

陶瓷硬质纳米多层膜研究进展

孔明¹, 岳建岭², 李戈扬¹

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240; 2. 上海海事大学 海洋材料与工程研究院, 上海 201306)

摘要: 陶瓷纳米多层膜因其超硬效应而成为近年的研究热点. 本文对这类人工材料的研究进展和存在的不足进行了评述, 并展望了进一步研究的方向. 二十年来, 陶瓷纳米多层膜的实验研究已取得明显进展: 在微结构特征方面, 两调制层形成共格外延生长结构是纳米多层膜产生超硬效应的必要微结构条件已成为共识; 材料组合方面, 由于模板效应, 不同结构类型的材料, 甚至非晶材料都可在纳米多层膜中形成共格外延生长结构, 高硬度纳米多层膜材料体系已得到大大的拓展. 与此相比较, 对纳米多层膜强化机制和设计准则的研究相对滞后, 仍停留在以金属纳米多层膜基于位错运动受阻于界面的理论解释上. 因而, 建立适合于陶瓷纳米多层膜的强化机制和设计准则; 拓展纳米多层膜的材料组合, 开发以碳化物、硼化物甚至氧化物为基的纳米多层膜将成为进一步研究的方向.

关键词: 纳米多层膜; 超硬效应; 共格生长; 模板效应; 强化机制

中图分类号: O484

文献标识码: A

Research Development of Hard Ceramic Nano-multilayer Films

KONG Ming¹, YUE Jian-Ling², LI Ge-Yang¹

(1. State Key Lab of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Institute of Marine Materials Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Ceramic nanomultilayers are becoming hot research because of superhardness effect. Recent progresses and limitations in the research of these artificial hard materials is reviewed, and possible future work is highlighted. Over the past two decades, numerous experimental studies have been conducted leading to significant progress in the exploring of new superhard nanomultilayer systems and understanding of their microstructures. In the aspect of microstructure, it is now commonly accepted that the formation of coherent interface between modulation layers is a critical microstructure prerequisite for nanomultilayers to obtain superhardness. In the aspect of developing new nanomultilayer systems, owing to the template effect, coherent epitaxial growth can be easily realized between two modulation layers even if they naturally have different crystalline structures or one of them exists in amorphous, and material combination that is able to achieve superhardness are thus greatly expanded. On the other hand, in contrast to experimental studies, relatively slow progress has been achieved in theoretical studies aimed in explaining the hardening mechanism of these ceramic nanomultilayers. The mainstream theory currently employed is still the one that was proposed twenty years ago to explain the hardness anomaly enhancement in nanomultilayers formed by metal components, with emphasis on impediment to dislocation motion by interfaces. Therefore, future works should involve in building up new hardening mechanisms and design principles that can be applied to ceramic nanomultilayers, and exploring new multilayer material combinations such as carbides, borides, and even oxides.

Key words: nanomultilayers; superhardness effect; coherent growth; template effect; hardening mechanism

1970年, Koehler^[1]提出了纳米多层材料的概念以及相应的强化机制和设计准则, 预测两种材料以

纳米量级交替沉积形成的纳米多层膜可呈现硬度异常升高的超硬效应. 继1977年从实验上发现两种金

收稿日期: 2009-05-13, 收到修改稿日期: 2009-06-30

基金项目: 国家自然科学基金(U0774001); 国家科技支撑计划(2008BAF32B06)

作者简介: 孔明(1980-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 李戈扬, 教授. E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

属组成的纳米多层膜具有硬度异常升高的超硬效应后^[2], 1987 年又发现两种氮化物组成的陶瓷纳米多层膜也可产生超硬效应^[3]. 由于陶瓷材料本身硬度较高, 陶瓷纳米多层膜的硬度可超过 50GPa, 仅次于金刚石和立方氮化硼(c-BN), 成为一条获得高硬度涂层材料的有效新途径^[4]. 而且, 材料组合多样化带来的性能可裁剪性, 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, 展示出广阔的应用前景. 特别是, 与金刚石和立方氮化硼等本征硬质材料通过强健能获得高硬度的机制不同, 纳米多层膜通过人工设计的特殊微结构获得高硬度的强化机制, 具有更为重要和深远的理论研究价值.

本文对纳米多层膜近年来的研究进展和存在的问题进行简要总结, 并在此基础上展望了进一步的研究方向.

1 纳米多层膜的材料组成和微结构特征

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. 其调制结构用两个参数描述, 即: 两调制层厚度(l_A , l_B)之和的调制周期 Λ ($\Lambda = l_A + l_B$) 和两调制层厚度之比的调制比 R ($R = l_A : l_B$). 在界面结构方面, 由于材料组成繁多, 结构各异, 使得纳米多层膜的界面结构非常复杂.

