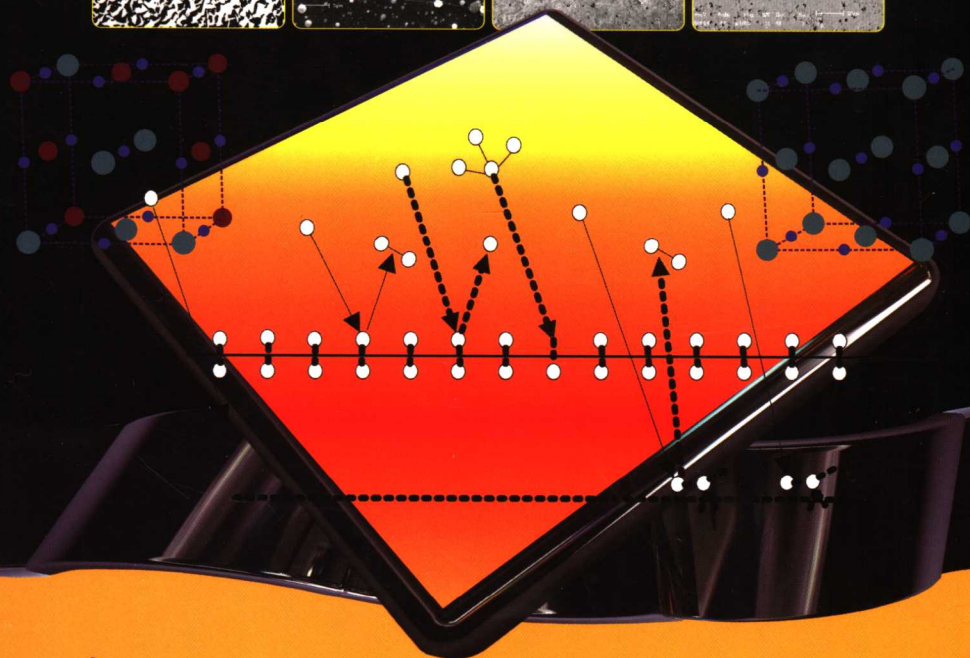
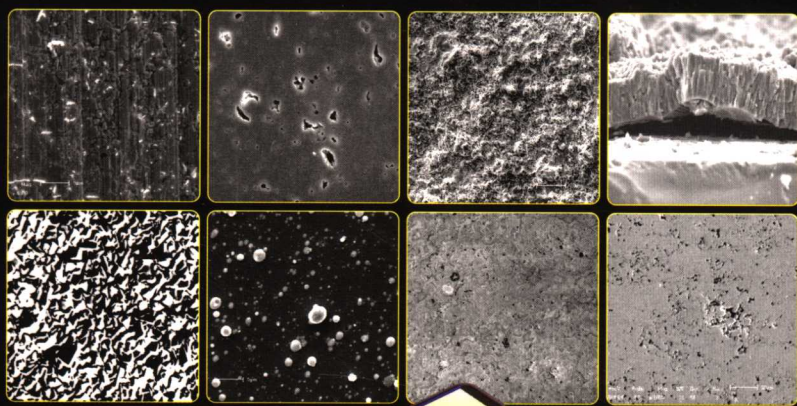


宋贵宏 杜昊 贺春林 编著

硬质与超硬涂层

——结构、性能、制备与表征

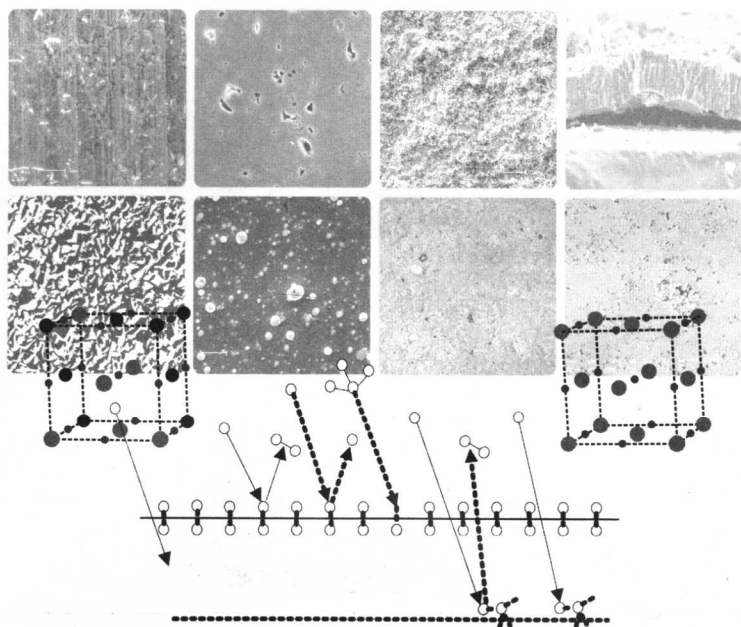


化学工业出版社

宋贵宏 杜 昊 贺春林 编著

硬质与超硬涂层

——结构、性能、制备与表征



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

硬质与超硬涂层——结构、性能、制备与表征/宋贵宏，
杜昊，贺春林编著. —北京：化学工业出版社，2007.1

ISBN 978-7-5025-9958-4

I. 硬… II. ①宋…②杜…③贺… III. 硬质合金-涂层
IV. TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 011140 号

责任编辑：丁尚林

文字编辑：孙凤英

责任校对：宋 夏

装帧设计：尹琳琳

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市延风装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 20 字数 408 千字 2007 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：48.00 元

