



N₂流量对HIPIMS制备TiSiN涂层结构和力学性能的影响*

王振玉^{1,2)} 徐胜³⁾ 张栋¹⁾ 刘新才²⁾ 柯培玲¹⁾ 汪爱英¹⁾

1) 中国科学院宁波材料技术与工程研究所海洋新材料与应用技术重点实验室, 宁波 315201

2) 宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211

3) 高鸿集团有限公司, 湖州 313000

摘要 采用高功率脉冲磁控溅射 (HIPIMS) 技术在 N₂ 流量为 10~50 mL/min 下沉积 TiSiN 涂层, 利用台阶仪, XRD, XPS, SPM, SEM, HRTEM 和纳米压痕仪对涂层的沉积速率、相结构、成分、形貌和力学性能进行了分析, 并研究了不同 N₂ 流量对等离子体放电特性的影响。结果表明, 在不同 N₂ 流量下, TiSiN 涂层均具有非晶 Si₃N₄ 包裹纳米晶 TiN 复合结构, 涂层表面粗糙度 R_a 为 0.9~1.7 nm; 随 N₂ 流量的增加, 等离子体的放电程度减弱, 离化率降低, TiSiN 涂层沉积速率降低, 其 Ti 含量逐渐降低, Si 含量逐渐增加, 但变化幅度较小; 涂层择优取向随 N₂ 流量的增加发生改变, 晶粒尺寸逐渐增大, 硬度和弹性模量逐渐降低, 涂层硬度最高为(35.25±0.74) GPa。

关键词 高功率脉冲磁控溅射, TiSiN 涂层, 放电特性, 复合结构, 力学性能

中图法分类号 TB3

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2014)05-0540-07

INFLUENCE OF N₂ FLOW RATE ON STRUCTURES AND MECHANICAL PROPERTIES OF TiSiN COATINGS PREPARED BY HIPIMS METHOD

WANG Zhenyu^{1,2)}, XU Sheng³⁾, ZHANG Dong¹⁾, LIU Xincai²⁾, KE Peiling¹⁾, WANG Aiying¹⁾

1) Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201

2) Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211

3) TOPHONEST Co. Ltd, Huzhou 313000

Correspondent: KE Peiling, associate professor, Tel: (0574)86685036, E-mail: Kepl@nimte.ac.cn

Supported by National Basic Research Program of China (No.2013CB632302) and Ningbo Science and Technology Innovation Team (No.2011B81001)

Manuscript received 2013-11-04, in revised form 2014-02-06

ABSTRACT Over the past years, TiSiN coatings have gained increasing importance in the field of cutting tool coatings due to its enhanced hardness and superior oxidation resistance properties produced by the nanocomposite microstructure of TiN nanocrystals embedded in an amorphous Si₃N₄ matrix. Many methods have been developed to prepare TiSiN coatings, typically named by the DC magnetron sputtering (DCMS) technique and cathodic arc ion plating (AIP), whereas limited studies have been carried out on the deposition of nanocomposite coatings using the high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) approach. The TiSiN coatings were reactively magnetron sputtered in mixed Ar/N₂ precursor gases in a new HIPIMS system with different flow rate of N₂ in this work. The deposition rate, crystal structure, composition, surface morphology, microstructure and mechanical properties were investigated systematically by surface profilometer, XRD, XPS, SPM, SEM, HRTEM and nano-indentation and the

* 国家重点基础研究发展计划项目 2013CB632302 和宁波市创新团队项目 2011B81001 资助

收到初稿日期: 2013-11-04, 收到修改稿日期: 2014-02-06

作者简介: 王振玉, 男, 1987 年生, 硕士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2013.00698



plasma discharge also was studied. The results show that increasing the flow rate of N₂ caused the decrease of deposition rate as expected, accompanying with the change of preferred orientation from (200) orientation to (220) orientation and the decreased compactness, discharge degree and ionization rate. Contrary to the changes of Ti content, Si content gradually increased with increasing the flow rate of N₂, but their changing scale were small. Combined with XRD and XPS analysis, the results indicated that the coatings were composed of crystalline TiN, amorphous Si₃N₄ and free Si. Besides, free Si disappeared with further increasing the flow rate of N₂. This nanocomposite structure can ultimately be assessed by HRTEM where individual grains and the amorphous regions can be distinguished. In addition, the grain size increased gradually with increasing the flow rate of N₂. Furthermore, both the hardness and elastic modulus linearly decreased with increasing the flow rate of N₂.