1.1 金属氮化物纳米多层膜

对氮化物纳米多层膜材料组成和微结构特征的研究已进行了大量的工作, 取得许多成果并形成了一些共识. 这些研究具有如下特征:

1) 在材料组合方面, 这类纳米多层膜主要由过渡金属 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 以及 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.

2) 在微结构特征方面, 这些研究大多采用了两调制层厚度比不变的设计, 主要关注了调制周期对多层膜生长结构与力学性能的影响. 研究发现纳米多层膜硬度的异常升高主要产生于 5 ~ 10nm 的小调制周期范围内, 并且, 产生超硬效应的纳米多层膜都具有两调制层形成共格界面的微结构特征.

Ziebert 等^[5]详细地评述了这些工作. 然而, 由于这些研究所采用的两调制层厚度比不变的结构设计, 很难揭示纳米多层膜界面结构对其力学性能影响的本质, 因而常会对一些纳米多层膜体系是否存在超硬效应产生争议. 例如, 对于 ZrN/TiN 纳米多层膜, 徐晓明等^[6]报道在调制周期 $\Lambda = 6.69\text{nm}$ 时获得了

33GPa 的高硬度, 而 Soe 等^[7]的研究却认为该体系的纳米多层膜在调制周期 Λ 小于 10nm 时不产生超硬效应, 其硬度甚至低于 TiN 和 ZrN 单层膜的硬度, 仅为 18GPa.

1.2 纳米多层膜中的模板效应

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”. 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. 例如, AlN 的稳定结构为闪锌矿类型的六方结构, 其转变为 NaCl 类型的立方结构在室温下需要 23GPa 以上的高压才能实现^[8], 即使在 1800K 的高温下, 这一转变也需要 14 ~ 16GPa 的高压^[9]. 然而, 在与 NaCl 结构的 TiN 或 VN 组成纳米多层膜时, AlN 则可在厚度小于 2 ~ 3nm 时因 TiN 或 VN 晶体层的模板作用而转变为立方结构, 并与 TiN 或 VN 形成共格外延生长, 纳米多层膜相应产生硬度升高的超硬效应^[10-12]. 图 1 示出了不同调制周期时 VN/AlN 纳米多层膜的 HRTEM 像^[12]. 图 1(a)中, 多层膜的调制周期为 3.6nm, 此时 AlN 呈现为亚稳的立方结构, 并与立方结构的 VN 实现共格外延生长. 而当调制周期增大到 13.8nm 后(图 1(b)), AlN 又转为以六方结构生长, 多层膜的共格外延生长结构遭到阻碍而形成了“砖墙”型结构.

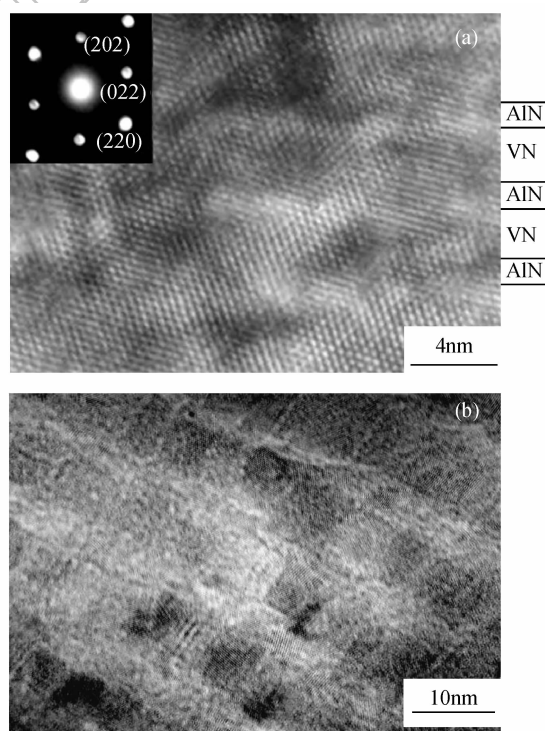


图 1 VN/AlN 纳米多层膜的 HRTEM 图像^[12]

Fig. 1 HRTEM images of VN/AlN nanomultilayers^[12]

(a) $\Lambda = 3.6\text{nm}$; (b) $\Lambda = 13.8\text{nm}$

纳米多层膜晶体生长的模板效应可以由体系能量最小化的热力学条件进行解释. 气相粒子在异质表面形核并生长时, 体系的总能量 E_T 主要由下式^[11]确定

$$E_T = (E_B + E_S)l + E_I \quad (1)$$

式中, E_B 是新沉积层无应力状态下的体积自由能, E_S 是共格应变能, E_I 为界面能, l 为新沉积层的厚度.