版权所有 违者必究

序

材料是人类物质生活和人类文明进步的基础，新材料是支撑现代文明社会的基石和高新技术发展的先导。近二三十年，材料科学取得了快速发展，一大批综合性能优异的新材料不断涌现。伴随着这些新材料的出现，一些性能优异的新型涂层也相继被研究和开发。以过渡族金属氮化物、碳化物、硼化物以及一些金属氧化物为主的硬质涂层和以金刚石、类金刚石、立方氮化硼、氮化碳、硼碳氮以及纳米多层结构涂层和纳米复合涂层为主的超硬涂层具有很多优异的性能，在很多领域有着广泛的应用或潜在的应用前景。

目前，经过全球科技工作者的艰辛研究和开发，在这些涂层生长机理、沉积技术、性能测试方法、产品开发等方面已经取得了令人瞩目的成绩，特别是一些在自然界不是天然存在的超硬涂层，在理论指导下，通过人工合成，也被成功地制备出来，充分显示了人类的聪明和智慧。这些人工合成的超硬涂层的制取及其性能的讨论对凝聚态物理研究、材料科学基础研究和实际应用都具有重大意义。我国在高新技术新材料计划的支持下，在硬质与超硬涂层，特别是性能优异的超硬涂层的研究与应用上，也取得了可喜的进展。

本书的三位作者多年来一直从事这方面的相关理论和应用研究，积累了不少丰富的经验并获得了一些较高水平的研究成果。他们将长期收集的国内外这方面的相关资料和多年积累的经验精心整理加工，撰写了《硬质与超硬涂层》一书，奉献给读者，无疑是一件很有意义的工作。我相信本书对从事硬质和超硬涂层方面的研究与应用开发的工程技术人员、科研人员、研究生都是一本有较高实用价值的参考书，它将有益于我国硬质与超硬涂层在工业中的应用和技术的进步。

中国工程院院士



2007年1月

前言

过渡族金属氮化物、碳化物、硼化物等金属间化合物涂层以及一些金属氧化物涂层具有硬度大、化学稳定性好等优点,成为目前理想的硬质防护涂层,其中的一些氮化物和碳化物涂层已经进入工业应用领域。为了进一步提高这些硬质防护涂层的综合性能,对它们进行“合金化”,制备多层结构,使涂层性能达到更高的要求。

由Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ主族元素共价键组成的单质或化合物涂层,如金刚石、类金刚石(DLC)、立方氮化硼(c-BN)、氮化碳(β -C₃N₄, CN_x)、硼碳氮(BCN)及纳米多层结构和纳米晶复合涂层等,显微硬度在40GPa以上,具有超硬特性和其他优异的物理、力学性能,是难得的综合性能优异的涂层。在这些超硬涂层中,金刚石和类金刚石涂层已经应用到某些领域,但仍面临一些问题;其他涂层正处在研究阶段,还存在一些技术难题,限制了其应用。这些涂层尚需付出更多的努力进行理论和应用研究。

本书第1章概述了硬质与超硬涂层的定义和特性;第2章简单介绍了硬质与超硬涂层的常用制备方法和原理;第3章依次介绍了常见的过渡金属氮化物、碳化物、硼化物和金属氧化物涂层的结构、性能、制备方法和影响涂层性能的因素;第4章依次介绍了金刚石、类金刚石、立方氮化硼、氮化碳、硼碳氮及纳米多层结构和纳米晶复合涂层的结构、性能、制备工艺;第5章介绍了硬质与超硬涂层常见的增韧技术;第6章介绍了硬质与超硬涂层的厚度、结构、成分及重要性能(如结合强度、硬度、断裂韧性、耐磨性、耐腐蚀性等)的表征方法。本书的目的是把硬质与超硬涂层的发展过程、最新研究结果和应用现状介绍给读者,使大家进一步了解这一方向发展现状及面临的问题。

本书中有很多数据来源于作者的科研成果和工作实践,其中第1、2、4、5章由沈阳工业大学的宋贵宏副教授撰写,第3章由中国科学院金属研究所的杜昊副研究员撰写,第6章由沈阳大学的贺春林教授撰写。在本书的编写过程中得到了沈阳工业大学的康煜平教授、李德元教授、董晓强副教授以及中国科学院金属研究所的孙超研究员、宫骏副研究员的大力支持和帮助。本书由宋贵宏统稿定稿,由康煜平教授和哈尔滨工业大学的于杰教授审稿。