KEY WORDS high power impulse magnetron sputtering, TiSiN coating, discharge characteristic, nanocomposite structure, mechanical property

TiN涂层作为一种保护性涂层在钻削、切削工具、抗磨损部件等工业领域已得到广泛应用^[1],但TiN涂层在抗高温氧化、硬度和化学稳定性方面表现出的不足制约了其应用领域的拓展^[2]。TiN涂层中加入Si在一定条件下形成非晶Si₃N₄包裹纳米晶TiN结构的复合涂层^[3~5],可显著提高涂层的硬度和抗氧化温度。目前,Ti-Si-N涂层的制备技术主要有直流磁控溅射(DCMS),脉冲直流磁控溅射(PDCMS),电弧离子镀(AIP)和射频磁控溅射(RFMS),或者是几种技术的组合。研究^[6]发现,在Ti-Si-N涂层系统中,为了获得完全相分离的非晶包裹纳米晶复合结构,吸附在涂层表面的原子必须要有足够高的扩散迁移能力。在镀膜过程中,通过控制溅射产生的离子去轰击涂层可以促进吸附原子的迁移和非平衡条件下亚稳相的分解,但DCMS和PDCMS的离化率较低(<5%),因此在较低温度下不容易获得完全相分离的Ti-Si-N涂层^[6]。尽管AIP兼具沉积速率高和离化率高的特点,但大颗粒的协同沉积是AIP的最大缺点^[7]。

高功率脉冲磁控溅射(HIPIMS)技术通过在一个脉冲周期内短时间(100~500 μs)施加一个高的脉冲峰值功率密度(1~3 kW/cm²,是普通磁控溅射的100倍以上)获得高的等离子体密度和离化率,并且无大颗粒存在^[8],有助于吸附原子在涂层表面的迁移,使其能在涂层表面扩散更长距离而达到能量最低点,从而实现在较低沉积温度下获得非晶包裹纳米晶复合结构的涂层^[9]。

研究^[10,11]发现,在TiSiN涂层中Si含量被认为对涂层结构和性能有重要影响。同时,研究者^[12,13]利用电弧离子镀技术采用TiSi合金靶制备TiSiN涂层时发现,N₂分压对涂层中Si含量有影响。鉴于HIPIMS具有高离化率和高能量的特点,本工作采用HIPIMS技术,利用TiSi合金靶制备TiSiN涂层,研究N₂流量

对TiSiN涂层成分的变化,尤其是涂层中Si含量的变化,探寻HIPIMS技术对制备非晶包裹纳米晶TiSiN复合涂层结构和性能的影响规律,以期为制备高质量TiSiN涂层提供实验支持。

1 实验方法

采用HIPIMS沉积TiSiN涂层,沉积系统如图1所示。电源由直流和脉冲电源并联叠加^[14],其中脉冲部分通过调节恒定电压获得高的脉冲功率,直流部分通过调节恒定电流获得高的沉积速率和保证沉积过程中放电的稳定性,靶材为纯度为99.9%的Ti-Si(Ti:Si=82:18,原子分数比)合金靶,分别选用单晶Si(P(100))和玻璃片作为基底材料。镀膜前将基底放入酒精和丙酮中分别超声清洗15 min,烘干后固定于基架置于溅射靶前,靶基距为16 cm,腔体温度加热至300 °C,抽真空至本底真空度小于3×10⁻³ Pa后开始实验。通入一定量的Ar气,腔体压力控制在1.3 Pa,向基底施加脉冲偏压-350 V,通过Ar离子辉光放电对基底刻蚀30 min。为了提高涂层与基底之间的结合力,引入TiSi过渡层,镀膜时间为10 min,厚度约为(350±10) nm,沉积参数为: Ar气流量50 mL/min,工作气压0.27 Pa,脉冲电压700 V,

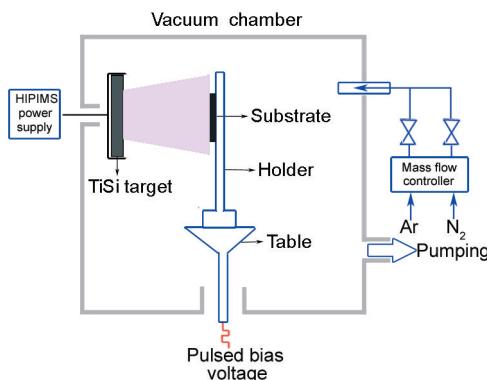


图1 高功率脉冲磁控溅射沉积系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of the high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) deposition system

脉宽 200 μ s, 频率 100 Hz, 耦合直流电流 2.0 A, 基底脉冲偏压 -300 V; 最后沉积 TiSiN 涂层, Ar 气体流量 50 mL/min. N₂气体流量分别 10, 20, 30, 40, 50 mL/min, 为了排除腔体压力对涂层的影响, 保持工作气压为 0.45 Pa, 电源参数与沉积 TiSi 过渡层参数相同, 通过控制沉积时间使不同 N₂流量下的薄膜总厚度控制在(1200±100) nm, 以避免厚度对实验结果的影响. 整个沉积过程中基底脉冲电源的频率为 350 kHz, 占空比为 61.4%.

