样截面形貌与 ZA2 号试样类似, 厚度近似。

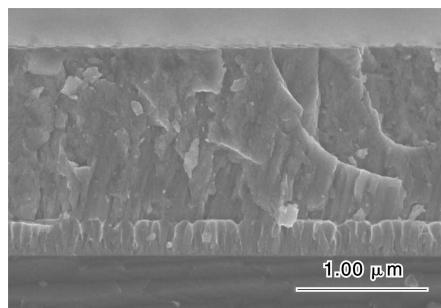


图 5 磁控溅射 $\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$ 截面场发射 SEM 照片

Fig. 5 Film emission SEM image of magneto-control sputtered $\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$ cross-section

3.2.2 相结构

图 6 为 4 组不同 Al 含量的 ZrAlN 涂层的 XRD 谱图。

图中给出 ZrN 与 AlN 的标准衍射谱线以做对比。4 组试样中, Al 含量较少的 ZA1 号 ($\text{Zr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{N}$) 和 ZA2 号 ($\text{Zr}_{0.77}\text{Al}_{0.23}\text{N}$) 涂层在 $2\theta = 39.4^\circ$ 处, ZrN (200) 衍射峰强度最大, 说明涂层呈 (100) 择优取向。理论上讲^[26], (100) 是 ZrN、TiN 等所有 NaCl 型金属氮化物涂层能量最低的原子面, 即热力学上表面能最低, 故往往出现 (100) 择优生长。ZA1 和 ZA2 试样在 $2\theta = 34^\circ$ 附近出现强度不大的衍射峰, 对应 ZrN (111), Al 固溶到 ZrN 晶粒中形成置换固溶体。由于 Al 原子的半径大于 Zr 原子半径, Al 原子替换 Zr 原子固溶到 ZrN 晶格中, 导致晶格畸变, 薄膜内存在压应力, 衍射峰向低角度移动。Al 含量较高的 ZA3 ($\text{Zr}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{N}$) 和 ZA4 ($\text{Zr}_{0.37}\text{Al}_{0.63}\text{N}$) 试样出现了显著的 AlN (100) 衍射峰, 表明薄膜内出现 AlN 第二相。

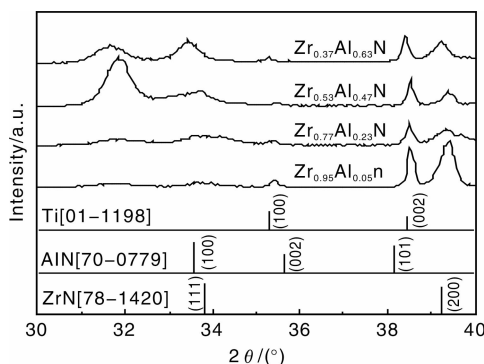


图 6 磁控溅射 ZrAlN 涂层的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of magneto-control sputtered ZrAlN coating

3.2.3 硬度和韧性

图 7 给出了 4 组 ZrAlN 薄膜的硬度、韧性的变化关系。可见 ZA2 号试样的硬度最高 (40.1 GPa), 达到超硬薄膜水平 (一般认为 >40 GPa 即为超硬薄膜)。一般来说, 材料的硬度越高, 韧性越差, 而图 7 出现与此相反的结果, 即薄膜的韧性表现出与硬度相同的变化规律。从图 7 中可以看到 ZA3 与 ZA2 试样的韧性并没有因为硬度的降低而升高, 反而明显低于硬度最高的 ZA2 试样。强度、韧性俱佳的材料一直是材料工作者追求的目标。从该角度看, ZA2 试样的强度高、韧性好, 具有较好的综合力学性能, 而 ZA3 和 ZA4 试样的硬度低、韧性差, 不具备应用前景。

当 Al 含量的原子分数由 23% 增加到 47% 时, ZA2 与 ZA3 的硬度有突变, 硬度值由 40.1 GPa 降低到 17.1 GPa。这与其他研究结果吻合: Y. Makino^[27] 发现 ZrAlN 薄膜的硬度在 30% AlN 和 35% AlN 之间发生突变, 由 46 GPa 降低到 28 GPa, 伴随发生 B1 结构 (立方) 到 B4 结构 (六方) 的转变。