作者还要感谢中国科学院金属研究所表面工程实验室的郑静地和纪爱玲,她们热情地提供了原始照片和数据。

由于作者水平所限,书中难免存在疏漏之处,敬请读者批评指正。

编著者

2007年1月

欢迎订购我社相关类图书

超硬材料与工具 大 32 开，平装，35 元

实用装饰性镀层与涂层 大 32 开，平装，36 元

金属表面技术丛书：

• **表面熔融强化技术——表面堆焊与热喷涂技术 大 32 开，平装，35 元**

■重点介绍火焰喷涂技术、电弧喷涂技术、等离子喷涂技术、爆炸喷涂、超音速喷涂、激光熔覆技术和堆焊技术等的原理、设备与应用技术，并给出了具体工艺参数、相关技术数据和应用实例。

• **水溶液沉积技术 大 32 开，平装，20 元**

■重点介绍了电镀 化学镀 机械镀、电铸、金属着色与染色、化学转化膜及电泳涂装技术及应用实例。

• **表面淬火技术 大 32 开，平装，22 元**

• **化学热处理技术 大 32 开，平装，35 元**

邮购电话：010-64518888

欢迎订购我社相关类图书

邮购地址：北京市东城区青年湖南街 13 号化学工业出版社邮购科 (100011)

详情及相关图书信息请浏览：<http://www.cip.com.cn>

目 录

■第 1 章 绪论	1
1.1 硬质与超硬涂层的定义	1
1.2 硬质涂层与超硬涂层的种类	2
1.2.1 硬质涂层	2
1.2.2 超硬涂层	3
1.3 涂层材料的特殊性	5
1.3.1 表面效应明显	5
1.3.2 涂层与衬底的界面与黏附性	5
1.3.3 涂层中的内应力	8
1.3.4 涂层的异常结构和非理想化学计量比	10
1.3.5 涂层的择优取向	11
1.3.6 涂层的纳米多层结构和纳米晶复合结构	12
1.3.7 涂层的优异的综合性能	12
参考文献	13
■第 2 章 硬质与超硬涂层的制备技术	14
2.1 真空蒸镀	14
2.1.1 物质的热蒸发特性和真空蒸镀原理	14
2.1.2 常见的真空蒸发装置	15
2.1.3 真空蒸镀沉积涂层的工艺	19
2.2 溅射沉积	21
2.2.1 基本原理和特点	21
2.2.2 常用溅射沉积涂层设备	23
2.2.3 溅射沉积涂层的工艺	27
2.2.4 溅射沉积涂层的应用	29
2.3 离子镀沉积	30
2.3.1 基本原理和特点	30
2.3.2 常见的离子镀设备和工作原理	30
2.3.3 电弧离子镀的工艺参数	33
2.3.4 电弧离子镀涂层的应用	34
2.4 化学气相沉积	35
2.4.1 基本原理和特点	35
2.4.2 常见的 PECVD 的装置和工作原理	37

2.4.3	PECVD 的工艺	41
2.4.4	PECVD 涂层的应用	42
2.5	离子束沉积	43
2.5.1	涂层制备中离子束的应用	43
2.5.2	离子束辅助沉积	43
2.5.3	低能离子束沉积	44
2.5.4	离子簇束沉积	44
2.6	分子束外延沉积	45
2.6.1	分子束外延的基本原理	45
2.6.2	分子束外延生长的装置	46
2.6.3	分子束外延生长的工艺	46
2.6.4	分子束外延涂层的应用	47
	参考文献	47
第 3 章	硬质涂层	49
3.1	概述	49
3.2	金属氮化物涂层	52
3.2.1	Ti-N 系列涂层	52
3.2.2	Cr-N 系列涂层	59
3.2.3	金属氮化物的合金化涂层	64
3.2.4	金属氮化物涂层的制备技术及相关工艺	70
3.2.5	影响金属氮化物涂层微结构和性能的因素	70
3.2.6	其他金属氮化物系列涂层	78
3.3	金属碳化物涂层	80
3.3.1	TiC 涂层	80
3.3.2	W-C 涂层	83
3.3.3	Cr-C 涂层	91
3.4	金属硼化物涂层	94
3.4.1	TiB ₂ 涂层	95
3.4.2	ZrB ₂ 涂层	97
3.5	金属氧化物涂层	98
3.5.1	Al ₂ O ₃ 涂层	98
3.5.2	ZrO ₂ 涂层	106
3.5.3	Cr ₂ O ₃ 涂层	113
3.5.4	TiO ₂ 涂层	116
3.6	其他硬质涂层、多层结构涂层及梯度涂层	121
	参考文献	124
第 4 章	超硬涂层	127
4.1	金刚石涂层	127
4.1.1	金刚石的晶体结构	127
4.1.2	CVD 金刚石涂层的性能及应用	128
4.1.3	CVD 金刚石涂层生长设备及工艺	131
4.1.4	CVD 金刚石涂层的形核和生长机理	133