采用 LT58-S7 电流探针探测靶电流, 采用 TPP0101 电压探针探测靶电压, 采用 TDS 1012C-SC 示波器显示靶电流和靶电压的原位波形; 采用 Alpha-Step IQ 台阶仪测试涂层厚度; 采用 S-4800 场发射扫描电镜(FESEM)观察涂层表面和截面的微观形貌; 涂层表面的三维形貌以及粗糙度采用 Dimension3100V 扫描探针显微镜(SPM)进行观察和测量; 采用 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的相组成; 采用 NANO G200 纳米压痕仪测试涂层的纳米硬度以及弹性模量, 采用动态实时加载卸载模式, 压入深度为 500 nm, 为了减小基底对测量结果的影响, 取压入深度为薄膜厚度 1/10 处的 4 个测点的平均值; 借助 AXIS UTLTRA DLD X 射线光电子能谱分析仪(XPS)分析涂层表面元素成分和价态信息; 利用 TF20 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察涂层微观结构.

2 实验结果

2.1 等离子体放电特性

图 2 为 1 个脉冲周期内不同 N₂流量下靶电压靶电流的波形图. 由图 2a 可知, 随着 N₂流量的增加, 靶峰值电流逐渐从 220 A 降低至 120 A 而趋于饱和. 靶峰值电流主要反映脉冲放电开始时的气体放电状况^[15], 峰值电流越高说明气体放电越强烈, 放电产生的二次电子密度越高, 与溅射原子和离子的碰撞概率越大, 原子的离化率越高. 在一定的气体压力下随着 N₂流量的增加, 靶峰值电流逐渐减弱, 表明溅射的靶材原子离化率越来越弱, 离子数目越来越少. 由图 2b 可知, 靶峰值电压随 N₂流量增加逐渐从 560 V 增加至 590 V 而趋于饱和, 原因是在反应磁控溅射过程中, N₂的加入会使靶的表面生成一层 TiSiN 化合物层, 并随着 N₂流量的逐渐增加反应越来越强烈. 在达到峰值电压之后, 靶电压大幅降低甚至低于脉冲电压加入之前, 且 N₂流量为 10 mL/min 时为最低. 因为当 N₂流量为 10 mL/min 时, 高的脉冲电压加入之后, 气体辉光放

电最为强烈, 原子离化率最高, 等离子体电阻最小, 此时靶电压最小. 但随着 N₂流量的增加, 放电逐渐变弱, 原子离化率减弱, 等离子体电阻增加, 因此靶电压逐渐增大.

2.2 TiSiN 涂层的沉积速率

图 3 为不同 N₂流量下 TiSiN 涂层的沉积速率. 由图可知, 沉积速率随 N₂流量的增加逐渐从 13.06 nm/min 降低至 7.66 nm/min 而趋于饱和. 其原因在于随着 N₂流量的增加, 靶的峰值电流减小, 离子密度相应减弱, 并且在工作气压一定时, 随着 N₂流量的增加, N₂分压升高, 意味着 Ar 气分压降低, 而 Ar 气的溅射能力比 N₂强^[16], Ar 气的减少导致溅

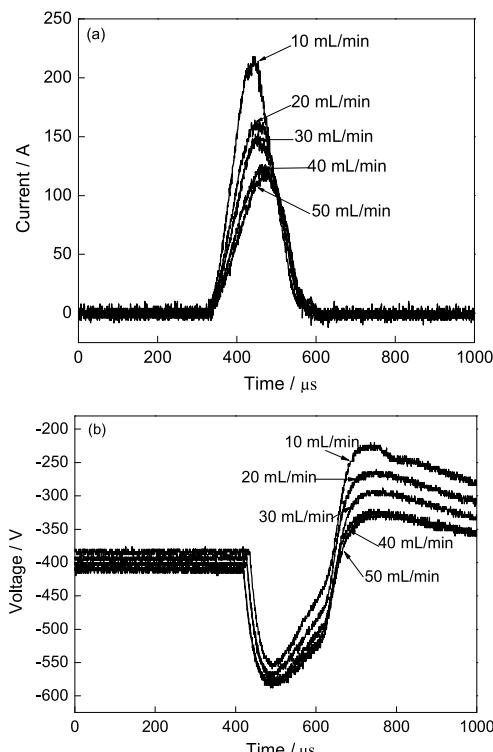


图 2 靶电压和靶电流随 N₂流量变化的波形图

Fig.2 Waveforms of target current (a) and target voltage (b) as a function of flow rate of N₂

