

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.09.009

NbN基陶瓷硬质薄膜研究现状与进展

陆昆^{1*}, 赵立军²

(1. 滁州城市职业学院 医学院, 安徽 滁州 239000;

2. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 210003)

摘要: 主要综述了NbN单层膜、NbN基复合薄膜及多层薄膜的研究现状,详细叙述了NbN单层薄膜、NbN基复合薄膜和多层薄膜的微结构、力学性能、抗氧化性能、耐腐蚀性能和摩擦磨损性能,并重点阐述了NbN多晶结构、元素掺杂对NbN基复合薄膜的性能影响和多层膜的超硬效应机理。指出复合、多层陶瓷薄膜具有单一NbN薄膜无法实现的优点,复合、多层陶瓷膜将依然是未来NbN基陶瓷硬质薄膜的研究方向,最后对NbN基陶瓷硬质薄膜的发展和前景进行了展望。

关键词: NbN薄膜;微结构;力学性能;摩擦磨损性能;超硬效应

中图分类号: TG174. **文献标识码:** A

Research status and progress of NbN-based ceramic hard films

Lu Kun^{1*}, Zhao Lijun²

(1. Medical College, Chuzhou City Vocational College, Chuzhou 239000, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: In this paper, the research progress of NbN-based single-layer film, composite film and multi-layer film is reviewed. The research status of NbN single-layer film is described in detail. The effects of multi-component composite film and multi-layer film design on the microstructure, mechanical properties, oxidation resistance, corrosion resistance and friction and wear properties of the film are described. The effects of element doping on the properties of composite films and the superhard effect mechanism of multi-layer films are emphatically described. It is pointed out that composite and multilayer ceramic films have the advantage that single NbN film cannot be realized. Composite and multilayer ceramic films will still be the research direction of NbN-based ceramic hard films in the future. Finally, the development and application prospects of NbN-based composite films are prospected.

Keywords: NbN thin film; microstructure; mechanical properties; friction and wear performance; superhard effect

NbN是VB族过渡金属元素的氮化物,因具有较高的临界超导转变温度和临界电流密度,作为一

种优异的超导材料而成为研究的热点,并在传感器、微电子和灵敏元件等领域有着广泛的应用^[1-4]。近

收稿日期: 2023-03-13

修回日期: 2023-06-05

*通信作者: 陆昆(1986—),男,硕士研究生,副教授, email: 250409485@qq.com

基金项目: 安徽省自然科学基金重点项目(KJ2020A1004);安徽省2022年高校优秀青年骨干教师国内访学研修项目(gxgnfx2022159)

些年来,研究者发现NbN薄膜还拥有良好的硬度、耐磨性和抗腐蚀性能^[5-8],被进一步应用于刀具涂层、航天航空和装备制造等行业。而随着中国高端制造业的发展以及各种高温、高压等极端服役场景的不断出现,对硬质薄膜的性能提出了更高的要求,单一的NbN薄膜难以满足服役条件。Selinder T I等^[9]研究发现硬质合金刀具表面NbN涂层容易脆性断裂,使得刀具切削性能下降,限制了NbN薄膜的应用。当NbN薄膜应用在要求极高的使用环境时,其固有的亲水性限制了其应用^[10-11],相反,疏水表面可以承受非常恶劣的服役条件,如腐蚀和磨损^[12]。在此背景下,在NbN薄膜研究的基础上,研究者尝试通过掺杂其他元素以制备性能更加优异的复合膜或设计不同体系的NbN基多层薄膜,以满足复杂多变的服役环境要求。综述了NbN基薄膜的研究进展,包括NbN单层膜、NbN基复合薄膜和NbN基多层薄膜,并对NbN基薄膜的发展和进行了展望,旨在为后续研究NbN基薄膜提供参考。