4.1.5	CVD 金刚石涂层晶型显露规律	138
4.1.6	大面积金刚石涂层的生长	138
4.1.7	织构(高取向)金刚石涂层的生长	144
4.1.8	金刚石涂层品质评价方法	146
4.2	类金刚石(DLC)涂层	146
4.2.1	类金刚石涂层的相结构	147
4.2.2	类金刚石涂层的性能	148
4.2.3	类金刚石涂层的制备方法和相关工艺	153
4.2.4	类金刚石涂层的生长机理	155
4.2.5	类金刚石涂层的质量评定和结构检测	161
4.2.6	类金刚石涂层的应用领域	165
4.3	立方氮化硼(c-BN)涂层	167
4.3.1	氮化硼的异构体	168
4.3.2	立方氮化硼(c-BN)的正四面体结构	170
4.3.3	立方氮化硼涂层的性能和应用前景	170
4.3.4	立方氮化硼涂层的制备技术和相关工艺	172
4.3.5	立方氮化硼涂层的生长机理	176
4.3.6	立方氮化硼涂层的研究现状及面临的问题	178
4.4	氮化碳(CN _x)涂层	181
4.4.1	氮化碳(CN _x)的晶体结构	181
4.4.2	氮化碳(CN _x)涂层的合成技术	183
4.4.3	氮化碳(CN _x)涂层性能及应用前景	188
4.4.4	小结	190
4.5	硼碳氮(BCN)涂层	191
4.5.1	硼碳氮(BCN)的结构	191
4.5.2	硼碳氮(BCN)涂层的制备技术及相关工艺	192
4.5.3	硼碳氮(BCN)涂层的性能及表征	193
4.6	纳米多层结构涂层和纳米晶复合涂层	194
4.6.1	纳米多层结构涂层	194
4.6.2	纳米晶复合涂层	197
4.6.3	纳米多层结构涂层和纳米晶复合涂层的界面	204
4.6.4	小结	205
参考文献		205

第5章 硬质与超硬涂层的增韧技术

5.1	概述	208
5.2	韧性相增韧	210
5.3	纳米晶结构增韧	213
5.4	成分或结构梯度增韧	216
5.5	多层结构增韧	218
5.6	碳纳米管增韧	222
5.7	相变增韧	223
5.8	压应力增韧	225

5.9 复合增韧	225
5.10 小结	225
参考文献	226
■第6章 硬质与超硬涂层的表征	228
6.1 涂层厚度的测量方法	228
6.1.1 光学测量法	228
6.1.2 称重法	233
6.1.3 石英晶体振荡仪法	233
6.1.4 轮廓仪(触针)法	234
6.1.5 断面测量法	235
6.1.6 成分法	235
6.2 涂层结构的表征方法	236
6.2.1 扫描电子显微镜	236
6.2.2 透射电子显微镜	239
6.2.3 扫描隧道显微镜	241
6.2.4 原子力显微镜	244
6.2.5 X射线衍射方法	248
6.2.6 低能电子衍射和反射式高能电子衍射	251
6.2.7 红外吸收光谱和拉曼光谱	253
6.3 涂层成分的表征方法	257
6.3.1 电子探针显微分析	257
6.3.2 X射线光电子能谱	260
6.3.3 俄歇电子能谱	263
6.3.4 二次离子质谱	267
6.3.5 卢瑟福背散射技术	269
6.4 涂层结合强度的表征方法	272
6.4.1 划痕法	272
6.4.2 压痕法	273
6.4.3 刮剥法	273
6.4.4 拉伸法	274
6.4.5 抗剪强度检测法	275
6.4.6 激光剥离法	276
6.4.7 弯曲法	278
6.4.8 其他测量方法	279
6.5 涂层硬度表征方法	280
6.5.1 显微硬度测试	280
6.5.2 纳米压痕硬度测试	281
6.6 涂层韧性测量	284
6.6.1 弯曲法	284
6.6.2 弯折法	286
6.6.3 划痕法	287
6.6.4 压痕法	288

6.6.5 拉伸法	293
6.7 涂层耐磨性表征方法	295
6.7.1 磨损实验方法	295
6.7.2 耐磨性的评价	297
6.8 涂层耐腐蚀性能表征方法	298
6.8.1 电化学表征法	298
6.8.2 涂层高温氧化性能测量	305
参考文献	306