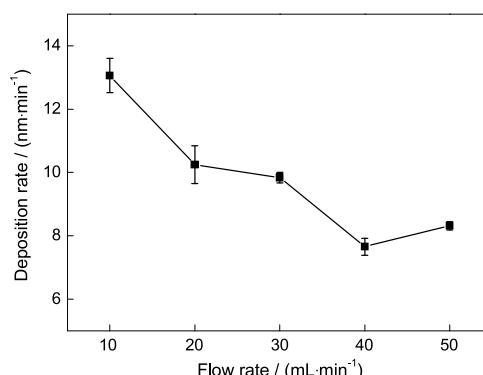


图 3 TiSiN 涂层的沉积速率随 N₂流量的变化

Fig.3 Deposition rate of TiSiN coatings as a function of flow rate of N₂

射能力减弱,使薄膜的沉积速率下降。此外,由靶电压波形图可知,随着N₂流量的增加,靶电压逐渐升高,有轻微的“靶中毒”现象^[17]出现,使薄膜的沉积速率下降。

2.3 涂层的结构和成分

图4和5是N₂流量分别为10, 30和50 mL/min的TiSiN涂层的SPM图像和不同N₂流量下的粗糙度值。由图可知,不同N₂流量下,涂层表面光滑,均匀致密,无岛状生长迹象;粗糙度R_a整体较低,R_a在0.9~1.7 nm之间,低于Chawla等^[18]用DCMS复合RFMS制备的结果。当N₂流量为30 mL/min时最小,R_a为0.97 nm。其原因是,当N₂流量较低时,靶前方的离子密度较高,在基底负偏压的作用下对涂层轰击作用较强,涂层表面粗糙度较高,随着N₂流量的增加,离子密度减小,对涂层的轰击作用减弱,表面粗糙度降低,但随着N₂流量的进一步升高,一方面,对涂层的轰击作用减弱,另一方面由于原子和离子能量减弱,涂层表面吸附原子的流动性和扩散迁移能力减弱,对孔洞等缺陷的填充作用减弱,涂层的粗糙度升高。

图6为不同N₂气流量下TiSiN涂层的XRD谱。可以看出,不同N₂流量下的TiSiN涂层都呈(200)和(220)混合取向的多晶TiN结构。当N₂流量

为10 mL/min时,呈(200)择优取向,随着N₂流量的增加,(200)晶面衍射强度逐渐减弱,(220)晶面衍射强度逐渐增强,并且逐渐尖锐,表明(220)取向的晶粒尺寸不断增大^[19],当N₂流量为40和50 mL/min时,择优取向转变为(220)。分析其原因是,随着N₂流量的增加,离子密度和能量逐渐减小,对涂层的轰击作用减弱,原子和离子在涂层表面的扩散迁移速度变慢。在fcc结构中,TiN(200)面具有最低的表面能^[20],且(220)面衍射强度的变化与原子的流动性不足有关^[21],因此导致(200)面取向逐渐减弱、(220)面取向逐渐增强的结果。在XRD谱中,未探测到Ti-Si和Si₃N₄等相的存在。峰位随着N₂流量的变化未发生偏移,表明涂层内的残余应力变化较小^[22]。

图7给出了N₂流量为10, 30和50 mL/min时TiSiN涂层的截面形貌。由图可知,不同N₂流量下,当Si含量在6%~8% (原子分数)变化时,TiSiN涂层都呈现无柱状晶特征结构。随N₂流量的增加,由于轰击作用的减弱,涂层的致密程度降低。由文献[23,24]可知,TiN涂层呈柱状晶生长结构,在一定的温度和N₂压力下,Si原子的加入,阻碍了柱状晶的生长。

图8分别给出了N₂流量为10 mL/min时TiSiN涂层的N1s, Ti2p和不同N₂流量下的Si2p的XPS

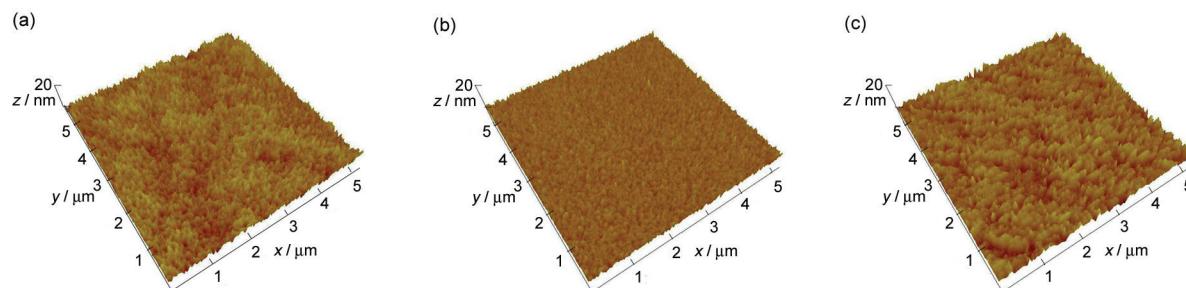


图4 不同N₂流量时的SPM形貌图

Fig.4 SPM images of TiSiN coatings deposited at N₂ flow rates of 10 mL/min (a), 30 mL/min (b) and 50 mL/min (c)

