

评 Veprek 的 nc-TiN/a-Si₃N₄ 模型和其 “超过金刚石硬度”的实验基础

李戈扬

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 由于报道获得了超过金刚石的硬度, TiN/Si₃N₄ 纳米复合薄膜成为十多年来超硬材料和薄膜材料的重要热点。本文从实验基础方面对这类薄膜的 Veprek 模型和“超高硬度”进行了评述。在微结构方面, Veprek 提出的非晶 Si₃N₄ 包裹 TiN 纳米晶的结构模型(即 nc-TiN/a-Si₃N₄)缺乏足够的实验依据, 直接观察表明: 高硬度薄膜中的 TiN 晶粒并非等轴晶, 而是纳米直径的柱状晶。就 Si₃N₄ 界面来说也并非以 1 个单分子层(~0.3 nm)的非晶态存在, 而是厚度约 3 个分子层(~0.7 nm)的晶体态, 更重要的是 Si₃N₄ 界面与相邻的 TiN 晶体形成了共格结构。在制备技术方面, 十余年来始终没有人在这类材料中重复出 Veprek 超过金刚石硬度的结果, Veprek 不仅将其归咎于缺乏足够高的沉积温度和氮分压, 甚至归咎于薄膜中存在不可避免的微量氧, 但也缺乏足够的直接证据。在超高硬度的样品方面, Veprek 所报道超过金刚石硬度(最高达 138.9 GPa)的样品不但未经任何他人检测确认, 而且现在这些样品已经不存在了。

关 键 词: TiN/Si₃N₄ 薄膜; 超高硬度; 微结构

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Comment on Experiment Fundament of Veprek's nc-TiN/a-Si₃N₄ Model and Its “Exceed Diamond Hardness”

LI Ge-Yang

(The State Key Lab of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Since hardness exceeding that of diamond was reported by Vepreke, TiN/Si₃N₄ nanocomposite film has attracted much attention from the scientific community and resulted in a ballooning number of publications over the past 15 years. This paper commented on the Veprek's microstructure model and “superhardness” of this kind of films from experimental fundamental aspects. In term of the microstructure, the model of nc-TiN/a-Si₃N₄ proposed by Veprek, in which equiaxed nanocrystalline TiN (nc-TiN) were embedded in an amorphous Si₃N₄(a-Si₃N₄) matrix, was short of sufficient experimental evidence. Direct transmission electron micrographs observations showed that the TiN nanocrystals still had a columnar morphology instead of equiaxed morphology. Si₃N₄ interface tissue had a thickness of about 0.5–0.7 nm and existed in the crystalline state. Low-energy coherent interfaces are formed between Si₃N₄ and neighbouring elongated TiN grains. As far as the preparation technology, the hardness exceed diamond has not been repeated by others in this material up to now. Veprek attributed it not only to the lack of a sufficiently high temperature and partial pressure of nitrogen, but also to the unavoidable oxygen in preparation. However, those critical conditions were imposable to satisfy in technology. For the samples, although Veprek declared their films received the hardness exceed diamond (up to 138.9 GPa), they have not confirmed by any others, and moreover, these samples have disap-

收稿日期: 2014-06-18; 收到修改稿日期: 2014-09-08

基金项目: 973 计划(2012CB619601); 国家自然科学基金(51371118)

973 Program (2012CB619601); National Natural Science Foundation of China (51371118)

作者简介: 李戈扬(1953–), 男, 教授. E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

peared now.

Key words: TiN/Si₃N₄ films; super hardness; microstructure

获得超过金刚石硬度的人工材料一直是人类的一个梦想。1990 年 Liu 和 Cohen^[1]提出 β -C₃N₄ 的理论硬度可超过金刚石后, 就立刻在全球范围掀起了一股人工合成 β -C₃N₄ 的狂潮。然而, 在这一研究狂潮历经十年未果而渐息之际, 德国慕尼黑理工大学的 Veprek 及其合作者(以下简称 Veprek)自 1999 年起连续报道在 TiN/Si₃N₄ 类纳米复合薄膜中获得了超过 100 GPa 的硬度^[2-12], 甚至高达 138.9 GPa^[8, 11]。这些不但远高于人工金刚石薄膜硬度(70~90 GPa)^[4], 甚至比金刚石块体硬度(~100 GPa)还高~40%的报道在硬质薄膜领域引起了很大的震动。加上 Veprek 提出的非晶氮化硅(a-Si₃N₄)包裹过渡族金属氮化物纳米晶(nc-MeN)的结构模型(即 nc-MeN/a-Si₃N₄, 为叙述方便, 以下以典型的 nc-TiN/a-Si₃N₄ 为代表)和理论解释, 似乎呈现了一条实现获得超过金刚石硬度人工材料梦想的途径, 从而吸引了大量研究^[13-18]。

十多年过去, TiN/Si₃N₄ 类薄膜的研究究竟如何? 沿此途径是否真的获得了超过金刚石硬度的材料? 本文结合作者自身工作及与 Veprek 的交流对该薄膜的研究进展进行评述。