第1章 绪论

1.1 硬质与超硬涂层的定义

硬质涂层^[1]通常是指为了提高构件表面耐磨性、耐腐蚀和耐高温性能而施加在表面的覆盖层。覆盖层的厚度可依据作用而有所差别,通常是几纳米到几十微米,有时根据特殊要求,涂层的厚度可达毫米数量级。硬质涂层为了达到耐磨、防腐、耐热和抗氧化等目的,其材料往往是一些过渡族金属与非金属构成的化合物、金属间化合物等。这些化合物一般靠金属键、共价键、离子键或离子键和金属键的混合键键合,具有熔点高、硬度大的特征,它们的硬度一般在10GPa以上;这些化合物不仅熔点高、硬度大,还往往不易受化学腐蚀性气氛或液体腐蚀,具有良好的化学稳定性和热稳定性。另外,由于涂层材料的熔点高,特别是当在涂层中添加了在高温氧化时能够生成致密氧化物薄层的金属如Al、Cr或Ni等元素时,涂层的高温氧化抗力和高温腐蚀抗力能得到显著提高。

超硬涂层^[2]通常是指由Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ主族元素组成的共价键化合物(碳化物、氮化物)和单质(金刚石)组成,有单晶、多晶和非晶等多种,如金刚石,立方氮化硼(c-BN),氮化碳(C_3N_4 和 CN_x),硼氮碳(BCN)及类金刚石(DLC)等。其硬度很高,接近天然金刚石硬度。通常,超硬涂层的硬度为80GPa以上;但也有学者把40GPa以上的共价键化合物涂层视为超硬涂层。类金刚石涂层的硬度变化范围很大,与结构中 sp^3 键含量有关。通常把不含氢的四方非晶碳ta-C也称非晶金刚石涂层,视为超硬涂层,而其他的类金刚石涂层视为一般硬质涂层。除金刚石外,其他材料都是人工合成的,没有天然对应物。另外,近年来广泛研究的纳米多层结构涂层和纳米晶复合涂层的硬度也在超硬涂层的硬度范围内,并具有综合的优异性能,因而备受人们的青睐。超硬涂层材料可分为一元系(单质)化合物、二元系化合物、三元系化合物及可能更多元系的化合物。超硬涂层材料的主要特点是:①化学键以共价键为主,离子键成分少;②由元素周期表中第2、3周期的Ⅲ、Ⅳ族的氮/碳化物及单质组成,组成元素的原子半径很小。

涂层的制备不是将块体材料(如金属)压膜而成的,而是通过特殊方法(如物理气相沉积PVD、化学气相沉积CVD)制备的^[3]。实际上,大部分涂层是在真空中,由原子或分子的堆垛而沉积生成的,可以看成是原子量级的铸造工艺,即将单个原子一个一个地凝结在衬底表面上(通过成核与生长过程)形成涂层,

涂层的原子结构类似于它的块状形式，但发生了很大的变化，不仅存在多晶、表面、界面结构缺陷及结构的无序性，而且还有涂层与衬底的黏附性和协调变形等问题。

从基本理论上讲，把块状固体理论的结论生硬地在涂层上套用是不合适的，也是不全面的，它没有考虑到涂层的特殊结构特征。由于涂层制备在很多情况下，是在非平衡和低温条件下进行的，因此涂层结构的原子排列都存在一定的无序性和一定的缺陷态，且多晶体涂层中晶粒易出现在某些方向上的择优取向，加上涂层界面作用，涂层中位错与点缺陷的运动与块体有差别，这些都将影响涂层的性能。

这里顺便介绍一下，衬底材料表面上的覆盖层目前在国内外的名称并不完全相同。英文中有 coating 和 film 两种写法，对应的中文意思分别为涂层和膜。一般认为，覆盖层较厚（ $1\mu\text{m}$ 以上）时，称为涂层；较薄（ $1\mu\text{m}$ 以下）时，称为膜。而用于硬质和防护的覆盖层一般要求较厚，可称为涂层；一些用于光、电、声等物性方面的覆盖层，不需要很厚，常常在几百至几十纳米数量级，故称膜或薄膜（thin film）。虽然有时一些像金刚石、立方氮化硼等类超硬材料的沉积厚度不在 $1\mu\text{m}$ 以上，为了方便，统称为涂层。

1.2 硬质涂层与超硬涂层的种类

1.2.1 硬质涂层

硬质涂层按化学成分大致分类如下。

(1) 金属氮化物涂层^[4~6]

过渡族金属 Ti、Cr、V、Ta、Nb、Zr、Hf 等易与氮原子结合生成金属氮化物，这些氮化物都具有熔点高、硬度大、韧性适当、化学稳定性好等特点。在氮化物涂层中有二元氮化物如 TiN、三元氮化物如 (Ti, Al)N 和多元氮化物如 (Ti, Cr, Fe)N 涂层等。对于氮化物而言，几乎所有过渡族金属与氮原子组成的化合物都形成简单结构，IV 族和 V 族元素氮化物具有 B1-NaCl 结构 (TiN、ZrN、HfN 和 VN) 或者具有六方结构 (NbN 和 TaN)。过渡族金属 (Ti、Cr、Zr 和 Hf) 的氮化物涂层研究得最充分，应用也最为广泛，其应用领域从机械加工的刀具、模具的耐磨防护涂层、装饰用涂层（由于这些氮化物是金黄色，故称仿金镀）到集成电路的扩散阻挡层等。