1 NbN单层膜

和TiN薄膜相比,NbN薄膜有着复杂的多晶结构及更优的力学性能、耐腐蚀和耐摩擦性能而受到国内外研究者们广泛关注^[13-15]。Wen M和Li Y G等^[16-17]研究了N₂流量对NbN相组成和力学性能的影响。结果发现,低N₂流量有利于六方 h -NbN相(100)和立方 δ -NbN相(200)的优先取向形成,而高N₂流量有利于 δ -NbN相(200)的优先取向形成,NbN涂层是 h -NbN纳米晶嵌入 δ -NbN基体的纳米复合涂层,随着N₂流量的增加,表征薄膜的抗弹性应变能力 H/E 值和抗塑性形变能力 H^2/E^2 值都逐渐下降(其中 H 为显微硬度, E 为弹性模量),薄膜的韧性渐渐下降。Qi Z B等^[18]也研究了N₂分压对NbN₂涂层的组织、力学性能和氧化性能的影响,发现随着N₂分压的增加,可以形成多种不同的NbN晶体结构,薄膜硬度也发生变化。N₂分压5%时,XRD显示薄膜呈现单一的 h -Nb₂N相;升高N₂分压到10%时,薄膜出现了 h -Nb₂N和 δ -NbN的双相结构;继续升高N₂分压至20%~40%时,薄膜以单一 δ -NbN相存在,并且择优取向由(111)面转变成(200)面。双相结构时,基于分散强化和细晶强化效应的独特纳米复合结构,薄膜的硬度达到最大。通过对抗氧化性能研究发现, δ -NbN相结构的涂层因具有裂纹和气孔的

Nb₂O₅,使得抗氧化性能下降。此外,Singh K等^[19]采用反应直流磁控溅射法沉积了NbN薄膜,研究了氮气流量和衬底偏压对沉积速率、晶体结构、表面硬度、附着力和摩擦学性能的影响,发现N₂/Ar流量比决定了涂层的晶体结构,随着N₂/Ar流量比的增大,涂层的晶体结构由 h -Nb₂N相逐渐转变成 δ -NbN相,当N₂/Ar流量比为0.20~0.30时,衬底偏置电压为-50~-75 V时沉积的涂层具有较高的硬度、较好的附着力和较低的摩擦系数。

Mamun M A等^[20]采用脉冲激光沉积氮化铌薄膜,NbN薄膜具有多晶结构,晶粒尺寸范围广泛,硬度和平均模量分别在25 GPa和420 GPa左右。Cui X F等^[21]采用射频磁控溅射技术制备了NbN薄膜,并分别在300 °C和400 °C下进行了热处理,发现热处理后薄膜的力学性能和耐腐蚀性能更好。此外,李永良等^[22-23]利用磁过滤等离子体沉积技术制备了NbN薄膜,沉积膜的质量与样品的衬底温度有关,衬底温度越高,生成的膜越致密,膜的表面越平整光滑。NbN薄膜可显著提高碳钢样品的抗腐蚀性能,使得样品表面钝电流密度降低1至2个数量级。张宏森等^[24]研究了溅射方式对NbN薄膜结构、热稳定性和阻挡性能的影响,发现射频方式制备的NbN薄膜为非晶态结构,而直流溅射制备的NbN薄膜则为晶态结构。退火温度至700 °C时,射频溅射制备的NbN薄膜仍然以稳定的非晶态结构存在,其对Cu原子的阻挡性能明显优于直流溅射制备的NbN薄膜。

单层纳米结构薄膜具有制备方法简单、易控制等优点,但由于基底与薄膜间之间成分、结构的不同,表现出弹性模量、膨胀系数等的差异,以及残余应力的存在,使得单一陶瓷薄膜存在易开裂、剥落的问题,在薄膜厚度增加时这种现象更加明显。研究者们尝试通过掺杂某些金属或非金属元素来制备NbN基复合薄膜,来改善NbN薄膜的性能。

2 NbN基复合薄膜

研究者采用掺杂元素制备NbN基复合膜的方法,一方面固溶强化或细晶强化可以提升NbN薄膜力学、耐磨损和耐腐蚀等性能,另一方面进一步扩大NbN基薄膜的应用领域。如通过掺杂Al、V、Ag等金属元素可使薄膜结构致密、晶粒细化,薄膜与基底结合力增强,进而提高其硬度、抗氧化性能和耐腐蚀

性能。而非金属元素 Si、B、C 等的掺杂可使薄膜形成典型的非晶包裹纳米晶结构,从而改善薄膜的力学、抗氧化性能和摩擦磨损性能。此外,还有研究者掺入两种元素来进一步优化 NbN 薄膜的综合性能,也取得了显著的效果。