1 微结构

Veprek 为超硬的 TiN/Si₃N₄ 纳米复合膜提出的 nc-TiN/a-Si₃N₄ 微结构模型^[19-21]如图 1 所示, 其要点如下:

(1) 不固溶于 TiN 的 Si₃N₄ 与正在生长的 TiN 晶粒表面润湿, 并阻止其长大, 复合薄膜因而形成 1 个

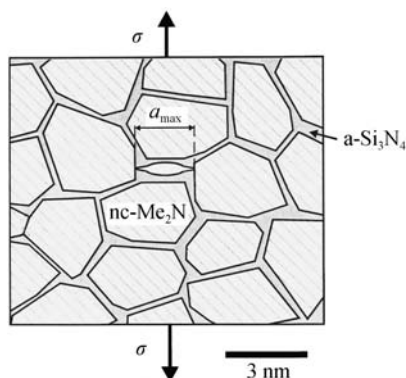


图 1 纳米复合薄膜非晶包裹纳米晶结构及微裂纹受阻的示意图^[21]

Fig. 1 Illustration of nanostructure and limited growth of a nanocrack in nanocrystalline/amorphous composite films^[21]

单分子层的非晶界面相分割并包裹 3~5 nm TiN 等轴纳米晶的微结构;

(2) 由于 TiN 纳米晶内的位错不能增殖, 产生于低强度 Si₃N₄ 界面相的微裂纹则因受到 TiN 纳米晶的阻碍难以扩张, 复合薄膜因此可获得超高硬度。

但是仔细分析可以发现, Veprek 这一早在 1995 年提出的模型, 除了 Si₃N₄ 的存在形式通过 X 射线光电子能谱(XPS)确定外, 微结构方面的实验依据^[19-21]仅有:

(1) 通过 X 射线衍射(XRD)分析, 确定 Ti 以 TiN 形式存在, 并采用 Scherrer 公式计算得到 TiN 的晶粒尺寸为 3~5 nm, 从而推定其为等轴晶。

(2) 基于 Si₃N₄ 不溶于纳米晶 TiN 的假设, 通过薄膜中 Si 含量计算出其包裹等轴纳米晶时, Si₃N₄ 层界面相的厚度约为 0.3 nm(即 1 个单分子层)。

(3) 依据复合膜 XRD 谱中未出现 Si₃N₄ 衍射峰的结果, 认定 Si₃N₄ 界面相为非晶态。

显然, 这些仅根据 XRD 和成分分析结果所建立的微结构模型存在较多推测, 缺乏足够的直接观察结果的支撑。事实上, 对于以上微结构模型, 至少存在 TiN 是否形成纳米等轴晶和 Si₃N₄ 界面相的厚度是否仅为 0.3 nm 的 1 个分子层, 并且以非晶态存在两个关键性的问题。

1) 关于 TiN 晶粒的形状

Veprek 将 TiN 晶粒描述为 3~5 nm 的等轴晶, 这一 TiN 晶粒的尺寸和形状之所以重要, 不仅在于其本身所具有的强化作用, 更因为在 Veprek 模型中, Si₃N₄ 界面相的厚度是基于 TiN 晶粒的尺寸和形状结合薄膜的 Si 含量计算得到的, 但是他并未提供 TiN 晶粒为纳米尺度等轴晶的直接观察结果。

虽然 1998 年 Veprek 曾采用透射电子显微镜(TEM)分析了复合薄膜的微结构^[22], 并声称对不同 Si 含量的薄膜既从平面方向, 也从截面方向进行了仔细观察。但遗憾的是, 在他这一仅有的 TEM 研究文章中, 只给出了含 9at% Si 薄膜的暗场像和 14at% Si 薄膜的高分辨图像(HRTEM)。虽然该结果显示薄膜的晶粒为纳米晶, 但由于所用样品的 Si 含量已明显超过了最高硬度薄膜的 Si 含量(~5at% Si^[12]), 因而并不能说明问题。另外, 该文中并未提供薄膜的截面 TEM 观察结果, 所以该观察不但不能证明高硬度薄膜的晶粒尺寸为 3~5 nm, 更不能证明其为等轴纳米晶。

事实上, Veprek 所发表的许多文章^[23-25]多采用

了扫描电子显微镜分析(SEM)结果, 然而这些放大倍率仅为数千倍(SEM 的有效放大倍率已可达约十万倍了)的照片并不能证明薄膜中的 TiN 为 3~5 nm 的等轴晶。

Meng 等^[13]的 HRTEM 图像显示, 即使 Si 含量高达 19.3at%, TiN/Si₃N₄ 复合膜仍以柱状晶形式生长, 形成了晶粒直径为 2~5 nm, 高度为数十纳米以上的纳米柱状晶。我们的研究^[26]也发现, 虽然 5at%Si 的复合薄膜中的 TiN 晶粒直径已减小到约 10 nm, 但仍为柱状晶结构(图 2)。事实上, 由于晶体的位向差异和薄膜的散热条件, 各种晶体态薄膜(包括金属和陶瓷)在气相沉积生长时都会呈现低指数面择优取向的柱状晶, 第二相的加入虽会阻碍晶粒的生长并减小晶粒尺寸, 但仍会保持柱状结构, 只是形成了纳米尺度的柱状晶。