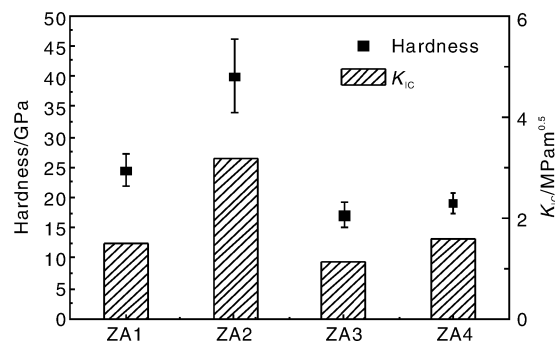
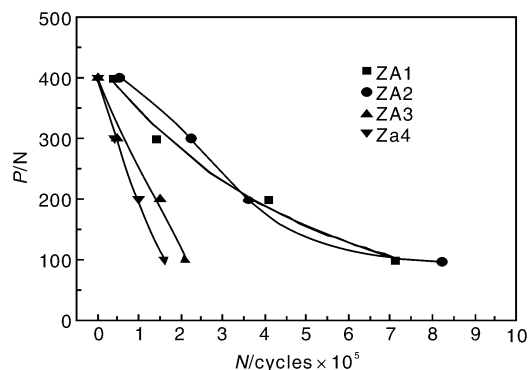


图 7 4 组 ZrAlN 薄膜的硬度与断裂韧性

Fig. 7 Hardness and fracture toughness of ZrAlN thin film of 4 sets

为了进一步准确地评价 4 组 ZrAlN 试样的韧性, 采用小能量多冲法在 100 ~ 400 N 载荷下, 测定载荷 (P) - 周次 (N) 曲线如图 8 所示。结果表明, 不论是低载荷 (100 N) 下, 还是高载荷 (400 N) 下, ZA2 试样的临界破坏周次均大于 ZA3 和 ZA4 试样。小能量多冲法常用于评价涂层耐冲击性能, 该方法中, 涂层在一定的冲击载荷条件下实际所出现的失效形式是内聚力型和结合力型相互竞争的结果, 取决于镀层本身韧性和膜基结合强度两个因素。结合力型破坏的临界周次能够反映镀层的结合强度, 而内聚力型破坏的临界周次能够反映镀层的冲击韧性, 在没有发生结合力型破坏的前提下, 通过比较涂层在某一载荷下发生内聚力型破坏的临界周次, 作为反应涂层韧性的指标。4 组试样均发生了内聚力型的破坏, 故其临界周次可反映涂层韧性的好坏。测试结果证明了 ZA3、ZA4 试样的韧性确实显著低于 ZA2 试样。

图 8 4 组 ZrAlN 薄膜小能量多冲试验的 P - N 曲线Fig. 8 P - N curves of multi-impact test with less energy of ZrAlN thin film of 4 sets

3.2.4 韧性与 Al 含量的关系

图 9, 图 10 和图 11 分别是 2.94 N, 4.9 N 和 9.8 N 载荷下, Si 片基上 ZrAlN 薄膜的压痕形貌。可以看出, 3 种载荷下, ZA1 和 ZA2 试样的压痕边缘完整, 与压头形状吻合, 仅出现径向裂纹; 而 ZA3 与 ZA4 试样严重破