2.1 掺杂金属元素的 NbN 基复合膜

Benkahoul M 和 Ju H B 等^[25-26]采用磁控溅射沉积了不同 Al 含量的 NbAlN 薄膜,研究 Al 含量对 NbAlN 薄膜的结构、耐磨性和热稳定性性能的影响。研究发现,随着 Al 含量的逐步增加,晶粒尺寸减小,六方 h -NbN 相逐渐消失,Al 原子取代 Nb 原子,固溶强化和应力变大共同作用使薄膜硬度升高,后因 h -AlN 相的形成硬度下降。NbAlN 薄膜抗氧化温度达到了 700 °C,高温摩擦试验中生成的 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 是拥有低摩擦系数的主要原因,与 Franz R 等^[27]人研究结果一致。Fonseca R M 等^[28]采用磁控溅射的方法制备了 NbN 和 $Nb_{1-x}Al_xN$ 薄膜,通过电化学阻抗谱和动电位极化测试评估了 Al 含量对薄膜腐蚀性能的影响。研究发现,NbAlN 薄膜表面致密,呈柱状结构生长,将薄膜放置在浓度为 3.5 % 的 NaCl 溶液 30 d 后,在 $Nb_{0.4}Al_{0.6}N$ 薄膜表面形成 Nb_2O_5 和 $Al(OH)_3$ 保护层是涂层拥有优良耐腐蚀性能的主要原因。胡红霞等^[29]采用磁控溅射的方法制备 Nb(V)N 复合膜,研究发现,V 元素的掺杂能够改善 NbN 薄膜的高温摩擦磨损性能,复合膜的摩擦因数逐渐降低,因为在摩擦试验中生成具有自润滑性能的 V_2O_5 且其数量逐渐增加,在高温 700 °C 时 V_2O_5 融化成为液体润滑相。Ren P 等^[30]在 NbN 亚晶格中加入少量 Y 元素,研究发现少量 Y 原子的加入可以使 NbN 薄膜由亲水性向疏水性转变,NbN 薄膜的耐磨性和力学性能也有所改善,Nb-Y-N 薄膜有望在未来的精密加工应用中用作保护膜,大大提高机器的使用寿命和效率。Ezirmik K V 等^[31]采用非平衡磁控溅射技术制备了 NbN-Cu 复合膜,研究发现 Cu 的掺杂抑制了 NbN 薄膜柱状晶结构的生长,Cu 含量为 1.07 at.% 时,Cu 形成了纳米复合结构的特征,此时复合膜的韧性、力学性能和耐磨性最佳,Cu 含量增加至 5.0 at.% 以上时,薄膜中出现了软质相 Cu,薄膜出现了多层结构,硬度也显著下降。Ju H B 等^[32]采用磁控溅射的方法制备了 NbN-Ag 复合膜,研究 Ag 原子对 NbN 薄膜摩擦磨损性能的影响,发现温度在 300 °C 的以下,NbN 基体中加入 Ag 会导致摩擦系数

随着磨损率的增加而降低,而升高温度 700 °C 时,双金属氧化物 $AgNbO_3$ 的形成使得薄膜摩擦系数显著降低。

2.2 掺杂非金属元素的 NbN 基复合膜

Li W 等^[33]采用磁控溅射技术制备了不同 Si 含量的 NbSiN 复合膜,并将其表征为 NbN 纳米晶被 Si_3N_4 界面相包围的纳米复合结构。研究发现当 Si:Nb 比为 1:4 时, Si_3N_4 界面可以结晶,且它更倾向于与相邻的 NbN 晶体相一致生长,从而产生强化膜的效果,并能协调相邻 NbN 纳米晶之间的取向,保持与 NbN 纳米晶的共格外延生长,可用 nc-NbN/c- Si_3N_4 模型表示,如图 1 所示。

当 Si:Nb 比增加到 6:19 时, Si_3N_4 界面厚度的增加, Si_3N_4 界面不再处于结晶态,而是转变为非晶态,形成典型的非晶包裹纳米晶的结构,这与 Hultman L 等^[34]通过严密计算报道的结果相一致。Chen Y I 等^[35-36]采用磁控溅射技术沉积了 Nb-Si-N 薄膜,根据力学性能、残余应力、结构和结合特性之间的关系将 Nb-Si-N 薄膜分为三类,发现 Si 含量较低时,Si 原子取代 Nb 原子,固溶强化作用使得薄膜具有较好的力学性能,Si 含量增加到一定程度后,Si 在 NbN 中的溶解达到一定程度后会形成非晶 Si_3N_4 ,反而降低了薄膜的硬度,但此时表现出更优异的抗氧化性能。喻利花等^[37]采用磁控溅射技术制备了 NbSiN 复合薄膜,发现 Si 含量对室温下摩擦系数影响并不大,在高温下具有更低的平均摩擦系数与高温摩擦过程中生成的氧化物有关。