2) 关于 Si₃N₄ 界面相的厚度和结构

虽然没有直接观察结果, Veprek 的微结构模型仍将 Si₃N₄ 界面相描述为厚度仅为一个单分子层(0.3 nm), 且以非晶态存在。Veprek 反复强调非晶界面层的厚度对薄膜获得超高硬度极为重要, 因为当其从 1 个单分子层增加为 2~3 个单分子层后, 复合薄膜将迅速失去其超高硬度^[12, 27-28]。但是, 作为非晶态存在的 Si₃N₄ 界面相, 当其厚度仅从 1 个单分子层增加到 2~3 个单分子层而不产生结构上的变化时, 薄膜的硬度为何会迅速降低? Veprek 并未对这一硬度的敏感性作出合理的解释。

为了揭示 Si₃N₄ 界面相的存在方式, 我们采用将晶体的 TiN 与非晶的 Si₃N₄ 组合成纳米多层膜的实验模拟方法^[29], 研究了非晶 Si₃N₄ 层结构随厚度的变化。在这种多层膜中, TiN 晶体层的厚度固定为 4.0 nm, 而 Si₃N₄ 层的厚度变化范围为 0.3~1.2 nm。图 3(a) 的结果表明, 当 Si₃N₄ 层厚度小于 0.7 nm 时, Si₃N₄

层会在 TiN 晶体层的模板效应下被强制晶体化, 并形成与 TiN 层共格外延生长的赝晶体, 纳米多层膜相应产生硬度异常升高的超硬效应; 而当 Si₃N₄ 层厚超过 0.7 nm 后, 它又以非晶模式生长, 纳米多层膜中两调制层的共格结构遭到破坏, 多层膜形成纳米晶 TiN 层和非晶 Si₃N₄ 层的结构(即 nc-TiN/a-Si₃N₄), 此时纳米多层膜的硬度迅速降低(图 3(b))。由此可见, 在 TiN/Si₃N₄ 纳米多层膜中, 存在硬度随 Si₃N₄ 层厚变化的敏感性, 正是由于 Si₃N₄ 层由晶态转变为非晶态以及相层间共格结构的破坏, 使薄膜的硬度显著降低。

Hultman 及其合作者^[30-33]随后也同样采用纳米多层膜的方法研究了 Si₃N₄ 的存在方式, 并在获得与我们相同的结构变化基础上提出了如图 4 所示的复合膜微结构模型^[33]。由图 4(a)可见, 当 Si₃N₄ 界面相的厚度(*f*Si₃N₄)大于 2~3 分子层(0.5~0.7 nm)时, 它以非晶态存在, 并分隔了两侧的 TiN 晶体; 而当其厚度小于 2~3 分子层时, 它则呈现晶体态, 其中部分以共格的形式将相邻的 TiN 晶体连在一起(图 4(b))。事实上, 这一微结构模型也由我们对复合薄膜平面样品的 HRTEM 直接观察结果所证实(图 5)^[26, 34]: 图 5 中位于深色 TiN 晶粒间的浅色 Si₃N₄ 界面相厚

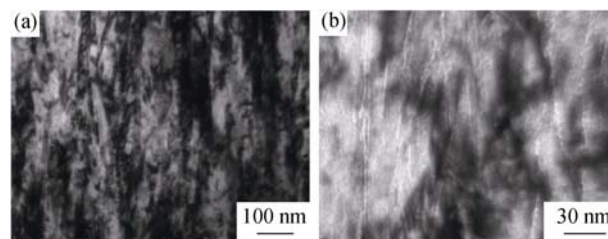


图 2 ~5at% Si 的 TiN/Si₃N₄ 复合膜截面的低倍(a)和高倍(b)TEM 照片^[26]

Fig. 2 Low magnification (a) and high magnification (b) cross-sectional TEM images of ~5at% Si nanocomposite film^[26]