初期沉积时, 由于 $l \rightarrow 0$, E_I 为 E_T 的主要部分, 由于形成共格结构将使 E_I 取得最小值, 因而新沉积层将以与模板层晶体相同结构, 或者是尽管晶体结构不同, 但可形成共格界面的结构生长, 从而降低体系的能量. 而随沉积层厚度的增加, 由于亚稳相的体积能大于稳定态的体积能, 并且两调制层的共格应变能也随之增大, 亚稳相在厚度超过某一临界值后又转变为以稳定态生长, 多层膜的共格结构因而遭到破坏.

研究表明, 以六方结构存在的 $\text{TaN}^{[13]}$ 、 $\text{NbN}^{[14]}$ 和 $\text{CrN}_{0.6}^{[15]}$ 也可在与 TiN 组成的纳米多层膜中因模板效应而形成立方结构的亚稳相, 其临界厚度分别为 6、9 和 6nm.

事实上, 气相沉积中的模板效应很早就已经被认识到, 例如, 当 Cu 在 Ag(001) 面外延生长时会转变为体心立方结构, 两者形成 $(001) \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{bcc-Cu}} // (001) \langle 010 \rangle_{\text{fcc-Ag}}$ 的共格关系. 自然界没有 bcc 结构的 Cu 晶体, 体心立方的 Cu 是一种 Cu 的孪晶^[16]. 只是这种孪晶体的厚度仅为若干纳米, 通常对材料性能影响不大, 未受重视. 而纳米多层膜因其调制层厚度仅若干纳米以及存在大量异质界面的特征, 使得模板效应导致的微结构改变和性能异常现象得以凸现. 利用模板效应控制纳米多层膜微结构并开发新的材料体系已成为近年来纳米多层膜研究的重要特征之一, 且取得了许多进展.

1.3 纳米多层膜中的非晶晶化

模板效应不但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, $\text{SiC}^{[17]}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4^{[18-20]}$ 、 $\text{BN}^{[21]}$ 和 $\text{C}_3\text{N}_4^{[22]}$ 等气相沉积态为非晶的化合物也可在厚度小于 1nm 时因 TiN、ZrN、AlN 等晶体调制层的模板效应而晶化, 并与晶体模板层形成共格外延生长结构. 图 2 的 TiN/SiC 纳米多层膜 HRTEM 像^[17]显示, 浅色的 SiC 调制层在厚度为 0.6nm 时被晶体化, 并与深色的 TiN 调制层 (4.0nm) 形成共格外延生长结构. 图 3 的 XRD 谱表明, 尽管 SiC 单层膜为非晶, 而 NaCl 结构的 TiN (111) 晶面衍射峰强度也不高, 但形成多层膜后, 在

SiC 层厚度小于 0.8nm 时, 多层膜的 (111) 衍射峰显著升高 (称为多层膜的 (111) 衍射峰是因其也包含了 SiC 晶化为立方结构所作出的贡献), 强度可达 TiN 多层膜相应衍射峰强度的 50 倍以上, 显示出两调制层晶体化程度同时得以提高的晶体生长“互促效应”. 在此效应下, 不但非晶的 SiC 可以因 TiN 晶体层的模板效应而晶化, 而且晶化后的 SiC 调制层又反过来促进在其上外延生长的 TiN 模板层晶体完整性的进一步提高, 多层膜因而生长为 NaCl 结构的强烈 (111) 择优取向柱状晶. 与传统的柱状晶不同, 共格外延生长的纳米多层膜柱状晶具有结构上连续, 而成分上周期变化的特征.

与两晶体调制层因模板效应形成亚稳相仅需从热力学上考虑不同, 非晶调制层的晶体化不但要从热力学方面, 更需从动力学方面考虑其原因. 在热力学方面, 模板层 (如 TiN) 的晶体表面为非晶材料 (如 SiC) 形成晶态提供了最低界面能的条件, 然而晶体

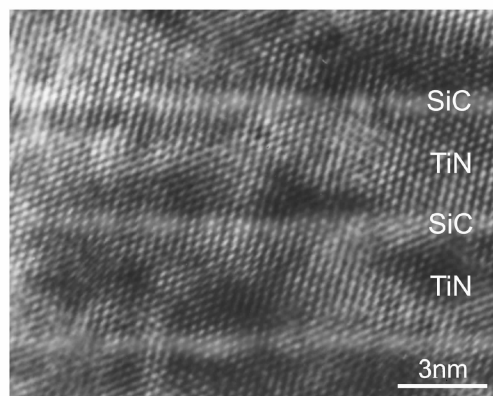


图2 TiN(4.0nm)/SiC(0.6nm)纳米多层膜的 HRTEM 图像^[17]
Fig. 2 HRTEM image of TiN (4.0nm)/SiC (0.6nm) nanomultilayers^[17]