此外,武凡靖等^[38]采用磁控溅射制备了 NbBN 复合薄膜,研究发现 B 含量为 4.0 at.% 时,此时的 BN 为晶态,BN 界面相包裹 NbN 纳米晶,并与 NbN 纳米晶粒形成共格外延生长,产生了交变应力场并阻碍了位错的移动,使得薄膜的力学性能和抗腐蚀性得以改善;当 B 含量增加到 10.6 at.% 时,BN 转变为非晶态,形成典型非晶包裹纳米晶的结构,可用 nc-NbN / a-BN 模型表示。时永治等^[39]采用多靶磁控共溅射技术研究了基底偏压对 NbN-NbB₂ 纳米复合膜性能影响,发现基底偏压的改变一方面能影响复合膜的晶相结构,另一方面复合薄膜可以形成一种致密的结晶型,即非晶 NbB₂ 嵌入结晶态 NbN 中,同时结晶态 NbN 紧密包覆非晶 NbB₂ 的相互嵌入式的复合结构,这说明基底偏压对复合薄膜结构具有重要影响。苑彩云^[40]采用磁控溅射方法沉积了

NbCN 薄膜, 研究发现 C 元素的引入使得薄膜的力学性能和耐磨性都得到改善, 碳的掺杂可提高薄膜的韧性和 H/E 比值, 而 sp^2 结构的碳原子可以在摩擦副材料表面起着固体润滑剂的作用, 使得 NbCN 薄膜摩擦系数降低, 从而提高其摩擦磨损性能。涂高

阳^[41]通过双阴极等离子溅射沉积技术在 TC4 合金表面制备了 NbCN 涂层, 研究结果表明所制备的 NbCN 涂层组织致密, 薄膜与基体结合力良好, 具有优异抗腐蚀性能的主要原因是 NbCN 涂层表面形成了 Nb_2O_5 钝化保护膜。