裂,表现出显著的脆性特征。ZrAlN 薄膜在抵抗外载荷压入时的压痕特征,与硬度、韧性测量结果吻合。

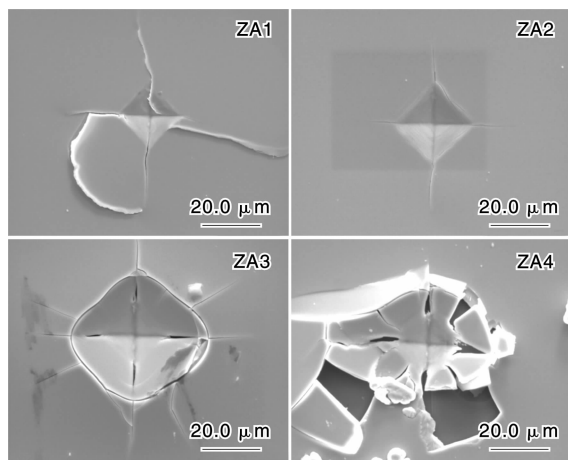


图 9 ZrAlN 涂层在 2.94 N 载荷下压痕形貌

Fig. 9 Indentation morphologies of ZrAlN coating under load of 2.94 N

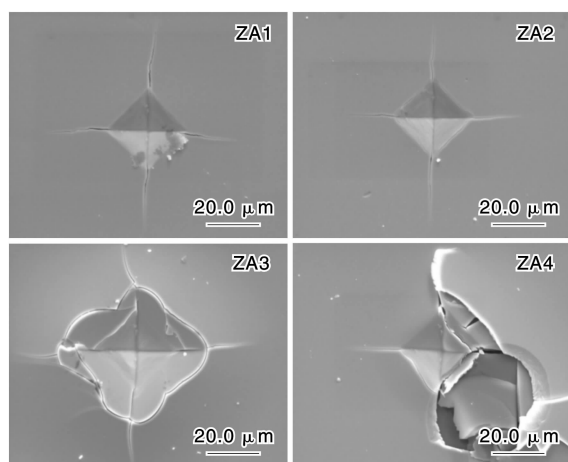


图 10 ZrAlN 涂层在 4.9 N 载荷下压痕形貌

Fig. 10 Indentation morphologies of ZrAlN coating under load of 4.9 N

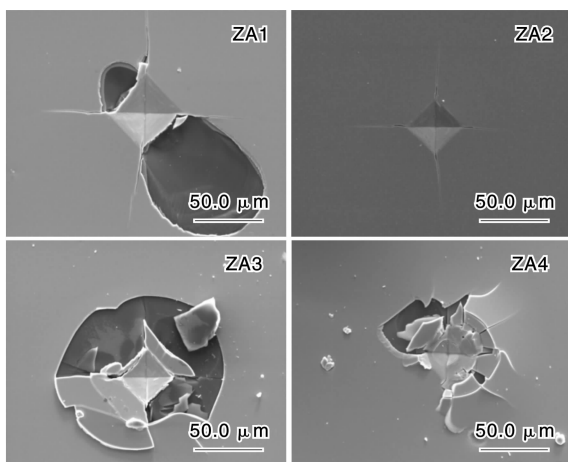


图 11 ZrAlN 涂层在 9.8 N 载荷下压痕形貌

Fig. 11 Indentation morphologies of ZrAlN coating under load of 9.8 N

上述测试结果表明,在某一个 Al 含量成分点下,ZrAlN 薄膜的硬度与韧性随 Al 含量的增加而增加,超过此成分点后,薄膜的硬度显著降低,韧性显著变差。

“Hall-Petch”关系告诉我们,材料强度随晶粒尺寸的减小而增大,即所谓的细晶强化。原因是随着晶粒的减小,晶界所占比例增多,晶粒内部位错的增值和运动受到阻碍。但当晶粒尺寸小于 10 nm 时,材料强度反而随晶粒尺寸减小而降低,原因是晶内位错密度减小,晶界存在大量缺陷,应力作用下原子和空位的迁移和扩散更易发生,于是晶界滑动导致出现反“Hall-Petch”关系的现象。因此要继续提高硬度,必须想办法阻止晶界滑动,即强化晶界。采用两相或多相纳米晶设计是强化晶界的方法之一,不同晶相的滑移系不同,界面较为复杂,可适应和吸收应变,阻止空位的形成,同时多相结构的界面更多,粘接强度大,由此可提高硬度。相与相之间的化学亲和力越强,晶界强化效果越显著。TiN-TiB₂^[28], Ti-B-N^[29], (TiSiAl)N^[30] 以及其他金属氮化物、碳化物和硼化物系统均属于此类。方法之二是使纳米晶相中的某一相向晶界偏析,并阻止晶粒长大。这种结构设计往往能显著提高硬度和弹性模量。其强化效果与偏析相的键合类型、聚集状态及形态有关。如果偏析相本身属于硬质相,由于偏析相限制位错运动,裂纹开裂是释放应变的主要机理,这势必会损失材料的延展性;如果偏析相本身属于软相,既能强化晶界,又能赋予晶界一定的柔性,有利于提高材料韧性。