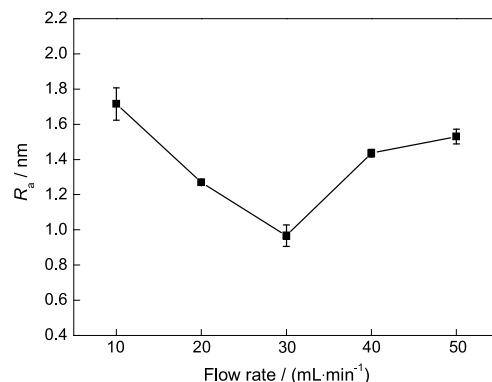


图5 不同N₂流量下TiSiN涂层的表面粗糙度

Fig.5 Roughness R_a of TiSiN coatings deposited with different flow rates of N₂

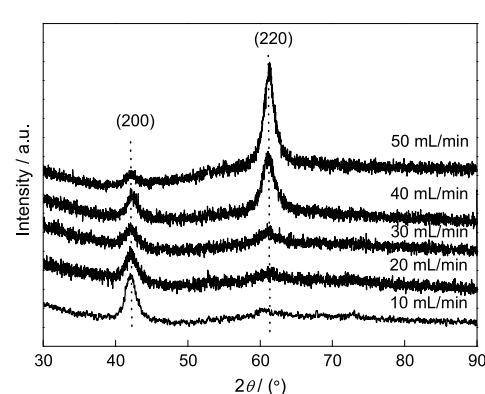


图6 不同N₂流量下TiSiN涂层的XRD谱

Fig.6 XRD patterns of TiSiN coatings with different flow rates of N₂

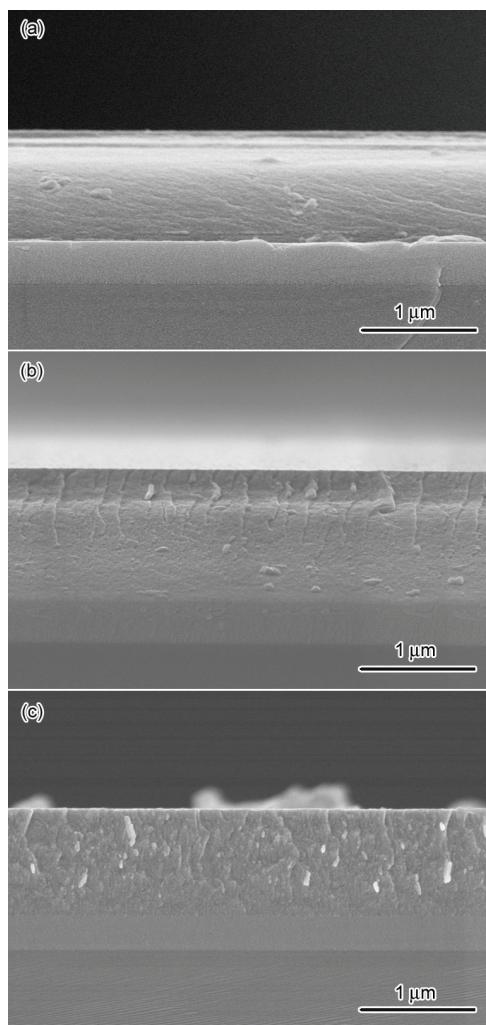


图 7 不同 N_2 流量下 TiSiN 涂层的截面形貌

Fig.7 Cross-section SEM images of TiSiN coatings deposited at N_2 flow rates of 10 mL/min (a), 30 mL/min (b) and 50 mL/min (c)

谱。由图 8a 可见, N1s 的曲线经 Gaussian 拟合后可分为 3 个峰, 位置分别在 396.9, 397.5 和 396.2 eV, 分别对应 TiN, Si_3N_4 和 TiON^[25,26]。由图 8b 可见, Ti2p 的曲线经 Gaussian 拟合后可分为 3 对峰, 位置分别在 $Ti2p_{3/2}$ 454.6 eV 和 $Ti2p_{1/2}$ 460.6 eV, $Ti2p_{3/2}$ 456 eV 和 $Ti2p_{1/2}$ 462.1 eV 及 $Ti2p_{3/2}$ 457.5 eV 和 $Ti2p_{1/2}$ 463.6 eV, 分别对应 TiN^[27], Ti_2O_3 ^[28] 和 TiO_2 ^[27]。由图 8c 可见, Si2p 的曲线经 Gaussian 拟合后可分为 2 个峰, 位置分别在 100.8 和 98.9 eV, 分别对应 Si_3N_4 和少量的自由 Si^[29], 据文献[10]报道, 形成 Si_3N_4 要具备高的温度(500~600 °C)和高的 N 含量, 本研究在 300 °C, N_2 流量 10 mL/min 的条件下即获得 Si_3N_4 , 归因于高功率脉冲磁控溅射高的离化率和高的离子能量, 可实现在较低的沉积温度下获得高温下才能形成的平衡相。随着 N_2 流量的增加, Si 完全被氮化为 Si_3N_4 , 但 XRD 谱中未发现 Si_3N_4 峰, 可以推断 Si_3N_4 在 TiSiN 涂