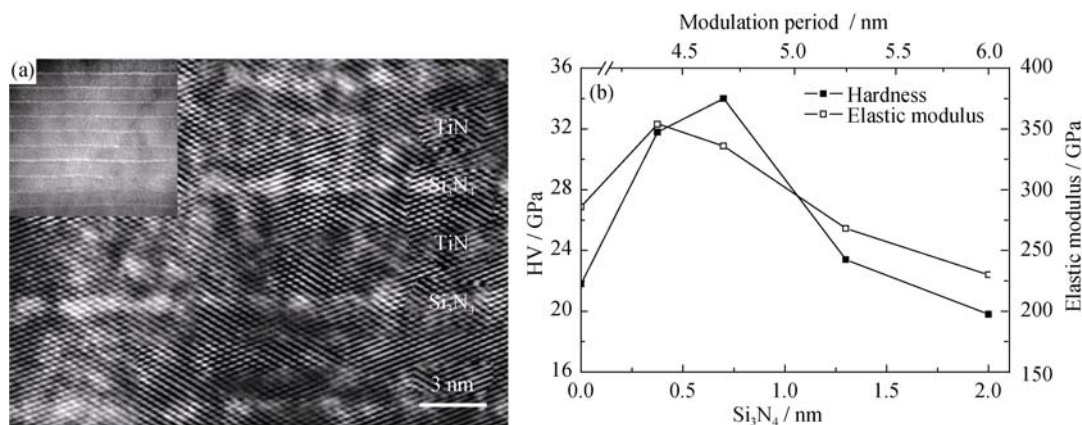


图 3 TiN/Si₃N₄ 纳米多层膜的截面 HRTEM 照片(a)和硬度随 Si₃N₄ 层厚的变化(b)^[29]

Fig. 3 Cross-sectional HRTEM image of TiN/Si₃N₄ multilayers (a) and hardness of TiN/Si₃N₄ vs thickness of Si₃N₄ (b)^[29]

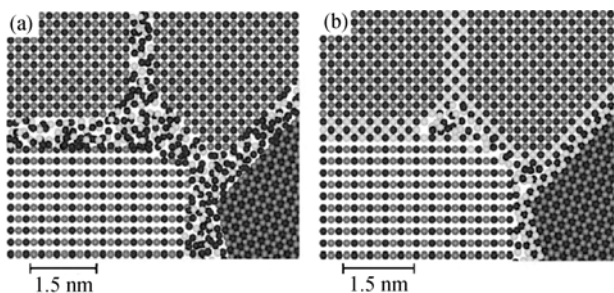


图 4 纳米复合膜的微结构的 Hultman 模型^[33]

Fig. 4 Hultman microstructural model of nanocomposite films^[33]
 Si_3N_4 tissue is amorphous ($I_{\text{Si}_3\text{N}_4} > 0.7 \text{ nm}$)(a) and part of tissue forms epitaxial pseudo-crystal ($I_{\text{Si}_3\text{N}_4} \leq 0.5\text{--}0.7 \text{ nm}$)(b)

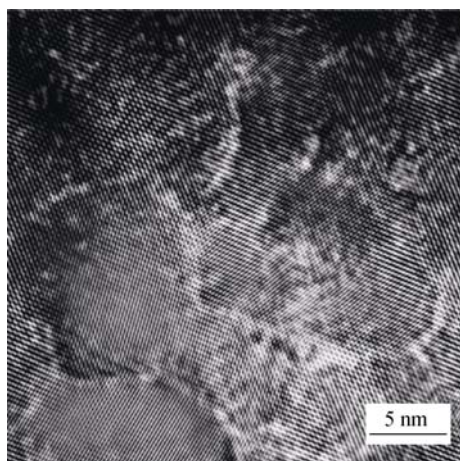


图 5 $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米复合膜的 HRTEM 像^[26]

Fig. 5 A typical HRTEM plane-view image of nanocomposite coatings^[26]

度略小于 1 nm (~3 个分子层), 它们不但都已经晶体化, 并且大部分与相邻的 TiN 晶体形成了共格结构, 使 TiN 纳米晶连接成了含有 Si_3N_4 晶体界面相的“集束状”较大晶粒。

事实上, 在气相沉积薄膜的生长中, 气相粒子(原子、分子、离子或其团簇)沉积于异质薄膜生长面时, 其结构会受到先沉积层(或基体)结构的强烈影响而形成与其相同的结构, 这一现象被称为薄膜生长的“模板效应”^[35-37]。基于这一效应, Si_3N_4 ^[29, 38-40]、 SiC 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Al_2ON 等非晶化合物^[41-44]都可在层厚小于约 1 nm 时, 由于晶体层的模板效应而晶化, 其中的晶体模板层不但包括 NaCl 结构的氮化物和碳化物, 也包括六方结构的 AlN ^[45-46]、 TiB_2 ^[47] 等, 表明非晶材料在异质晶体表面初期生长时形成晶体态是气相沉积薄膜生长中一种普遍现象。

面对这些实验结果, Veprek 尽管仍然坚持使用 nc-TiN/a- Si_3N_4 的符号, 但已承认 Si_3N_4 界面相是以晶态存在, 并在其随后的文章^[48-49]中采用了 Si_3N_4 为晶态的模型。

2 制备技术

在 Veprek 超过金刚石硬度报道的激励下, 大量研究投入到 $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米复合膜中, 企图从实验上重复出 Veprek 的超高硬度结果。然而, 全球数十个研究团队历经十余年的工作却未获得任何超过, 哪怕是接近金刚石硬度的结果。虽然已有的研究表明, 可通过加入 Si 将 TiN 的硬度从 20~30 GPa 提高到约 40 GPa, 也有少量超过 50 GPa 的报道(由于高硬度薄膜测量的困难, 所报道硬度值存在这样的分散性亦属正常)。