大量针对 ZrAlN 涂层的研究表明,存在一个 Al 含量的临界点,使得 Al 在 ZrN 晶格中的存在形式发生变化,导致涂层中形成不同的相结构。文献[31]的研究认为,当 $0 < x < 0.43$ 时,形成 fcc NaCl 型的 $Zr_{1-x}Al_xN$,硬度从 21 GPa 增加到 28 GPa;继续增加 Al 含量,开始形成 hcp ZnS 型的 AlN,硬度随之降低。本研究结果再次验证了这一点。少量 fcc 结构的 Al 易溶入 fcc 结构的 ZrN 中,形成固溶体,随着 Al 含量增大,逐渐从 ZrAlN 固溶相中析出立方结构的 AlN 相,此过程伴随着分解能与表面能的竞争过程。为了降低表面能,新相的与母相的界面尽量保持共格关系,由于析出的 AlN 晶格常数与 ZrN 相差很大,如果保持共格会导致产生很大的弹性应力,为了降低弹性应力,形成 AlN 与 ZrN 的半共格界面。这种半共格界面导致形成复杂的相界面,同时 AlN 相形成后产生的晶格畸变导致位错运动受阻,两方面因素共同导致涂层硬度提高。

结合硬度测试结果,ZA3 号试样在 4 组试样中硬度最低, K_{IC} 最小,压痕形貌表明其脆性很大;ZA2 号试样硬度最高, K_{IC} 最大,压痕形貌表明脆性是最小的,并不符合“越硬越脆”的一般规律。这与薄膜键特性相关。

ZA2 号试样的 Al 固溶到 ZrN 晶粒中, 薄膜仍然是 B1 结构, 键特性为金属特性; 而 ZA3 号试样薄膜已经转变为 B4 结构, 表现出强烈的离子键特性, 因此脆性很大。

3.3 ZrAlN/Cu 涂层的结构和性能

3.3.1 相结构

图 12 是钛合金 TC6 基体上 3 组 ZrAlN/Cu 纳米多层膜的 XRD 图谱。结果表明, ZAC1 在 2θ 为 33.8° 附近出现的峰对应 ZrN(111) 峰, 而在 $33.1^\circ \sim 33.2^\circ$ 之间没有 AlN(100) 峰出现, 表明 Al 固溶到 ZrN 晶格中并没有析出 AlN 相; ZAC2 峰值出现在 $33.5^\circ \sim 33.6^\circ$ 之间, 同样, 在 $33.1^\circ \sim 33.2^\circ$ 之间没有 AlN(100) 峰出现, 表明此时 Al 仍然固溶到 ZrN 晶格中, 由于部分 Al 取代 Zr 原子的位置导致 ZrN(111) 衍射峰向低角度方向移动; ZAC3 涂层的 Al 含量最高, 但在 33° 附近并没有 AlN 对应峰, 甚至也未出现 ZrN(111) 对应峰, 而是在 $30^\circ \sim 40^\circ$ 之间出现衍射峰, 分析认为, 过量的 Cu 阻止了 ZrN(111) 生长, 同时形成的 AlN 晶粒细小, 导致未出现明显的 AlN 峰。

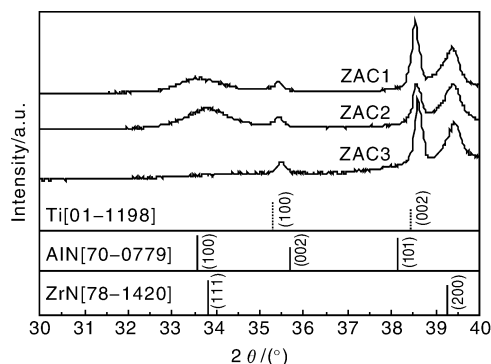


图 12 磁控溅射 ZrAlN/Cu 涂层的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD patterns of magneto-control sputtered ZrAlN/Cu coating