(2) 金属碳化物涂层^[4]

金属 Ti、V、W、Ta、Zr、Mo、Cr 等都可与碳原子反应，生成金属碳化物涂层，与金属氮化物相似，金属碳化物涂层也是具有化学稳定性好、熔点高、硬度大的特点，其硬度比同种元素氮化物的硬度还要大，这是由于碳化物有更加明显的共价键所致，但韧性不好，较脆。最常使用的过渡族金属的碳化物有 TiC、ZrC、HfC、WC、Mo-C、Cr-C 等，正在研究的有 VC、NbC 和 TaC 等，这些材料的结构也与相应的氮化物相类似。IV 族元素的碳化物为一碳化物，V 族元素的

碳化物为 B1-NaCl 结构, 而 VI 族元素碳化物具有相当复杂的结构。

(3) 金属氧化物涂层^[7~9]

金属氧化物涂层主要有 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 和 TiO_2 等, 这些氧化物涂层致密, 硬度大, 化学稳定性好, 特别耐高温氧化和腐蚀, 但涂层很脆, 韧性很低, 受力后极易破碎, 力学性能不理想, 使用时往往需要适当的过渡层, 因而大部分涂层不能广泛使用。 ZrO_2 作为热障涂层被广泛应用于高温合金耐热防护方面, Al_2O_3 和 Cr_2O_3 具有相当高的硬度, 而且很致密, 主要用于作为耐磨和抗高温氧化腐蚀涂层。与几种其他刀具涂层相比较, 氧化物用于耐磨防护涂层的一个比较严重的问题是其弯曲破坏强度很低, 因此氧化物涂层重点在于提高涂层的韧性。氧化物和氮化物或碳化物混合制成复合涂层是改善涂层韧性的一种方法。

(4) 金属硼化物涂层^[4]

金属硼化物涂层主要有 TiB_2 、 VB_2 、 TaB_2 、 W_2B_5 、 ZrB_2 等。目前, 对于硼化物涂层的研究远不如对碳化物和氮化物充分。其原因主要是硼的来源不像氮与碳方便和安全, 类似的硼烷是剧毒气体。硼化物和相应的碳化物比较, 硬度不相上下, 有些还略高一些 (由于硼化物的共价键程度更高些)。硼化物惰性很强, 化学性能稳定, 可用于防护耐腐蚀领域; 硼化物非常脆, 尽管如此, 人们还是力图把 TiB_2 、 ZrB_2 等硼化物涂层应用于碳化钨硬质合金刀具上, 以达到耐磨的目的。到目前为止, 获得的成果还是很有限的。对于硼化物, 只要硼原子彼此之间不直接成键形成 M_2B , 则硼化物与碳化物、氮化物相类似, 然而对于高硼的硼化物, 一旦 B—B 键建立起来, 并得到加强, 共价键在整个键合中的贡献就变得越来越明显。开始, 硼原子以不同的堆垛次序填充到六方金属原子点阵的间隙位置, 硼原子继续增加, 硼原子会占据金属原子位置, 产生置换作用。达到一定程度以后, 独立的 B—B 键存在于硼化物中, 硼化物中的原子共价键网络的形成产生了高硬度、高熔点、低电阻等性能。

(5) 其他金属合金及化合物涂层

除了上述几种典型的涂层外, 硬质防护涂层还有 Fe-Al、Ti-Al、Ni-Al、Ni-Co-Cr-Al-Y 以及磷化物、硅化物等涂层, 这些涂层沉积在结构材料的构件上, 能够发挥其抗高温氧化、硫化及抗高温冲蚀等优异的性能。

1.2.2 超硬涂层

超硬涂层按化学成分大致分类如下。

(1) 金刚石涂层

众所周知, 金刚石是所有天然物质中最硬的材料, 有着优异的机械、电子、热学、光学和声学等性能以及这些性能的综合。现今制备出的金刚石涂层的硬度基本上达到了天然金刚石的硬度, 加之其有较低的摩擦系数, 因此金刚石涂层是机械加工陶瓷构件切削刀具 (由于金刚石易与金属反应, 不适合切削金属构件)、各种成型模具的理想涂镀材料。金刚石涂层还是集成电路芯片高功率光电子元件的散热器件材料、可在恶劣环境下使用的极好光学窗口材料和各种性能优异的半