对此, Veprek 曾发表了许多文章(如文献[23, 28, 50-52])分析各研究团队未能获得超高硬度复合薄膜的原因。他认为, 若要获得超过金刚石的硬度, 复合薄膜形成 nc-TiN/a- Si_3N_4 的微结构是必须的, 而足够高的沉积温度和氮分压^[23, 28]以及真空室内足够低的氧残余^[50-51]是三个关键的工艺条件, 且缺一不可。Veprek 的解释是, 只有在足够高的氮分压下, 薄膜中的 TiN 和 Si_3N_4 才具有不互溶性, 从而产生两相分离的调幅分解(spinodal decomposition), 而只有薄膜的沉积温度高于 550℃ 时才能满足这一分解的动力学条件。

从工艺上满足所谓足够高的沉积温度和氮分压这两个条件虽然比较困难, 但并不是不可以实现的, 而所提出的真空室内的杂质, 特别是残余氧必须具备足够低的条件却极为苛刻。Veprek 认为, 微量氧的存在会提高 Ti-Si-N 固溶体的调幅分解温度, 只有当薄膜中的氧含量低于 0.01at% 量级时, Ti-Si-N 固溶体的调幅分解温度才能降低到 550℃ 而形成 nc-TiN/a- Si_3N_4 结构。并且只有当氧含量进一步降低至 0.001at% 的水平, 薄膜才可能获得高于 100 GPa 的硬度^[27, 50]。

然而, 对于这一苛刻的含氧量条件, Veprek 虽然给出了一些理论分析和示意图(图6)^[27, 50], 但仍然

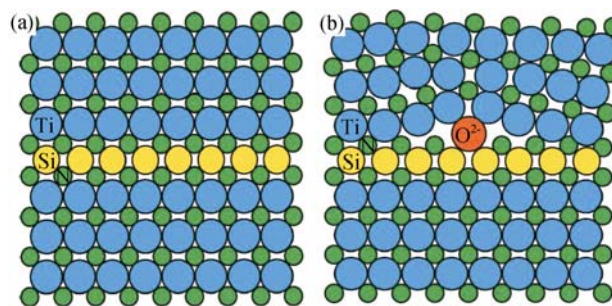


图 6 Veprek 提出的复合薄膜中残余氧原子对结构影响的示意图^[50]

Fig. 6 Illustrations of a planar $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ interface in pure (a) and oxygen contaminated (b) systems^[50]

没有给出令人信服的直接实验依据, 因为现有的实验条件下并不能获得如此低氧含量的薄膜。事实上, 一些包括 Veprek 本人在内所进行的关于氧含量对薄膜微结构和力学性能影响的研究^[53-54]也都是在氧含量高于这一标准至少一个数量级以上的变化结果, 显然这些结果并不能说明问题。

Veprek 还强调, 采用磁控溅射等物理气相沉积方法制备 TiN/Si₃N₄ 复合膜时, 如果真空室背底气压中氧和水汽的分压 $\geq 2 \times 10^{-4}$ Pa, 且以 ≤ 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 速率沉积薄膜时, 薄膜中的含氧量就可达 0.6at% 以上。因而, 目前几乎所有的物理气相沉积设备都难以满足获得超低含氧量的苛刻要求。Veprek 推荐, 现已有个别涂层公司的设备可将薄膜中的杂质含量降低到 0.07at% 的水平, 将来开发出满足超高硬度复合薄膜的物理气相沉积设备还是有希望的^[27]。

以上对其他研究小组不能获得超高硬度原因的分析, 给读者造成了 Veprek 本人的团队可重复性地获得超高硬度薄膜的印象。其实 Veprek 曾报道^[28], 他也仅获得了超过 15 个超高硬度($H \geq 80$ GPa)的复合薄膜, 其中 6 个样品的硬度 ≥ 100 GPa。

3 超高硬度样品

其实, 无论在中国海洋大学李世直教授 1992 年最先提出 TiN/Si₃N₄ 复合薄膜^[55], 并报道获得约 60 GPa 硬度(由于采用了传统的显微硬度计, 这一硬度结果是否可靠存在一定疑问), 还是在 Veprek 1995 年提出 nc-TiN/ α -Si₃N₄ 的模型后, 该薄膜和模型都未受到很大关注, 只是在 Veprek 1999 年后报道在 nc-TiN/ α -Si₃N₄ 薄膜中获得了超过 100 GPa 的硬度^[2-4], 甚至在 nc-TiN/ α -nc-TiSi₂ 中获得了 138.9 GPa 的硬度^[8, 11]后, TiN/Si₃N₄ 类薄膜和其微结构模型的学术关注度才迅速提高。显然, 超过金刚石的硬度是这一材料及其微结构模型和强化理论成为热点的关键。

那么, 这类复合薄膜真的获得了超过金刚石的硬度吗? 尽管 Veprek 发表了许多文章^[8, 27]证明其实验结果的可靠性并屡屡引用自己超高硬度的报道^[49, 56-57], 但事实上, 这些硬度结果迄今也未经任何机构和他人的检测确认。人们还奇怪, 硬度为 100 GPa 的金刚石压头如何能压入到硬度高于其约 40% 的薄膜中, 并产生压痕而获得准确的数值?