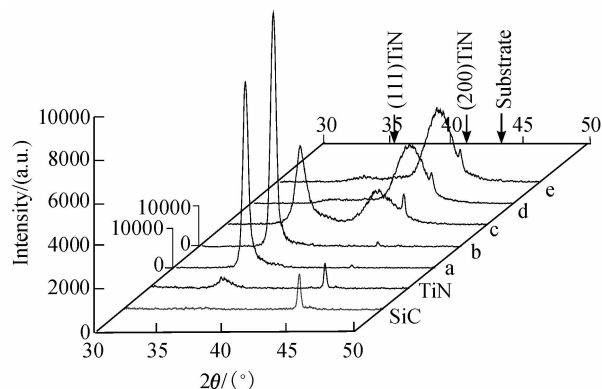


图3 TiN/SiC 纳米多层膜和 TiN、SiC 单层膜的 XRD 图谱^[17]
Fig. 3 XRD patterns of TiN/SiC nanomultilayers and TiN, SiC monolithic films^[17]

(a) $l_{\text{SiC}} = 0.4\text{nm}$; (b) $l_{\text{SiC}} = 0.6\text{nm}$; (c) $l_{\text{SiC}} = 0.8\text{nm}$; (d) $l_{\text{SiC}} = 1.6\text{nm}$; (e) $l_{\text{SiC}} = 2.4\text{nm}$

化的实现还需要动力学条件的配合。众所周知,气相沉积薄膜生长中最重要的动力学因素是沉积粒子在薄膜生长面上的移动性^[23],移动能力强时,沉积粒子就可以从次低势能的亚稳位置越过能垒到达最低能量位置从而形成晶态,反之,沉积粒子就将滞留于亚稳位置形成非晶态。沉积粒子的移动性不但与其达到薄膜生长面后的剩余能量以及基片温度等沉积参数有关,也与薄膜生长面的性质密切相关。在异质生长面上沉积时,沉积粒子的移动性会有所改变,当移动能力增强时,非晶材料就可得以晶化并与晶体模板层实现共格外延生长。但是,由于异质生长面对沉积粒子移动性的作用具有短程性,随着被晶化层厚度的增加,新沉积粒子改变为在同质材料表面上生长,其移动能力迅速降低,生长模式又转变为非晶形式,因而,非晶材料因模板效应而形成的晶化层厚度一般不超过 1nm。

1.4 含氧化物纳米多层膜

为了提高刀具涂层的高温抗氧化性,Sproul^[4]提出了采用两种氧化物制备具有超硬效应纳米多层膜的技术路线,以期获得兼具高硬度和优良抗氧化性的刀具涂层材料,然而,按此路线制备的 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米多层膜却未能获得硬度升高的效果。

基于纳米多层膜中非晶体晶化的原理,采用立方结构的 TiN、ZrN、VN 以及六方结构的 AlN 作为晶体模板层,使通常气相沉积为非晶态的 SiO_2 、 Al_2O_3 、AlON 等氧化物在厚度为小于 1nm 时晶体化,并与晶体模板层形成共格外延生长结构,所得的 TiN/SiO_2 ^[24]、 $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[25]、 TiN/AlON ^[26]、 ZrN/AlON ^[27]、 VN/SiO_2 ^[28]、 VN/AlON ^[29] 和 AlN/SiO_2 ^[30] 等纳米多层膜都获得了硬度显著升高的超硬效应。

值得注意的是,在以上纳米多层膜中,虽然同为立方结构, TiN 呈现(111)织构, ZrN 和 VN 呈现(200)织构,而六方结构的 AlN 为(0001)织构,但它们都可以使 SiO_2 等非晶材料晶体化,并分别与模板层在相应晶面上实现共格外延生长。不同种类的非晶材料可以在各种晶体类型模板层的不同晶面上晶化的现象,表明模板效应在异质材料的气相沉积中具有广泛的普遍性。

1.5 MeN/Si₃N₄ 纳米多层膜

非晶 Si_3N_4 在纳米多层膜中的晶体化也是一个重要的例子。2000 年, Veprek 等^[31]报道在三维结构的 TiN/ Si_3N_4 纳米复合膜中获得了 80~105GPa 的超高硬度,这一超过金刚石薄膜硬度(70~90GPa)的结果引起了世界范围的竞相研究。尽管迄今尚无人重复出这一高硬度的结果,但大量的实验表明,采用

Si_3N_4 界面相分隔并包裹 TiN 或其他氮化物(MeN)晶体从而形成三维纳米结构确实是一条获得高硬度薄膜的有效途径。对于 TiN/ Si_3N_4 纳米复合膜的强化机制,目前仅有的理论解释是 Veprek 提出的非晶包裹纳米晶模型^[32]。该模型认为,复合膜中的 Si_3N_4 界面相为厚度仅为约 0.3nm 的非晶层,分隔并包裹了直径小于 10nm 的等轴 TiN 晶体。Veprek 将此模型写作 nc-TiN/a- Si_3N_4 。