导体器件。

(2) 类金刚石涂层

类金刚石 (diamond-like carbon, DLC) 涂层是一种由 sp^2 键 (石墨结构) 和 sp^3 键 (金刚石结构) 组成的亚稳态的非晶碳 (不是这两种结构的机械混合)。一般涂层中的 sp^3/sp^2 键比率较高。DLC 涂层具有较高的机械强度、较低的摩擦系数、良好的化学稳定性和光学透过性, 同时也是一种禁带宽度较宽且可调整的半导体材料, 因此 DLC 涂层可作为防护和耐磨涂层应用于磁盘、汽车耐磨部件、各种切削刀片、光学窗口和生物医用涂层等领域。

(3) 立方氮化硼涂层

立方氮化硼 (c-BN) 并不是天然存在的物质, 而是由人工合成的。c-BN 具有高硬度 (仅次于金刚石)、宽带隙、高稳定性和高阻抗等特点, 在机械和电子等领域有着广泛的应用前景。

(4) 氮化碳 (晶态 β - C_3N_4 和 CN_x) 涂层

1985 年, 美国伯克利大学物理系的 M. L. Cohen 教授以 β - Si_3N_4 的晶体结构为出发点, 预言了新一代 C-N 化合物, 即 β - C_3N_4 。计算表明: β - C_3N_4 材料的弹性模量将超过金刚石, 这是人类第一次从理论上预言的一种具有超硬性能的新材料。由于 β - C_3N_4 比金刚石的硬度可能更大, 因而作为一种超硬材料将具有广泛的应用前景。虽然目前还没有成功制备出该晶体, 但近年来出现的氮碳涂层 (CN_x), 其硬度也达到超硬材料的标准, 表现出良好的性能, 将成为新一代切削刀具的涂层材料和新一代优质半导体光电器件介质材料。

(5) 硼碳氮 (BCN) 涂层

硼碳氮 (BCN) 也是一种新型的人工合成的超硬宽带隙涂层材料, 具有很多优异的物理和化学特性, 有着广泛的应用前景。BCN 有两种结构, 即立方 BCN (c-BCN) 和六方 BCN (h-BCN)。立方 BCN 的性质类似于金刚石和立方氮化硼, 具有金刚石的硬度和 c-BN 的热稳定性, 六方 BCN 的性质介于石墨和六方氮化硼之间。通过控制不同 B、N 和 C 的比例, 可以制备出不同带隙的半导体材料。这种材料的高硬度可能来源于 B、C 和 N 原子本身的原子半径小而键长短, 成键能量高等特性。

(6) 纳米晶复合涂层和纳米多层结构涂层

纳米晶复合涂层是指由纳米量级尺寸的晶粒 (颗粒) 所构成的涂层, 或纳米颗粒镶嵌于某种涂层中构成的复合涂层 (如 Ge/ SiO_2 , 将纳米金属 Ge 晶粒镶嵌在 SiO_2 涂层; TiC/a-C, 纳米尺寸 TiC 镶嵌在非晶碳的涂层中; TiN/ Si_3N_4 , 形成的 Si_3N_4 相分布于 TiN 晶体的晶界, 起到抑制 TiN 晶粒长大的作用, 使 TiN 成为纳米晶)。这种涂层的性能强烈地依赖于涂层中晶粒 (颗粒) 的尺寸。

纳米多层结构涂层是指每单层的厚度在纳米量级的多层结构涂层, 它是由两个或多个成分或结构不同的单层膜交替沉积而成 (如 TiN/CrN 等)。在多层结构涂层中, 涂层的单层厚度即化学成分或结构组成的调制波长对性能影响最大。当调制波长在纳米尺度范围内时, 存在硬度异常增大的超硬效应, 并且还可以改

善韧性，提高耐磨性和抗开裂性，并能细化晶粒。

1.3 涂层材料的特殊性

与块体材料相比，涂层由于厚度较薄，很容易产生尺寸效应，即涂层的性能会受到涂层厚度的影响。其次，由于涂层的表面积同体积之比很大，所以表面效应很显著，表面能、表面态、表面散射和表面干涉对其性能影响很大。另外，涂层中还包含有大量的表面晶粒间界和缺陷态，对电子的输运过程也影响较大。由于涂层多是在某种衬底上沉积生长的，所以在衬底与涂层之间存在一定的相互作用，如会出现涂层与衬底之间的黏附性和附着力问题，沉积涂层中还会出现内应力问题等，这些问题都对涂层的性能有显著的影响。

1.3.1 表面效应明显^[10]