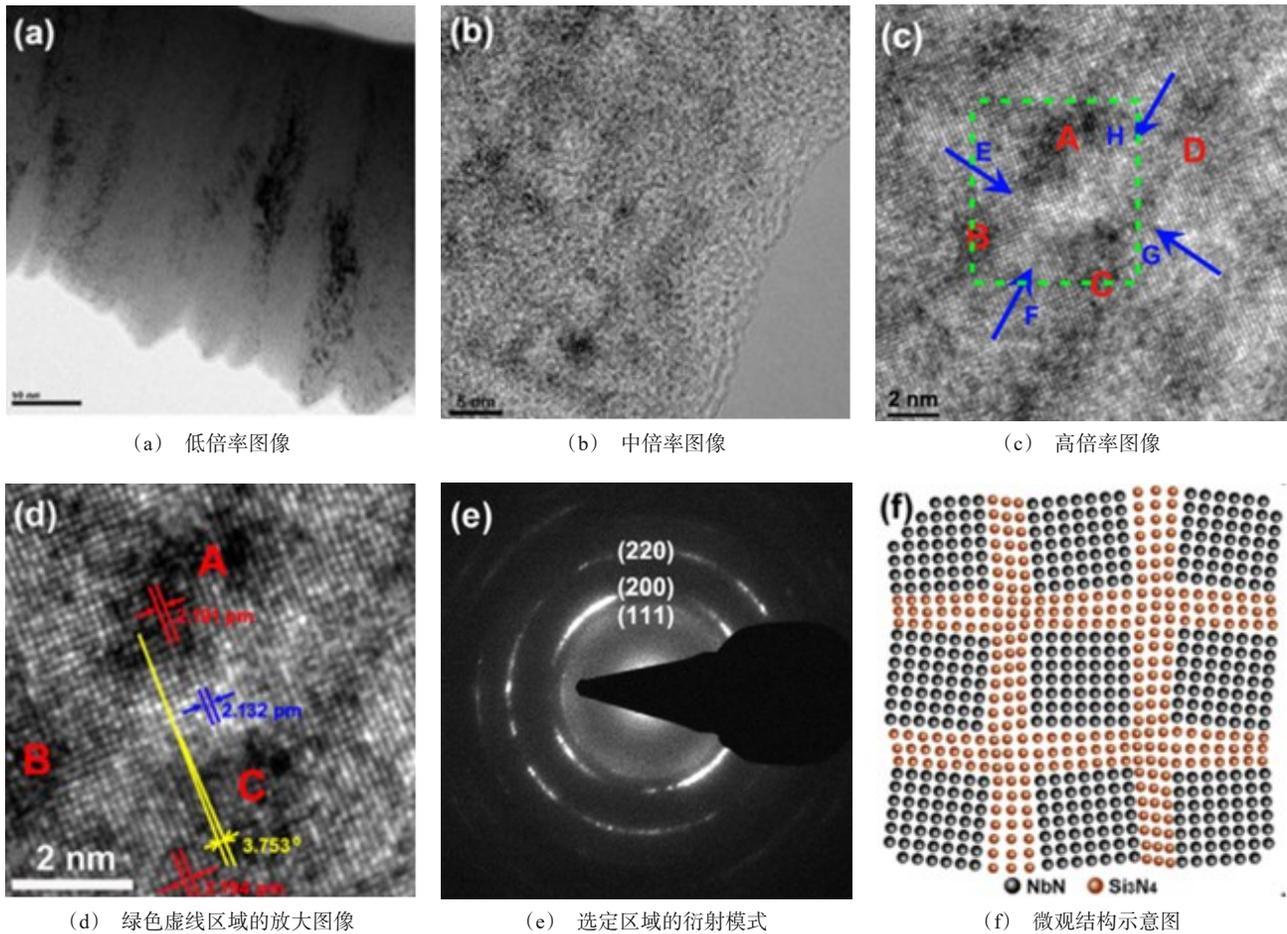


图1 NbSiN 复合薄膜(Si:Nb = 1:4)的 HRTEM 横断面图像^[33]

Fig.1 Cross-sectional HRTEM images of the NbSiN nanocomposite film (Si:Nb = 1:4)^[33]

2.3 掺杂两种元素的 NbN 基复合膜

除了掺杂单一元素外, 研究者们也尝试通过添加两种元素来改善 NbN 薄膜的综合性能。Du H M 等^[42]采用反应磁控溅射技术制备了不同 C/Si 比的 NbSiCN 复合薄膜, 当 C/Si 含量为 1:4 或 3:2 时, 薄膜的结晶度最佳, 取向分别为 (111) 和 (200)。同时发现复合薄膜的平均晶粒尺寸均较低, 力学性能较好。在模量差和交变应力场强化机制以及 Hall-Petch 关系的共同作用下, 由众多化合物的界面层组成的 NbSiCN 纳米复合膜产生了超硬效应。喻利花

和 Bian S N 等^[43-44]在课题组前期对 NbCN 薄膜的研究基础上, 采用磁控溅射技术制备了 NbCN-Cu 复合膜, 研究了 Cu 含量对复合膜的组织结构、力学性能、耐磨性和耐腐蚀性能的影响。NbCN-Cu 复合膜由晶面心立方 (fcc) Cu、面心立方 (fcc) NbCN、六方密排 (hcp) NbCN、非晶态石墨相和 CN_x 相组成; 薄膜呈柱状结构生长, 随着 Cu 含量的增加, 复合膜晶粒尺寸变小, NbCN-Cu 复合膜的硬度先逐渐升高后快速下降, 高温摩擦试验过程中产生的 Nb_2O_5 和 Cu_2O 是复合膜摩擦系数降低的主要原因, 当 Cu 含量为

2.6 at.%,不同相之间形成相干界面,导致晶界减小,从而减少了腐蚀介质的通道,提高了薄膜的耐蚀性。胡红霞等^[45]采用磁控溅射法制备了NbVCN复合薄膜,研究了C元素对复合膜的结构和性能的影响,发现随着C含量的升高,薄膜中出现了非晶石墨相,C含量为6.3%时,固溶强化和非晶石墨相的共同作用使得复合膜硬度最大,室温下摩擦系数逐渐降低,高温摩擦过程产生了具有自润滑作用的V₂O₅,有利于摩擦系数的进一步下降。江泉英^[46]分别采用磁控溅射和电弧离子镀技术制备了(NbAl-Si)N复合薄膜,主要研究了偏压对薄膜微结构和性能的影响。随着偏压的升高,薄膜表面颗粒尺寸减小,柱状结构消失,但致密性增加。磁控溅射技术制备的(NbAlSi)N薄膜硬度先增加后减小,Si元素的掺杂提高了薄膜的抗氧化性能,而电弧离子镀技术制备的(NbAlSi)N薄膜硬度则逐渐升高,摩擦系数降低。Wu F J等^[47]采用磁控溅射技术制备了NbCN-Ag复合薄膜,发现随着Ag含量的增加,XRD图谱中出现了Ag的衍射峰,Ag以单质的形式存在薄膜中,晶粒细化,但复合膜硬度和弹性模量逐渐降低,Ag含量12.9 at.%时摩擦系数逐渐减小,这是由于Nb₂O₅、AgNbO₃和Ag₂O氧化物共存于磨损的基底表面,在高温下充当固体润滑剂的作用。然而,这些氧化物的抗剪强度较低,在滑动力的作用下会被磨损,这就导致了磨损率的增加。