3.3.2 显微组织

图 13 是 ZAC2 试样涂层与基体界面处的 TEM 照片。图中右下方为 Si 基体, 其上黑色区域为预沉积金属层, 其左侧暗黑色区域为 ZrN 过渡层, 再左侧区域为 ZrAlN/Cu 纳米复合膜区域。预沉积金属层没有显著的结构特征。ZrN 过渡层和 ZrAlN/Cu 纳米复合膜不同程度的呈现柱状晶特征。柱状晶方向沿着涂层生长方向。柱状晶粒大小约 $20 \sim 40$ nm。涂层致密, 没有明显的几何缺陷, 但存在大量的点阵缺陷如位错等。过渡层与陶瓷层连续过渡, 没有突变界面, 利于消除应力集中, 提高结合强度。

图 14 是 ZrAlN/Cu 纳米复合膜的高分辨透射电镜 (HRTEM)。最右侧是 ZrN 过渡层, 可以看到柱状晶, 沿着生长方向连续过渡, 逐渐出现了超点阵形貌特征, 点阵周期约 2.5 nm。

3.3.3 硬度及韧性

3 组 ZrAlN/Cu 涂层的硬度、弹性模量以及弹塑性变

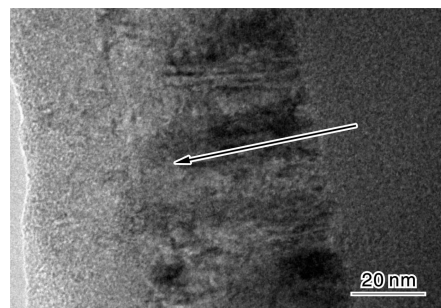


图 13 ZAC2 试样的涂层与 Si 基体界面处的 TEM 照片 (箭头所指为涂层生长方向)

Fig. 13 TEM image of interface between Si matrix and coating of ZAC2 sample (arrow showing region is coating grown direction)

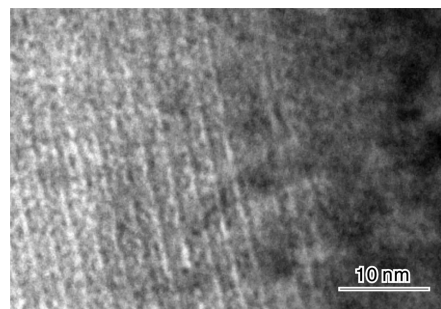


图 14 ZAC2 试样截面的 HRTEM 照片

Fig. 14 HRTEM image of ZAC2 cross-section

形特性值如表 3 所示。ZAC2 的整体硬度最高, 说明其抵抗外物压入其内的能力最强, 同时弹性回复最大。说明 ZAC2 试样不仅硬度最高, 而且弹性变形回复得更多, 外力所做的功更大, 部分地消耗在弹性功上, 材料本身塑性变形小。硬膜 (<40 GPa) 与超硬膜 (>40 GPa) 的典型纳米压入加载卸载曲线有明显不同。硬膜的弹性恢复值一般不到 50%, 而超硬膜的弹性恢复达到 80% 以上。ZAC2 的硬度达到 41.7 GPa, 弹性恢复达到 71%, 已经达到超硬膜水平。如此高的弹性恢复可以用裂纹模型加以解释: 由于纳米裂纹频繁的转向和分岔, 阻止了其扩展, 在高外加应力作用下产生了许多纳米裂纹, 吸收了大量的能量。在卸载过程中, 裂纹能够轻易的复合并释放出吸收的能量。

图 15 是 ZAC2 涂层在 1.96N, 2.94N, 4.9N 和 9.6N 载荷下的压痕形貌。ZAC2 试样的压痕裂纹最短, 在 1.96N 时仍未出现裂纹, 表明该涂层具有优异的断裂韧性。而且, 即使压痕深度超过了涂层的厚度, 也仅在压痕坑中出现环状裂纹, 而没有对角裂纹 (或裂纹很短)。涂层显示了高的弹性恢复和韧性。由于 1.96N 载荷下在压痕裂纹长度值很小, 已经不能用公式 (1) 计算涂层断裂韧性值。由于该试样的硬度很高, 塑性功很小, 所以外加载荷对脆性 Si 基体影响明显。