表面效应是指在固体的表面，晶体的原子或点阵周期排列的连续性发生中断，三维平移对称性被破坏而表现出性能和结构与晶体内部的差异。表现在两个方面。

一方面，固体表面上质点附近力场的对称性被破坏，表现出剩余键力，即固体表面力。在表面力作用下，表面层结构不同于内部，表面力的存在使固体表面处于较高的能量状态，但系统总会通过各种途径来降低这部分过剩的能量，导致表面质点的极化、变形和重排并引起原来晶格的畸变。众所周知，液体总是力图形成球形表面来降低系统的表面能，但对于晶体，由于质点不能自由流动，只能借助离子极化或位移来实现，这就造成表面层结构和内部结构的差别，形成点阵排列的弛豫、重构、偏析以及化学吸附、化合物和台阶等表面结构。虽然晶体表面结构进行调整，但是晶体表面由于每个原子只是部分地被其他原子包围，它们的能量将比规则排列的晶体内部高，这种表面的单位面积自由能增加称为表面能 γ (J/m²)。

另一方面，固体表面附近质点（原子）周期性排列中断，电子波函数的周期性也被破坏，电荷密度在表面附近发生变化，结果造成电子电荷密度的弛豫，这样会形成一个新的表面偶电层。这个新的表面偶电层对涂层表面的物理性能、力学性能和其他性能产生较大的影响，如会影响涂层的腐蚀、高温氧化等性能。

由于涂层的表面积与体积之比很大，致使涂层的表面效应十分突出。

1.3.2 涂层与衬底的界面与黏附性^[11,12]

既然涂层是在衬底上生长的，衬底和涂层之间会存在一定的相互作用。这种相互作用通常的表现形式是附着（adhesion）。涂层的一个面附在衬底上并受到约束作用，因此涂层内容易产生应变。若考虑与涂层表面垂直的任意断面，断面两侧就会发生相互作用，这种相互作用称为内应力，附着和内应力是涂层极为重要的固有特征。

在大多数情况下，衬底与涂层属于不同种物质，二者之间的相互作用力就是

黏附力（附着力），即是涂层与衬底在化学键合力或物理咬合力作用下的结合强度，相互作用能就是附着能，附着能可视为界面能的一种。将涂层从其衬底上脱离所需要的外力或能量的大小就代表涂层与衬底之间附着力的高低。原则上讲，涂层与衬底的作用力仍遵守原子间作用力的一般规律，即随着原子间距的减小，其间的吸引力逐渐增加。在原子的平衡间距，原子间作用力为零。原子间距再进一步减小时，原子间作用力变为排斥力。但在原子间距大于几个原子平衡间距以后，原子间的吸引力也将趋近于零。

从能量的角度来讲，单位面积的涂层从其衬底上剥离下来所需要做的功即是涂层附着力的度量，它应该等于涂层与衬底间的界面能减去涂层剥离后的涂层和衬底的表面能之和，即：

$$W = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs} \quad (1-1)$$

式中， γ_f 、 γ_s 和 γ_{fs} 分别是涂层的表面能、衬底的表面能及涂层与衬底的界面能。因此涂层、衬底的表面能越高，涂层与衬底的界面能越低，涂层的附着力也就越高。一般情况下，物质间的界面附着力按下列顺序递增：具有不同化学键类型、相容性较低的两种物质，如金属与高聚物之间形成的界面；具有化学相容性的物质，如性质相近的两种金属之间形成的界面；同一种物质间形成的界面。在极限的情况下，同种外延的涂层与衬底之间由于其界面能为零，涂层的附着力将最高；相反，当键合性质是极为不同的两种物质相互接触时，界面能可能具有很高的数值，因而其附着力将较低。

但是实际涂层与衬底的界面可能有不同的化学键合、元素的相互扩散、涂层的内应力、界面杂质和界面缺陷等具体情况，因而实际涂层附着力的规律极为复杂。它不仅取决于涂层与衬底之间的界面能量，还取决于具体的沉积方法和界面状态。具体的沉积方法和界面状态通过化学元素的反应、扩散，涂层中内应力、界面杂质的存在以及界面存在的缺陷等影响涂层的附着力。涂层与衬底间的界面可以分为下面四种类型，不同的类型对应的附着力也有所差别。

(1) 平界面

在这类界面上，物质从一种类型突变到另一种类型，界面两侧原子间距为 0.1~0.5nm，两侧原子之间缺少相互扩散，表明两类物质原子之间缺少相互吸引作用。物质性质在界面两侧存在突变，因而界面应力均集中在界面附近的一两个原子层以内的范围，应力梯度较大，附着力较差。在这种情况下，提高界面附着力的方法是提高界面的粗糙程度或添加界面过渡层。

(2) 形成化合物的界面

在界面两侧原子间作用力较强时，界面原子间将发生化学反应并生成化合物。这时，界面上出现一层适当厚度的化合物过渡层。一般而言，化合物的脆性均比较大，并且由于化合物形成时伴随有较大的体积变化，因而界面上会产生应力集中现象。因此当化合物层很薄时，化合物的形成会提高界面的附着力，但当化合物层较厚时，界面的附着力有可能下降，在受力时，脆性界面可能是裂纹的萌生位置。