采用 TiN/ Si_3N_4 纳米多层膜的设计,模拟非晶 Si_3N_4 与 TiN 晶体层的界面结构的研究^[18],由于 TiN 晶体层的模板作用,非晶 Si_3N_4 层在厚度小于 0.7nm 时被晶体化,并与 TiN 的(111)晶面实现共格外延生长,多层膜呈现超硬效应,而当 Si_3N_4 层厚超过 1nm 后, Si_3N_4 又转为以非晶态生长,纳米多层膜的共格结构遭到破坏,其硬度也迅速降低。TiN/ Si_3N_4 纳米多层膜中 Si_3N_4 生长方式的转变导致了微结构变化和力学性能的改变,这一现象与 TiN/ Si_3N_4 纳米复合膜硬度随 Si_3N_4 含量微小增加即迅速降低的现象呈现很好的对应关系。Hultman 等^[33], Söderberg 等^[34-35]也相继报道了类似的研究结果。对于以上采用多层膜方法模拟 Si_3N_4 界面相存在方式的研究结果, Veprek 也表示认同,并表示他所提出的 nc-TiN/a- Si_3N_4 模型中 Si_3N_4 为非晶是依据当时复合膜的 XRD 实验分析中未发现 Si_3N_4 的晶体特征峰而推测的,“a- Si_3N_4 ”的表述仅表明其为 X 射线非晶(X-ray amorphous)而已^[36]。基于对微结构特征的新认识,提出了纳米复合膜的强化机制应予重新考虑的观点^[18,33]。

对 MeN/ Si_3N_4 纳米多层膜的研究已有许多报道,其中, TiN/ Si_3N_4 ^[18], ZrN/ Si_3N_4 ^[19] 和 AlN/ Si_3N_4 ^[20] 等纳米多层膜获得了超硬效应,而 CrN/ Si_3N_4 ^[37], HfN/ Si_3N_4 ^[38] 和 NbN/ Si_3N_4 ^[39] 等纳米多层膜却被报道未获得硬度的升高。对这些报道的深入分析可以发现,在获得超硬效应的 MeN/ Si_3N_4 纳米多层膜中, Si_3N_4 层都在厚度小于 1nm 时得到晶化,并与 MeN 层形成共格外延生长结构。而一旦 Si_3N_4 层厚度超过 1nm,其又转变为以非晶态生长,多层膜的共格结构遭到破坏导致其硬度明显降低。未获得超硬效应的 CrN/ Si_3N_4 、HfN/ Si_3N_4 和 NbN/ Si_3N_4 均采用了两调制层厚度比不变的结构设计,其 Si_3N_4 层都因厚度大于 1nm 以非晶态存在,因而未得到硬度提高也属正常。因而,文献[19]曾预测:只要将 Si_3N_4 层的厚度减小到 1nm 以下,基于模板效应的普遍性, CrN/ Si_3N_4 、HfN/ Si_3N_4 和 NbN/ Si_3N_4 纳米多层膜也可因 Si_3N_4 层的晶化而获得硬度的升高。Wen 等^[40]对 NbN/ Si_3N_4 纳米多层膜研究的最新报道证实了这一点。

2 纳米多层膜的强化机制

Koehler 基于两种金属共格外延生长的结构模型提出了纳米多层膜由于模量差导致强化的模量差理论^[1]. 该理论认为, 位错穿越由不同剪切模量的材料形成共格界面时, 将受到镜像力的作用而需要一个附加的力, 由此造成纳米多层膜硬度的提高, 其相对于低硬度层的最大硬度增量可以由下式给出.

$$\Delta H_{\max} = \frac{3RG_A \sin \theta}{8\pi m} \quad (2)$$

这里 m 为 Taylor 因子, $R = (G_B - G_A)/(G_A + G_B)$, G_A 和 G_B 分别为多层膜两调制层的剪切模量, 并且 $G_B > G_A$, θ 为多层膜位错滑移面与 A/B 界面夹角.

而 Kato 等^[41]提出的交变应力场理论则认为, 由于晶格错配的存在, 位错在从受拉应力的调制层穿越界面进入受压层时将受到阻碍, 从而纳米多层膜得以强化. 多层膜的强化不但与两调制层的模量相关, 也与它们的晶格错配度密切相关, 其最大硬度增量可由下式确定:

$$\Delta H_{\max} \approx 3\sigma = \frac{\sqrt{6}}{2}AE\eta \quad (3)$$

式中 η 为多层膜中两调制层之间的晶格错配度, E 为多层膜两调制层材料的平均弹性模量, A 为多层膜的调制幅值, 其大小与多层膜的调制周期和调制比等有关.

另外, 还有 Anderson 等^[42]将 Hall-Petch 效应用于解释纳米多层膜超硬效应等多种强化机制.