Veprek 曾示出过 3.5 μm 厚薄膜经 100 mN 载荷压入后压痕的 SEM 照片^[8]以证实这些薄膜获得了超过 100 GPa 的高硬度。姑且不论 3.5 μm 厚的薄膜是否能采用如此大的压入载荷而得其所得硬度

值不受到较软基底的影响, Fischer 等^[58]就发现, 在被 Veprek 称之为硬度高达 138.4 GPa 的薄膜的压痕照片上, 用图中所给长度标尺测量压痕对角线所计算出的硬度竟然仅为 51 GPa(图 7(a))。当他们向 Veprek 指出后, 得到的回复却是用错了一张图片^[58]! 最近, Veprek 又给出了一张压痕的照片(图 7(b))^[27], 在此照片中, 用图中所给的长度标尺测量, 薄膜的硬度已超过了 100 GPa。

另外, Veprek 近期针对本文作者对其超高硬度样品的询问回复了电子邮件[附件 1]: “2004 年夏天我退休后, 我的实验室已关闭, 因而我已没留下任何样品。”由此可知, Veprek 报道的, 所谓人类第一次获得的超过金刚石硬度的人工材料样品目前已不存在。

4 总结

在 Veprek 超过金刚石硬度报道的激励下, TiN/Si₃N₄ 类复合膜的研究在全球范围曾形成高潮并仍在继续^[59-60]。本文对 TiN/Si₃N₄ 类复合膜研究的综合分析表明:

1) Veprek 提出的非晶 Si₃N₄ 包裹 TiN 纳米晶的结构模型(即 nc-TiN/ α -Si₃N₄)缺乏足够的实验依据, 直接观察表明: 高硬度薄膜中的 TiN 晶粒并非等轴晶, 而是纳米直径的柱状晶。而 Si₃N₄ 界面相也并非以 1 个单分子层(0.3 nm)的非晶态存在, 而是厚度约 3 个分子层(0.7 nm)的晶体态, 并与相邻的 TiN 晶体形成共格结构。

2) Veprek 将十余年来始终没有人重复出超过金刚石硬度的结果归咎于各研究组在制备薄膜中缺乏足够高的沉积温度和氮分压, 甚至归咎于薄膜中存在不可避免的微量氧, 这些解释不但缺乏直接实验

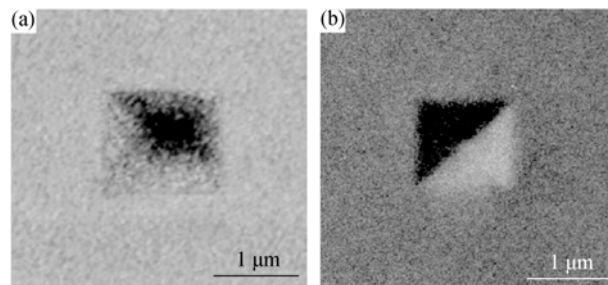


图 7 Veprek 两次提供的超高硬度纳米复合薄膜压痕
Fig. 7 Two indentation SEM images of ultra-hardness composite films provided by Veprek
The hardness is only 51 GPa^[58] compares with the claimed 138.4 GPa^[8] (a) and the hardness is over 100 GPa^[27] (b) computed by the scale on the SEM images

证据, 而且事实上这些工艺条件也是难以达到的。

3) Veprek 所报道超过金刚石硬度的样品不但未经任何他人检测确认, 而且这些样品现在已不存在。

参考文献:

- [1] LIU A Y, COHEN M L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 1989, **245**(4920): 841–842.
- [2] NIEDERHOFER A, NESLÁDEK P, MÄNNLING H D, *et al.* Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-TiN/TiSi_x and nc-(Ti_{1-y}Al_ySi_x)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **120–121**: 173–178.
- [3] VEPŘEK S. The search for novel, superhard materials. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 1999, **17**(5): 2401–2420.
- [4] NIEDERHOFER A, MOTO K, NESLÁDEK P, *et al.* Diamond is not the Hardest Material Anymore: Ultrahard Nanocomposites nc-TiN/a-Si₃N₄, Presented at 4th Int. in Symp. presented at 4th Int. Symp. Plasma Chemistry, Prague, Czech Republic, 2–6 August 1999.
- [5] VEPŘEK S, NIEDERHOFER A, MOTO K, *et al.* Nanocomposites nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ with hardness exceeding 100 GPa and high fracture toughness. *Materials Research Society Symposium – Proceedings*, 2000, **581**: 321–326.
- [6] MÄNNLING H D, PATIL D S, MOTO K, *et al.* Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **146–147**: 263–267.
- [7] VEPŘEK S, ARGON A S. Mechanical properties of superhard nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **146–147**: 175–182.
- [8] VEPŘEK S, ARGON A S. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2002, **20**(2): 650–664.
- [9] VEPŘEK S, MUKHERJEE S, KARVANKOVA P, *et al.* Limits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2003, **21**(3): 532–544.
- [10] VEPŘEK S, MUKHERJEE S, KARVANKOVA P, *et al.* Hertzian analysis of the self-consistency and reliability of the indentation hardness measurements on superhard nanocomposite coatings. *Thin Solid Films*, 2003, **436**(2): 220–231.
- [11] NESLÁDEK P, VEPŘEK S. Superhard nanocrystalline composites with hardness of diamond. *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 2000, **177**(1): 53–62.
- [12] VEPŘEK 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 Hv=80 to ≥105 GPa. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **133–134**: 152–159.
- [13] MENG W J, ZHANG X D, SHI B, *et al.* Microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings. *Journal of Materials Research*, 2002, **17**(10): 2628–2632.
- [14] KIM S H, KIM J K, KIM K H. Influence of deposition conditions on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N films by DC reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2002, **420**: 360–365.
- [15] HU X P, HAN Z H, LI G Y, *et al.* Microstructure and properties of Ti-Si-N nanocomposite films. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2002, **20**(6): 1921–1926.
- [16] PATSCHEIDER J, ZEHNDER T, DISERENS M. Structure-performance relations in nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **146**: 201–208.
- [17] ZHANG C H, LUO J B, LI W Z, *et al.* The study of the microstructure of TiN and Ti_{1-x}Si_xN_y coatings. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(1): 182–188.
- [18] ZHAO H Y, FAN Q L, SONG L X, *et al.* Research status and development of superhard nanocomposite films. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19**(1): 9–16.
- [19] VEPŘEK S, REIPRICH S, LI S Z. Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si₃N₄ system. *Applied Physics Letters*, 1995, **66**: 2640.
- [20] VEPŘEK S, REIPRICH S. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films*, 1995, **268**(1/2): 64–71.
- [21] VEPŘEK S, HAUSMANN M, REIPRICH S, *et al.* Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials. *Surface and Coatings Technology*, 1996, **86–87**(1): 394–401.
- [22] CHRISTIANSEN S, ALBRECHT M, STRUNK H P, *et al.* Microstructure of novel superhard nanocrystalline-amorphous composites as analyzed by high resolution transmission electron microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1998, **16**(1): 19–22.
- [23] PROCHÁZKA J, KARVÁNKOVÁ P, VEPŘEK-HEIJMAN M G J, *et al.* Conditions required for achieving superhardness of ≥45 GPa in nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 2004, **384**(1/2): 102–116.
- [24] VEPŘEK S, VEPŘEK-HEIJMAN M G J, KARVANKOVA P, *et al.* Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*, 2005, **476**(1): 1–29.
- [25] KARVANKOVA P, VEPŘEK-HEIJMAN M G J, AZINOVIC D, *et al.* Properties of superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-BN/a-

- TiB₂ nanocomposite coatings prepared by plasma induced chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **200(9)**: 2978–2989.
- [26] KONG M, ZHAO W J, WEI L, *et al.* Investigations on the microstructure and hardening mechanism of TiN/Si₃N₄ nanocomposite coatings. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, **40(9)**: 2858–2863.
- [27] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M G J. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature. *Thin Solid Films*, 2012, **522**: 274–282.
- [28] VEPREK S, MÄNNLING H D, KARVANKOVA P, *et al.* The issue of the reproducibility of deposition of superhard nanocomposites with hardness of ≥ 50 GPa. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **200(12/13)**: 3876–3885.
- [29] HU X P, ZHANG H J, DAI J W, *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 and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2005, **23(1)**: 114–117.
- [30] SÖDERBERG H, ODÉN M, MOLINA-ALDAREGUIA J M, *et al.* Nanostructure formation during deposition of TiN/SiN nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**: 114327.
- [31] SÖDERBERG H, ODÉN M, LARSSON T, *et al.* Epitaxial stabilization of cubic-SiN in TiN/SiN multilayers. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**: 191902.
- [32] SÖDERBERG H, ODÉN M, FLINK A, *et al.* Growth and characterization of TiN/SiN (001) superlattice films. *Journal of Materials Research*, 2007, **22(11)**: 3255–3264.
- [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.
- [34] MEI F H, SHAO N, HU X P, *et al.* Microstructure and mechanical properties of reactively sputtered Ti-Si-N nanocomposite films. *Materials Letters*, 2005, **59(19/20)**: 2442–2445.
- [35] KIM I W, LI Q, MARKS L D, *et al.* Critical thickness for transformation of epitaxially stabilized cubic AlN in superlattices. *Applied Physics Letters*, 2001, **78(7)**: 892–894.
- [36] MADAN A, KIM I, CHENG S, *et al.* Stabilization of cubic AlN in epitaxial AlN/TiN superlattices. *Physical Review Letters*, 1997, **78(9)**: 1743.
- [37] 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.
- [38] DONG Y S, ZHAO W J, YUE J L, *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.
- [39] LI G Q, LI Y G. Crystallization of amorphous Si₃N₄ and superhardness effect in HfC/Si₃N₄ nanomultilayers. *Applied Surface Science*, 2011, **257(13)**: 5799–5802.
- [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] LAO J J, SHAO N, MEI F H, *et al.* Mutual promotion effect of crystal growth in TiN/SiC nanomultilayers. *Applied Physics Letters*, 2005, **86(1)**: 011902–1–3.
- [42] WEI L, MEI F H, SHAO N, *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.
- [43] WEI L, KONG M, DONG Y S, *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.
- [44] YUE J L, LIU Y, ZHAO W J, *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.
- [45] ZHAO W J, KONG M, WU Y, *et al.* Pseudocrystallization of SiO₂ and superhardness effects of AlN/SiO₂ nanomultilayers. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103(4)**: 043506.
- [46] YU L H, DONG S T, DONG S R, *et al.* Epitaxial growth and mechanical properties of AlN/Si₃N₄ nanostructured multilayers. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57(8)**: 5151–5158.
- [47] LI G Q, LI Y G. Coherent growth and superhardness effect of heterostructure h-TiB₂/c-VC nanomultilayers. *Vacuum*, 2011, **86(4)**: 476–479.
- [48] ZHANG R F, ARGON A S, VEPREK S. Electronic structure, stability, and mechanism of the decohesion and shear of interfaces in superhard nanocomposites and heterostructures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2009, **79(24)**: 245426.
- [49] ZHANG R F, ARGON A S, VEPREK S. Friedel oscillations are limiting the strength of superhard nanocomposites and heterostructures. *Physical Review Letters*, 2009, **102(1)**: 015503.
- [50] VEPREK S, KARVANKOVA P, VEPREK-HEIJMAN M G J. Possible role of oxygen impurities in degradation of nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2005, **23(6)**: L17–L21.
- [51] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M G. Concept for the Design of Superhard Nanocomposites with High Thermal Stability: Their Preparation, Properties, and Industrial Applications. Nanostr-