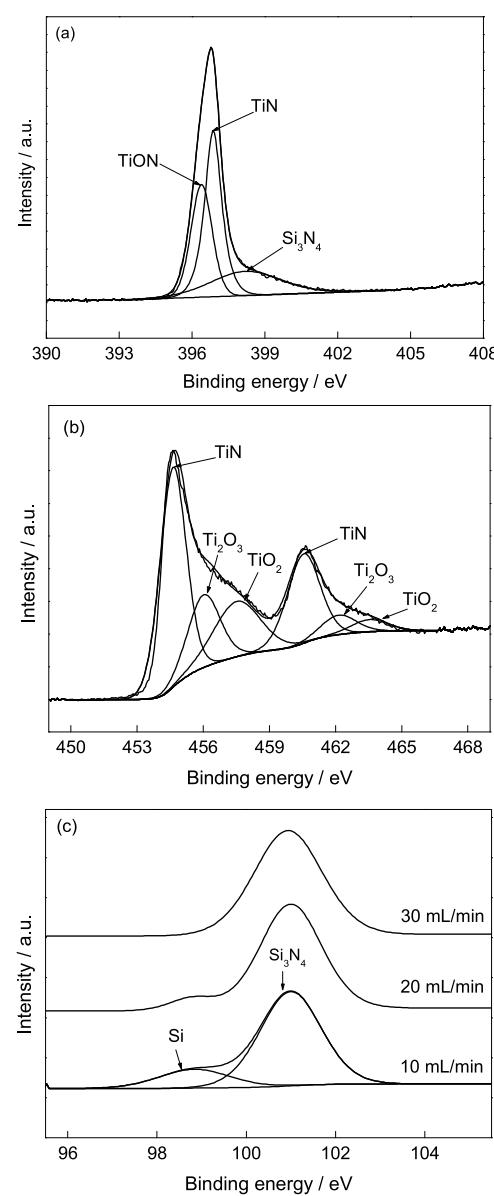


图 8 N_2 流量为 10 mL/min 时的 N1s, Ti2p 和 N_2 流量为 10, 20 和 30 mL/min 的 Si2p XPS 谱

Fig.8 XPS spectra of N1s (a), Ti2p (b) with N_2 flow rate of 10 mL/min and Si2p (c) of TiSiN coatings with different flow rates of N_2

层中以非晶相形式存在。因此, 本实验中在不同 N_2 流量下得到的 TiSiN 涂层是一种多相复合涂层。当 N_2 流量较少时, 由晶态 TiN, 非晶态 Si_3N_4 和少量的自由 Si 组成, 随着 N_2 流量的增加, 涂层由晶态 TiN 和非晶 Si_3N_4 组成。

表 1 为不同 N_2 流量条件下 XPS 测得涂层所含元素的含量。可见, 随 N_2 流量的增加, Ti 含量逐渐减少, Si 含量逐渐增加, 但变化幅度较小。因为随着 N_2 流量的增加, 越来越多的 N 与 Si 反应形成稳定的 Si-N 键, 减少了在沉积过程中 Si 的散射。此外, 随着 N_2 流量的增加, 离子对涂层的轰击作用减弱, Si 的反

溅射作用减弱^[30], 在2者的综合作用下, 涂层中的Si含量随N₂流量的增加而增加。随N₂流量的增加, 原子的离化率减弱, Ti离子数目变少, 在偏压的加速作用下, 涂层中的Ti含量逐渐降低, 但是受TiSi合金靶材原子比固定的条件限制, 不同N₂/Ar比对涂层成分的改变幅度仍较小, 涂层性能的调控需要进一步优化。

图9为N₂流量分别为10和50 mL/min时TiSiN涂层的HRTEM像和衍射图。TiSiN涂层由晶相和非晶相2部分组成, 晶相由(200)和(220)取向的TiN纳米晶组成, 其晶粒的粒径随着N₂流量的增加而增大, 并且呈自由分布。非晶相在N₂流量较低时为

表1 不同N₂流量下TiSiN涂层的化学成分

Table 1 Chemical compositions of TiSiN coatings with different flow rates of N₂ measured by XPS
(atomic fraction / %)

Flow rate / (mL·min ⁻¹)	Ti	N	Si
10	39.11	54.75	6.14
20	38.34	55.17	6.49
30	37.46	55.43	7.11
40	37.22	54.89	7.89
50	37.01	54.85	8.14

Si₃N₄相和少量的自由形式的Si, 随着N₂流量的增加, 自由Si消失, 且Si₃N₄的厚度小于1 nm, TiN晶粒均匀分布在非晶Si₃N₄形成的网络结构中, 可以有效避免或阻碍位错和裂纹的产生和扩展^[31]。实验结果表明, 采用HIPIMS技术, 在较低的温度(300 °C)和较低的N₂流量下(10 mL/min)即可获得非晶包裹纳米晶复合结构的TiSiN涂层。

2.4 硬度和弹性模量

图10为不同N₂流量下TiSiN涂层的硬度和弹性模量。由图可知, 随着N₂流量的增加, 涂层的硬度和弹性模量直线下降, 与文献[32]报道结果一致。N₂流量为10 mL/min时, 涂层的硬度和弹性模量最高, 分别为35.25和329.03 GPa。N₂流量为50 mL/min时, 硬度和弹性模量下降到28.42和275.80 GPa。其原因为, 一方面随着N₂流量的增加, 自由Si逐渐消失, Si完全以Si₃N₄的形式存在, 考虑到Si₃N₄和Si的沉积密度分别为2.8~3.1 g/cm³^[33]和2.33 g/cm³^[34], 所以Si完全氮化为Si₃N₄的过程中会有体积膨胀, 体积膨胀的比例是1.26~1.40, 这种体积膨胀会增加非晶相在复合涂层中的平均自由程, 进而降低硬度^[35]。另一方面随着N₂流量的增加, 离子对薄膜的轰击作用减弱, 涂层致密程度降低, 晶粒形核的位点和吸附原子在生长的涂层表面的扩散和迁移变慢, 晶粒尺