然而, 所有这些纳米多层膜的强化理论, 都是基于位错运动在界面受阻而展开的, 它们虽可以解释由两种金属组成的纳米多层膜的超硬效应(尽管仍存在争议), 但却难以解释陶瓷纳米多层膜产生的硬度异常升高现象. 因为, 众所周知, 位错运动并不是陶瓷材料变形的的主要方式. 事实上, 目前仍不能仅通过理论分析预测由两种材料组成的纳米多层膜是否具有硬度升高的超硬效应, 更不能预测其最高的硬度增量.

3 纳米多层膜的设计准则

为了获得具有超硬效应的纳米多层膜, Koehler 最早提出了这类材料的设计准则^[1], 具体如下:

- 1) 两调制层材料的晶格参数应尽可能地接近, 以实现两调制层间的共格外延生长;
- 2) 两调制层材料的热膨胀系数应尽可能地接近, 以防止温度变化时调制层间产生热应力;
- 3) 两调制层材料的模量差异应尽可能大;
- 4) 两调制层材料间应具有较大的原子键能;

5) 两调制层的厚度应尽可能的小, 以使位错不能在其中任一层内滑移或增殖.

虽然迄今为止, Koehler 的这一准则仍被广泛使用, 并未提出新的设计准则, 然而, 结合已有的研究可以发现, Koehler 的设计准则仍存在一些不足, 例如:

1) 对于以上准则的第 1) 条, 如前所述, 由于模板效应, 纳米多层膜形成共格生长结构并不一定要求两调制层具有相近的晶格参数. 两种晶格类型不同的材料, 甚至其中一种为非晶都可因模板效应实现两调制层共格生长, 并使多层膜获得高硬度.

2) 对于 Koehler 准则第 3) 条, 事实上, 由于存在晶格错配度, 共格生长的多层膜中, 各调制层分别受到拉、压应力, 必然会造成它们性质的改变. Cammarata 等^[43]和 Jankowski 等^[44]对 Cu/Ni 纳米多层膜的研究发现, 1% 的双轴压应变可导致 Cu 的双轴弹性模量升高 50%, 压应变增加到 3% 时, 此值可增至 100%. 由此可见, 纳米多层膜共格外延生长时, 所产生的共格应变会显著改变各调制层的性质, 也包括其模量. 因而设计纳米多层膜时考虑组成物的模量应该是其在共格应变下的改变值, 而非各调制层在无应力状态下的原有值.

显然, Koehler 的设计准则与强化机制一样, 都是基于金属纳米多层膜中位错于界面受阻的理论而提出的, 并不适用于解释陶瓷纳米多层膜的强化现象. 正是因为强化机制与设计准则的不完善, 使得迄今的纳米多层膜实验研究都具有探索性特征.

4 总结与展望

陶瓷纳米多层膜在探索材料体系和揭示微结构特征方面的研究已取得许多进展, 主要体现在:

- 1) 揭示了两调制层形成共格界面是纳米多层膜产生超硬效应的主要微结构特征.
- 2) 发现模板效应在纳米多层膜形成共格外延生长结构中起到关键作用. 在此效应下, 不但两种不同晶体结构的调制层可因其中一调制层形成亚稳结构而形成共格外延生长, 而且非晶调制层也可以在厚度小于约 1nm 时晶化并与晶体模板层形成共格外延生长.
- 3) 利用非晶晶化现象, 高硬度纳米多层膜的材料体系得到了大大扩展. 其组成物已从金属键的氮化物扩展到一些气相沉积态为非晶的离子键和共价键的氮化物、氧化物和硼化物.

另一方面, 与实验研究取得的进展相比较, 陶瓷纳米多层膜强化机制和设计准则的研究相对滞后; 其强化机制仍停留在以金属纳米多层膜基于位错运动的原有解释上; 而现有纳米多层膜的设计准则也大大落后于目前对高硬度纳米多层膜微结构与性质特征的认识.

因而,陶瓷纳米多层膜的进一步研究应该主要从以下两个方向展开。

1) 建立适合于陶瓷纳米多层膜的强化机制和设计准则

基于目前对纳米多层膜超硬效应的认识,建立不以位错运动为基础的,适合于陶瓷纳米多层膜的强化机制和相应的设计准则,将进一步深化对纳米多层膜超硬效应的认识,有益于指导实验研究的开展,并逐步达到仅基于组成物的结构特征和基本性质,通过理论分析和计算就设计出具有超硬效应纳米多层膜的目标。

2) 进一步拓展纳米多层膜的材料组成范围

虽然目前许多非晶体的氮化物、氧化物、碳化物和硼化物都已应用于纳米多层膜,并取得硬度升高的良好效果,但所采用的模板层材料仍主要是气相沉积态为晶体的氮化物。事实上,许多过渡金属的碳化物、硼化物、甚至一些氧化物在气相沉积时也可呈现晶体态,将它们作为纳米多层膜的晶体模板层,在与其他晶体或非晶材料组成纳米多层膜中,仍有机会探索到新的、具有超硬效应的材料体系。而材料组合的多样化,将使纳米多层膜在获得高硬度的同时,通过优势互补兼具优异的综合性能,满足现代工业迅速发展对表面涂层材料提出的日益苛刻的性能要求。