表 3 磁控溅射 ZrAlN/Cu 涂层纳米压入测试结果

Table 3 Nano indentation measuring results of magneto-control sputtered ZrAlN/Cu coating

No.	Hardness /GPa	Elastic modulus /GPa	Elastic recovery	Plastic work /nJ	Elastic work /nJ	Maximum indent depth/nm	Film thickness / μm
ZAC1	27.0	225.8	0.49	0.211	0.409	147.4	0.79
ZAC2	41.7	257.8	0.71	0.130	0.414	127.1	1.48
ZAC3	18.6	205.4	0.36	0.315	0.381	169.6	2.37

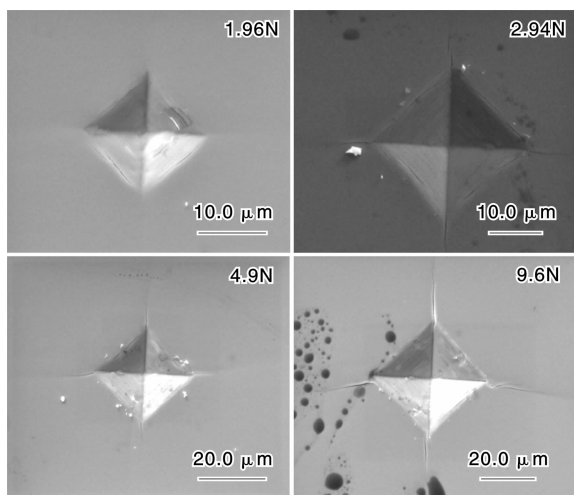


图 15 ZAC2 涂层不同压入载荷下压痕形貌

Fig. 15 Indentation morphologies of ZAC2 coating under different indentation loads

图 16 和图 17 分别比较了 ZAC1 和 ZAC3 涂层在 1.96N、2.94N、4.9N 和 9.6N 载荷下的压痕形貌。根据压痕径向裂纹的长度和压痕形貌定性比较涂层韧性,发现 ZAC1 涂层的韧性较好。由于在 1.96N 载荷下没有出现径向裂纹,亦无法用公式(1)计算涂层的 K_{IC} 值。因此,这里无法定量比较 3 组试样涂层的断裂韧性。由于

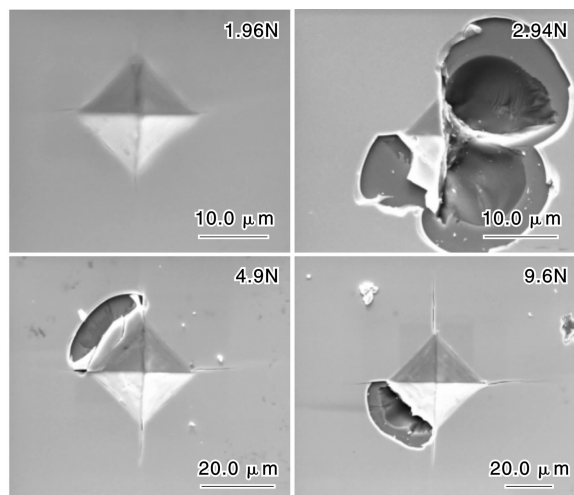


图 16 ZAC1 涂层在不同压入载荷下压痕形貌

Fig. 16 Indentation morphologies of ZAC1 coating under different indentation loads

ZAC1 的 Al 含量与 ZA2 差不多,而韧性好于 ZA2,由此, Cu 起到提高涂层韧性作用。ZAC3 涂层在各个载荷下其径向裂纹长度均大于 ZAC1 和 ZAC2,其原因是涂层中 Al 的含量过高,在涂层中形成 hcp AlN 相,降低了涂层的塑性。实验结果表明,这几组涂层的韧性显著优于前述所制备的 ZrN/Cu 和 ZrAlN 涂层。