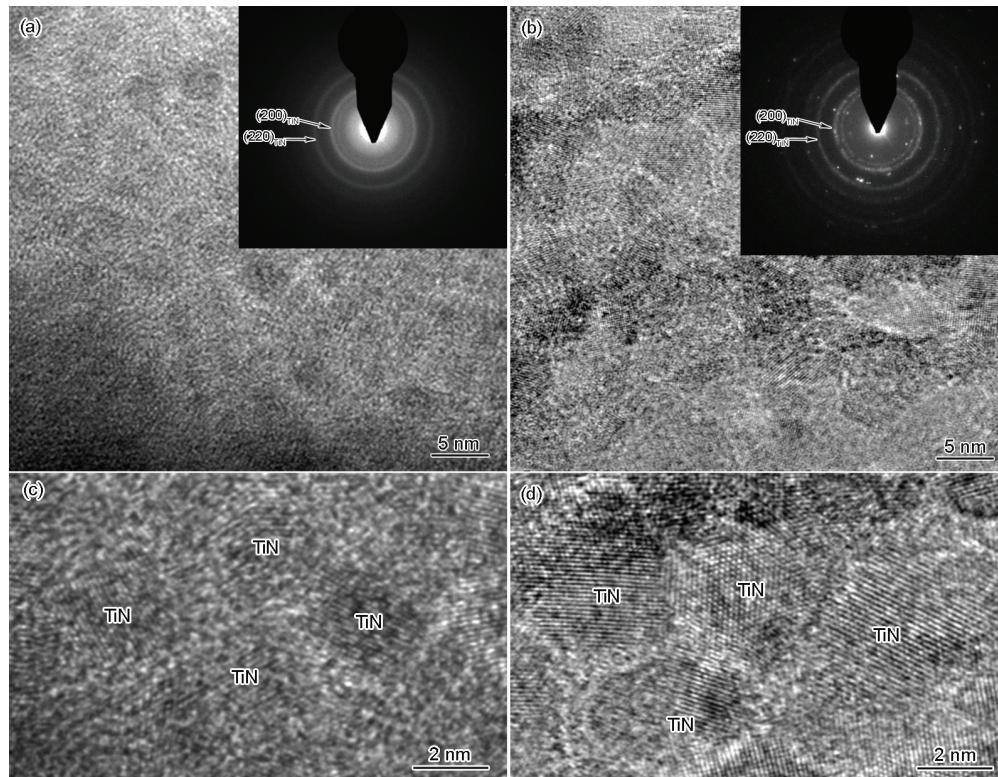


图9 N₂流量为10和50 mL/min时TiSiN涂层的HRTEM像

Fig.9 HRTEM images TiSiN coatings with N₂ flow rate of 10 mL/min (a), 50 mL/min (b) and corresponding enlarged views of Fig.9a (c) and Fig.9b (d) (Insets in Fig.9a and b show the SAED patterns)

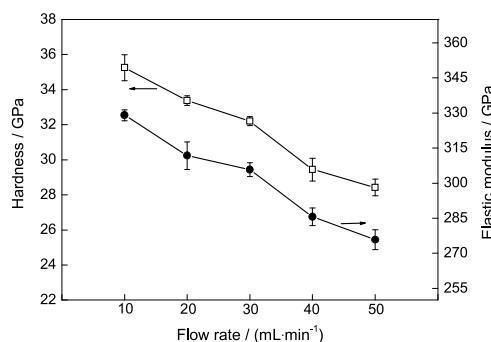


图 10 不同 N₂ 流量下 TiSiN 涂层的硬度和弹性模量

Fig.10 Hardness and elastic modulus of TiSiN coatings as a function of the flow rate of N₂

寸增大, 根据 Hall-Petch 公式^[36], 硬度将会降低。综上可知, TiSiN 涂层的硬度和弹性模量随着 N₂ 流量的增加而降低。

3 结论

(1) 采用高功率脉冲磁控溅射技术, 在温度为 300 °C, 不同 N₂ 流量下制备的 TiSiN 涂层均具有非晶 Si₃N₄ 包裹纳米晶 TiN 复合结构, 表面光滑, 涂层成分变化幅度较小。

(2) 不同 N₂ 流量下, TiSiN 涂层均呈(200)和(220)混合取向。随 N₂ 流量的增加, 择优取向由(200)转变为(220), TiN 晶粒尺寸逐渐增大, 自由形式的 Si 完全氮化为非晶 Si₃N₄。