参考文献:

- [1] Koehler J S. Attempt to design a strong solid. *Physical Review B*, 1970, **2**(2): 547-551.
- [2] Yang W M, Tsakalakos T, Hilliard J E. Enhanced elastic modulus in composition-modulated gold-nickel and copper-palladium foils. *Journal of Applied Physics*, 1977, **48**(3): 876-879.
- [3] Helmerson U, Todorova S, Barnett S A, et al. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness. *Journal of Applied Physics*, 1987, **62**(2): 481-484.
- [4] Sproul W D. New routes in the preparation of mechanically hard films. *Science*, 1996, **273**(5277): 889-892.
- [5] Ziebert C, Ulrich S. Hard multilayer coatings containing TiN and/or ZrN: a review and recent progress in their nanoscale characterization. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2006, **24**(3): 554-583.
- [6] 徐晓明, 辛萍, 王娟, 等. 调制结构对 TiN/ZrN 纳米多层膜的表面表貌、生长行为及力学性能的影响. *真空科学与技术学报*, 2006, **26**(21): 23-27, 31.
- [7] Soe W H, Yamamoto R. Mechanical properties of ceramic multilayers: TiN/CrN, TiN/ZrN, and TiN/TaN. *Materials Chemistry and Physics*, 1997, **50**(2): 176-181.
- [8] Ueno M, Onodera A, Shimomura O, et al. X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(17): 10123-10126.
- [9] Pandey R, Sutjianto A, Seel M, et al. Electronic structure of high pressure phase of AlN. *J. Mater. Res.*, 1993, **8**: 1922-1927.
- [10] Madan A, Kim I W, Cheng S C, et al. Stabilization of cubic AlN in epitaxial AlN/TiN superlattices. *Physical Review Letters*, 1997, **78**(9): 1743-1746.
- [11] Kim I W, Li Quan, Marks L D, et al. Critical thickness for transformation of epitaxially stabilized cubic AlN in superlattices. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**(7): 892-894.
- [12] 劳技军, 胡晓萍, 虞晓江, 等 (LAO Ji-Jun, 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. *物理学报 (Acta Physica Sinica)*, 2003, **52**(9): 2259-2263.
- [13] Nordin M, Eriscon F. Growth characteristics of multilayered physical vapour deposited TiN/TaN_x on high speed steel substrate. *Thin Solid Films*, 2001, **385**(1/2): 174-181.
- [14] Larsson M, Hollman P, Hedenqvist P, et al. Deposition and microstructure of PVD TiN-NbN multilayered coatings by combined reactive electron beam evaporation and DC sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **86-87**(1/2/3): 351-356.
- [15] Yashar P, Chu X, Barnett S A, et al. Stabilization of cubic CrN_{0.6} in CrN_{0.6}/TiN superlattices. *Applied Physics Letter*, 1998, **72**(8): 987-989.
- [16] 冯端, 师昌绪, 刘治国. 材料科学导论. 北京: 化学工业出版社. 2002: 588.
- [17] Lao Jijun, Shao Nan, Mei Fanghua, et al. Mutual promotion effect of crystal growth in TiN/SiC nanomultilayers. *Applied Physics Letter*, 2005, **86**(1): 011902-1-3.
- [18] Hu Xiaoping, Zhang Huijuan, Dai Jiawei, et al. Study on the superhardness mechanism of Ti-Si-N nanocomposite films; influence of the thickness of the Si₃N₄ interfacial phase. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2005, **23**(1): 114-117.
- [19] Dong Yunshan, Zhao Wenji, Yue Jianling, et al. Crystallization of Si₃N₄ layers and its influences on the microstructure and mechanical properties of ZrN/Si₃N₄ nanomultilayers. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(12): 121916-1-3.
- [20] 乌晓燕, 孔明, 赵文济, 等 (WU Xiao-Yan, et al). Si₃N₄ 在 h-AlN 上的晶体化与 AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜的超硬效应. *物理学报 (Acta Physica Sinica)*, 2009, **58**(4): 2654-2659.
- [21] 喻利花, 董师润, 许俊华 (YU Li-Hua, et al). AlN/BN 纳米结构多层膜微结构及力学性能. *物理学报 (Acta Physica Sinica)*, 2008, **57**(12): 7776-7782.
- [22] Li D, Lin X W, Cheng S C, et al. Structure and hardness studies of CN_x/TiN nanocomposite coatings. *Applied Physics Letter*, 1996, **68**(9): 1211-1213.
- [23] Zhang Z Y, Lagally M G. Atomistic processes in the early stages of thin-film growth. *Science*, 1997, **276**(5311): 377-383.
- [24] Wei Lun, Mei Fanghua, Shao Nan, et al. Template-induced crystallization of amorphous SiO₂ and its effects on the mechanical properties of TiN/SiO₂ nanomultilayers. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(2): 021919-1-3.
- [25] Wei Lun, Kong Ming, Dong Yunshan, et al. Crystallization of Al₂O₃ and its effects on the mechanical properties in TiN/Al₂O₃ nanomultilayers. *Journal of Applied Physics*, 2005, **98**(7): 074302-1-4.
- [26] 黄碧龙, 吴昕蔚, 孔明, 等 (HUANG Bi-Long, et al). 反应磁控溅射 TiN/AlON 纳米多层膜的微结构与显微硬度. *金属学报 (Acta Metall. Sin.)*, 2008, **44**(02): 193-197.
- [27] Dong Yunshan, Yue Jianling, Liu Yan, et al. Crystallization of AlON layers and its effects on the microstructure and hardness of reactively synthesized ZrN/AlON nanomultilayers. *Journal of Physics*