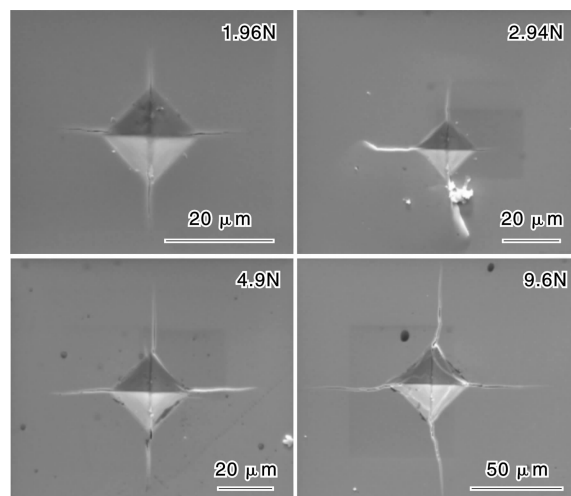


图 17 ZAC3 涂层在不同压入载荷下压痕形貌

Fig. 17 Indentation morphologies of ZAC3 coating under different indentation loads

4 结 论

(1) ZrN/Cu 纳米多层膜的断裂韧性约是二元 ZrN 膜的 2 倍。当纳米多层膜的 Cu 单层厚度为 20 nm 时,多层膜的 K_{IC} 值最高。尽管 ZrN/Cu 纳米多层结构设计没有提高 ZrN 膜的硬度,但其韧性显著改善。Cu 单层厚度 50 nm 时, K_{IC} 与 10 nm 和 20 nm 相比稍有降低。

(2) ZrAlN 薄膜的硬度与 Al 含量密切相关, Al 原子质量为 23% 的薄膜硬度 > 40 GPa, 47% 的薄膜硬度降低到 17.1 GPa。硬度最大的 $Zr_{0.77}Al_{0.23}N$ 薄膜韧性最好, $K_{IC} = 3.17 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; 而硬度最小的 $Zr_{0.53}Al_{0.47}N$ 薄膜韧性最差, $K_{IC} = 1.13 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。ZrAlN 纳米复合膜这种性能的变化与相结构有关。