(3) TiSiN 涂层的硬度和弹性模量随着 N₂ 流量的增加逐渐降低。N₂ 流量为 10 mL/min 时, 涂层的硬度和弹性模量最高。

参考文献

- [1] Xu J H, Ju H B, Yu L H. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 1132
(许俊华, 鞠洪博, 喻利花. 金属学报, 2012; 48: 1132)
- [2] Kim T S, Park S S, Lee B T. *Mater Lett*, 2005; 59: 3929
- [3] Procházka J, Karvánková P, Veprek-Heijman M G J, Veprek S. *Mater Sci Eng*, 2004; A384: 102
- [4] Veprek S, Reiprich S, Li S Z. *Appl Phys Lett*, 1995; 66: 2640
- [5] Veprek S, Reiprich S. *Thin Solid Films*, 1995; 268: 64
- [6] Veprek S, Veprek-Heijman M G J, Karvánková P, Procházka J. *Thin Solid Films*, 2005; 476: 1
- [7] Shi J, Pei Z L, Gong J, Sun C, Jiang X. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 1349
(时婧, 裴志亮, 宫骏, 孙超, 姜辛. 金属学报, 2012; 48: 1349)
- [8] Wu Z Z, Tian X B, Cheng S D, Gong C Z, Yang S Q. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 283
(吴忠振, 田修波, 程思达, 巩春志, 杨士勤. 金属学报, 2012; 48: 283)
- [9] Veprek S. *Thin Solid Films*, 1998; 317: 449
- [10] Musil J, Vlcek J, Zeman P. *Adv Appl Ceram*, 2008; 107: 148
- [11] Mei F, Shao N, Hu X, Li G, Gu M. *Mater Lett*, 2005; 59: 2442
- [12] Chang C L, Lin C T, Tsai P C, Ho W Y, Liu W J, Wang D Y. *Surf Coat Technol*, 2008; 202: 5516
- [13] Yang S M, Chang Y Y, Wang D Y, Lin D Y, Wu W T. *J Alloys Compd*, 2007; 440: 375
- [14] Qin X P, Ke P L, Wang A Y, Kim K H. *Surf Coat Technol*, 2013; 228: 275
- [15] Oks E, Anders A. *J Appl Phys*, 2009; 105: 093304
- [16] Wu B L, Wang Y N, Wang G, Zhao X, Zuo L, Liang Z D. *J Mater Res*, 2000; 14: 634
(武保林, 王轶农, 王刚, 赵骥, 左良, 梁志德. 材料研究学报, 2000; 14: 634)
- [17] Huang P K, Yeh J W. *Surf Coat Technol*, 2009; 203: 1891
- [18] Chawla V, Jayaganthan R, Chandra R. *Surf Coat Technol*, 2010; 204: 1582
- [19] Uvarov V, Popov I. *Mater Charact*, 2007; 58: 883
- [20] Pelleg J, Zevin L Z, Lungo S, Croitoru N. *Thin Solid Films*, 1991; 197: 117
- [21] Chakrabarti K, Jeong J J, Hwang S K, Yoo Y C, Lee C M. *Thin Solid Films*, 2002; 406: 159
- [22] Lin J L, Wang B, Ou Y X, William D S, Isaac D, John J M. *Surf Coat Technol*, 2013; 216: 251
- [23] Machunze R, Ehiasarian A P, Tichelaar F D, Janssen G C A M. *Thin Solid Films*, 2009; 518: 1561
- [24] Chawla V, Jayaganthan R, Chandra R. *Mater Charact*, 2008; 59: 1015
- [25] Moulder J F, Sticke W F, Sobol P E, Bomben K D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1992: 1
- [26] Yang T S, Yang M C, Shiu C B, Chang W K, Wong M S. *Appl Surf Sci*, 2006; 252: 3729
- [27] Cardinaud C H, Lemperiere G, Peignon M C, Jouan P Y. *Appl Surf Sci*, 1993; 68: 595
- [28] Casagrande A, Glisenti A, Lanzoni E, Tondello E, Mirenghi L, Casarin M, Bertomcello R. *Surf Interf Anal*, 1992; 18: 525
- [29] Du H, Tressler R E, Spear K E, Pantano C G. *Electrochem J Soc*, 1989; 136: 1527
- [30] Wang J F, Ma D Y, Song Z X, Tang W, Xu K W. *Rare Met Mater Eng*, 2009; 38: 753
- [31] Veprek S. *Surf Coat Technol*, 1997; 97: 15
- [32] Kim S H, Kim J K, Kim K H. *Thin Solid Films*, 2002; 420-421: 360
- [33] Ohring M. *The Materials Science of Thin Films*. San Diego: Academic Press, 1992: 182
- [34] Van Vlack L H. *Elements of Materials Science and Engineering*. New York: Addison-Wesley Publishing Company, 1989: 554
- [35] Patscheider J, Zrñík T, Diserens M. *Surf Coat Technol*, 2001; 146-147: 201
- [36] Hakamada M, Nakamoto Y, Matsumoto H, Iwasaki H, Chen Y, Kusuda H. *Mater Sci Eng*, 2007; A457: 120

(责任编辑:罗艳芬)