- uctured Coatings, Springer Press, 2006: 347–406.
- [52] ZHANG R F, VEPREK S. Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites and of Ti_{1-x}Si_xN_y solid solutions studied by abinitio calculation and thermodynamic modeling. *Thin Solid Films*, 2008, **516(8)**: 2264–2275.
- [53] MA D Y, MA S L, XU K W, *et al.* Hardness degradation of Ti-Si-N coatings induced by oxygen impurity and its mechanisms. *Materials Letters*, 2005, **59(7)**: 838–841.
- [54] MA D Y, MA S L, XU K W, *et al.* Impact of residual oxygen on hardness of nano structured TiN+Si₃N₄ film. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, **40(10)**: 1037–1040.
- [55] LI S, SHI Y, PENG H. Plasma Chem. *Plasma Process*, 1992, **22**: 287–297.
- [56] ZHANG R F, LEGUT D, LIN Z J, *et al.* Stability and strength of transition-metal tetraborides and triborides. *Physical Review Letters*, 2012, **108(25)**: 255502.
- [57] HAO S Q, DELLEY B, VEPREK S, *et al.* Superhard nitride-based nanocomposites: role of interfaces and effect of impurities. *Physical Review Letters*, 2006, **97(8)**: 086102.
- [58] FISCHER-CRIPPS A, BULL S, SCHWARZER N. Critical review of claims for ultra-hardness in nanocomposite coatings. *Philosophical Magazine*, 2012, **92(13)**: 1601–1630.
- [59] PAN L, BAI Y Z, ZHANG D, *et al.* Ti-Si-N films prepared by magnetron sputtering. *Rare Metals*, 2012, **31(2)**: 183–188.
- [60] PATSCHEIDER J, HELLGREN N, HAASCH R T, *et al.* Electronic structure of the SiN_x/TiN interface: a model system for superhard nanocomposites. *Physical Review B*, 2011, **83(12)**: 125124.

附件 1: Veprek 2011-12-07 给作者的电子邮件

Dear Professor Li,

Many thanks. Could you ask your student to anneal the TiN-SiC heterostructure (under flow of pure nitrogen) and check their thermal stability? We are doing first-principles quantum molecular dynamics calculations also for this system. It were interesting to compare our calculations with experiments.

After my retirement in the summer of 2004 I had to close my labs. Therefore I don't have any samples left. But I have some SEM micrographs of the indentation areas of several samples with hardness of 80 - 100 GPa. After our results have been attacked by Fischer-Cripps *et al.* (paper is on the way), I asked my former co-worker and Ph D student to try to find them. Fortunately he did find them in an old computer and I am now searching in the old labor journals to attribute them to given points in our published figures. I shall defend our results at the San Diego conference ICMCTF 2012.

Best regards

Stan Veprek

Prof. Dr. Prof. h.c. Dr. h.c. Stan Veprek
Department of Chemistry
Technical University Munich
Lichtenbergstr. 4
D-85747 Garching
Germany
Phone: +49 89 2891 3624
Fax: +49 89 2891 3626