(3) 分别以 ZrAlN 层和 Cu 层为调制结构制备的 ZrAlN/Cu 纳米复合膜具有硬度高、韧性好的性能优势。

参考文献 References

- [1] Koehler J S. Attempted to Design a Strong Solid [J]. *Physical Review B*, 1970, 2(2): 547–551.
- [2] Liu Mingxia (刘明霞), Huang Ping (黄 平), Zhang Jianmin (张建民), et al. 纳米多层膜“软”相结构参量对硬度的 Hall-Petch 表征 [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2008, 57(4): 60–64.
- [3] Yang W M, Tsakalakos T, Hiliard J E. Enhanced Elastic Modulus in Composition-Modulated Gold-Nickel and Copper-Palladium Foils [J]. *Journal of Applied Physics*, 1977, 48(3): 876–879.
- [4] Arias D, Devia A, Velez J. Study of TiN/ZrN/TiN/ZrN Multilayers Coatings Grown by Cathodic Arc Technique [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(18/19): 2 999–3 003.
- [5] Pinakidou F, Katsikini M, Paloura E C, et al. Nanostructural Characterization of TiN-Ni Films: A XAFS Study [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2011, 176(6): 473–476.
- [6] Kong Ming (孔 明), Yue Jianling (岳建岭), Li Geyang (李戈杨). 陶瓷硬质纳米多层膜研究进展 [J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2010, 25(2): 113–119.
- [7] Ziebert C, Ulrich S. Hard Multilayer Coatings Containing TiN and/or ZrN: a Review and Recent Progress in Their Nanoscale Characterization [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surface and Films*, 2006, 24(3): 554–583.
- [8] Kim I W, Li Q, Marks L D, et al. Critical Thickness for Transformation of Epitaxially Stabilized Cubic AlN in Superlattices [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(7): 892–894.
- [9] Lao Jijun (劳技军), Hu Xiaoping (胡晓萍), Yu Xiaojiang (虞晓江), et al. AlN 在 AlN/VN 纳米多层膜中的相转变及其对薄膜力学性能的影响 [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2003, 52(9): 2 259–2 263.
- [10] Koehler J S. Attempt to Design a Strong Solid [J]. *Physical Review B (Solid State)*, 1970, 15: 547–551.
- [11] Du Huijing (杜会静), Tian Yongjun (田永君). 超硬纳米多层膜致硬机理研究 [J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2006, 21(4): 769–775.
- [12] Andrievski R A. Properties of Multilayer and Alloyed PVD Films on the Base of TiN [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1996, 14(1/3): 105.
- [13] Abadias G, Pailloux F, Dub S N. Epitaxial Growth and Mechanical Properties of (001) ZrN/W Nanolaminates [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(15): 3 683–3 687.
- [14] Wong M S. Preparation and Characterization of AlN/ZrN and AlN/TiN Nanolaminate Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133/134: 160–165.
- [15] Li Chengming (李成明), Sun Xiaojun (孙晓军), Zhang Zengyi (张增毅), et al. ZrN 及其多层膜的性质和耐腐蚀性能 [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报), 2003(4): 55–58.
- [16] Chen K Y, Bielawski M. Interfacial Fracture Toughness of Transition Metal Nitrides [J]. *Surface and Coating Technology*, 2008, 203(5/7): 598–601.
- [17] Musil J, Jirout M. Toughness of Hard Nanostructured Ceramic Thin Films [J]. *Surface and Coating Technology*, 2007, 201: 5 148–5 152.
- [18] Song Z X, Wang J A and Li Y H, et al. The Self-Formation Graded Diffusion Barrier of Zr/ZrN [J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87(3): 391–393.
- [19] Musil J, Karvankova P, Kasl J. Hard and Superhard Zr-Ni-N Nanocomposite Films [J]. *Surface and Coating Technology*, 2001, 139: 101–109.
- [20] Musil J, Zeman P. Structure and Microhardness of Magnetron Sputtered ZrCu and ZrCu-N Films [J]. *Vacuum*, 1999, 52: 269–275.
- [21] Zeman P, Cerstvy R, Musil J. Structure and Properties of Hard and Superhard Zr-Cu-N Nanocomposite Coatings [J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, A289, 189–197.
- [22] Mu Jingjing (穆静静), Wang Congjing (王从晶), Ma Jie (马 捷), et al. 多弧离子镀 TiN/Cu 纳米复合多层膜致硬机理的探讨 [J]. *Hot Working Technology* (热加工工艺), 2008(8): 15–17.
- [23] Sheng S H, Zhang R F, Veprek S. Phase Stabilities and Thermal Decomposition in the $Zr_{1-x}Al_xN$ System Studied by ab Initio Calculation and Thermodynamic Modeling [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56: 968–976.
- [24] Methrotra P K, Quintio D J. Techniques for Evaluating Mechanical Properties of Hard Coatings [J]. *J Vac Sci Technol*, 1985, A3(6): 2 401–2 405.
- [25] Thornton J A. Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coating [J]. *J Vac Sci Technol*, 1974, 11(4): 666–669.
- [26] Larijani M M. Structural and Mechanical Properties of ZrN films Prepared by Ion Beam Sputtering with Varying N_2/Ar Ratio and Substrate Temperature [J]. *Vacuum*, 2006, 81: 550–555.
- [27] Makino Y, Mori M, Miyake S. Characterization of Zr-Al-N Films Synthesized by a Magnetron Sputtering Method [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 193(1/3): 219.
- [28] Yang Zhenlin, Ouyang Jiahu, Liu Zhanguo. Wear Mechanisms of TiN-TiB₂ Ceramic in Sliding Against Alumina from Room Temperature to 700 C [J]. *Ceramics International*, 2010, 36(7): 2 129–2 135.
- [29] Khobta I, Petukhov O, Vasyukiv O. Synthesis and Consolidation of TiN/TiB₂ Ceramic Composites via Reactive Spark Plasma Sintering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(5): 1 601–1 606.
- [30] Carvalho S, Rebouta L, Ribeiro E. Structural Evolution of Ti-Al-Si-N Nanocomposite Coatings [J]. *Vacuum*, 2009, 83(10): 1 206–1 212.
- [31] Lamni R, Sanjines R, Parlinska-Wojtan M, et al. Microstructure and Nanohardness Properties of Zr-Al-N and Zr-Cr-N Thin Films [J]. *J Vac Sci Technol*, A 2005, 23(4): 593–599.