- D: Applied Physics*, 2006, **39**(22): 4838-4842.
- [28] Yue Jianling, Zhao Wenji, Li Geyang, *et al.* Microstructure and mechanical properties of VN/SiO₂ nanomultilayers synthesized by reactive sputtering. *Materials Letters*, 2008, **62**(10/11): 1621-1623.
- [29] Yue Jianling, Liu Yan, Zhao Wenji, *et al.* Crystallization of AlON and its effects on the growth and hardness of reactively synthesized VN/AlON nanomultilayer. *Scripta Materialia*, 2006, **55**(10): 895-898.
- [30] Zhao Wenji, Kong Ming, Wu Ying, *et al.* Pseudocrystallization of SiO₂ and superhardness effects of AlN/SiO₂ nanomultilayers. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**(4): 043506-1-5.
- [31] Veprek S, Niederhofer A, Moto K, *et al.* Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ nanocomposites with $H_V = 80$ to ≥ 105 GPa. *Surf. Coat. Technol.*, 2000, **133-134**: 152-159.
- [32] Veprek S, Veprek-Heijman M G J, Karvankova P, *et al.* Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*, 2005, **476**(1): 1-29.
- [33] Hultman L, Bareño J, Flink A, *et al.* Interface structure in superhard TiN-SiN nanolaminates and nanocomposites; film growth experiments and *ab initio* calculations. *Physical Review B*, 2007, **75**(15): 155437-1-6.
- [34] Söderberg H, Odén M, Molina-Aldareguia J M, *et al.* Nanostructure formation during deposition of TiN/SiN_x nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering. *Journal of Applied physics*, 2005, **97**(11): 114327-1-8.
- [35] Söderberg H, Odén M, Larsson T, *et al.* Epitaxial stabilization of cubic-SiN_x in TiN/SiN_x multilayers. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(19): 191902-1-3.
- [36] Veprek S, Argon A S, Zhang R F. Origin of the hardness enhancement in superhard nc-TiN/a-Si₃N₄ and ultrahard nc-TiN/a-Si₃N₄/TiSi₂ nanocomposites. *Philosophical Magazine Letters*, 2007, **87**(12): 955-966.
- [37] Xu Junhua, Hattori K, Seino Y, *et al.* Microstructure and properties of CrN/Si₃N₄ nano-structured multilayer films. *Thin Solid Films*, 2002, **414**(2): 239-245.
- [38] Jeong J J, Hwang S K, Lee C M. Hardness and adhesion properties of HfN/Si₃N₄ and NbN/Si₃N₄ multilayer coatings. *Mater. Chem. & Phys.*, 2003, **77**(1): 27-33.
- [39] Jeong J J, Lee C M. Effects of post-deposition annealing on the mechanical and chemical properties of the Si₃N₄/NbN multilayer coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **214**(1-4): 11-19.
- [40] Wen M, Meng Q N, Hu C Q, *et al.* Structure and mechanical properties of δ -NbN/SiN_x and δ' -NbN/SiN_x nano-multilayer films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2009, **203**(12): 1702-1708.
- [41] Kato M, Mori T, Schwartz L H. Hardening by spinodal modulated structure. *Acta Metallurgica*, 1980, **28**: 285-289.
- [42] Anderson P M, Li C. Hall-petch relations for multilayered materials. *Nanostructured Materials*, 1995, **5**(3): 349-362.
- [43] Cammarata R C, Sieradzki K. Effects of surface stress on the elastic moduli of thin films and superlattices. *Physical Review Letters*, 1989, **62**(17): 2005-2008.
- [44] Jankowski A F, Tsakalakos T. The effect of strain on the elastic constants of noble metals. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1985, **15**: 1279-1292.