可以发现,通过在NbN薄膜中掺杂金属元素Al、V、Ag等,可使薄膜晶粒尺寸减小,微观结构更加致密,提升薄膜与基底的结合力,进而提高其硬度、抗氧化性能和摩擦磨损性能;而掺杂非金属元素Si、C、B等则可使薄膜结构中形成典型的非晶包覆纳米晶的复合结构,进而改善薄膜的硬度等力学性能。摩擦试验中生成的金属氧化物能使NbN基复合薄膜呈现出优良的耐磨性。总之,与NbN薄膜相比,元素掺杂得到的NbN基复合薄膜的硬度等力学性能有所改善,且其耐腐蚀性和耐磨损性能等综合性能有较大提升。

3 NbN基多层薄膜

除了通过掺杂元素制备复合薄膜改进性能外,研究者们也尝试了通过设计NbN基多层膜的方式增强薄膜的性能。与单层膜相比,由两种氮化物薄膜以纳米级厚度交替沉积形成的多层膜,常表现出

物理和力学性质的异常效应而受到关注,尤其是调制周期降低到10 nm以下时,出现硬度异常升高的超硬现象,进而进一步改善了材料的摩擦磨损等性能。此外,有研究者发现NbN基多层膜还具有良好的生物相容性,可以用作医用器械表面改性的材料,扩大了其应用领域。因此,研究者们试图把陶瓷与NbN薄膜进行交替沉积,制备出陶瓷/NbN纳米结构多层薄膜,以期获得综合性能优异的多层薄膜。结果表明,陶瓷/NbN多层薄膜的性能优于各单层薄膜。

3.1 NbN基多层膜的超硬效应研究

李戈扬等^[48-49]采用反应磁控溅射法制备了不同调制周期的TiN/NbN多层膜,发现TiN/NbN薄膜具有很好的调制结构,并呈现以面心立方晶体结构穿过调制界面外延生长的多晶超晶格结构特征,调制周期8.3 nm时,多层膜硬度高达39 GPa,出现了超硬现象,对材料起到了强化作用,分析认为两种不同晶格常数的晶体外延生长形成的交变应力场是多层膜产生超硬效应的主要原因。Lu C等^[50]采用第一性原理计算方法研究了TiN(111)/NbN(111)纳米多层膜的界面构型对超硬度效应的影响,证实了超硬效应的存在,认为影响TiN(111)/NbN(111)纳米多层膜超硬度效应的主要因素是界面构型,次要因素是界面结合行为。Wen W等^[51-52]采用磁控溅射方法分别制备了不同调制周期和不同AlN层厚度的NbN/AlN纳米结构多层膜,无论是调节调制周期从3.9 nm增加到31.6 nm,还是设计AlN层厚度2.2 nm至12.2 nm,多层膜都出现了超硬效应。喻利花等^[53]采用射频磁控溅射法制备了不同调制周期的AlN/NbN多层膜,发现AlN为六方结构,NbN为面心立方结构,界面处呈共格状态,其共格关系为c-NbN(111)面平行于h-AlN(0002)面,生长,如图2所示,并通过热力学计算表明AlN/NbN多层膜中不论AlN层与NbN层的厚度如何,AlN层均不会形成亚稳的立方AlN,而是形成自身的平衡六方结构,与NbN形成异结构外延。Liu N等^[54]采用磁控溅射系统,在恒定调制周期为10 nm的条件下,实现了不同调制比的NbN/NbB₂多层膜的可控生长。发现在调制比为1:4时,多层膜出现了超硬效应,并用第一性原理研究了NbB₂(001)织构的优先生长,计算结果

(001)面成为NbN/NbB₂多层膜的首选取向,在超硬效应的形成中起着重要作用。

3.2 NbN基多层膜摩擦磨损性能研究

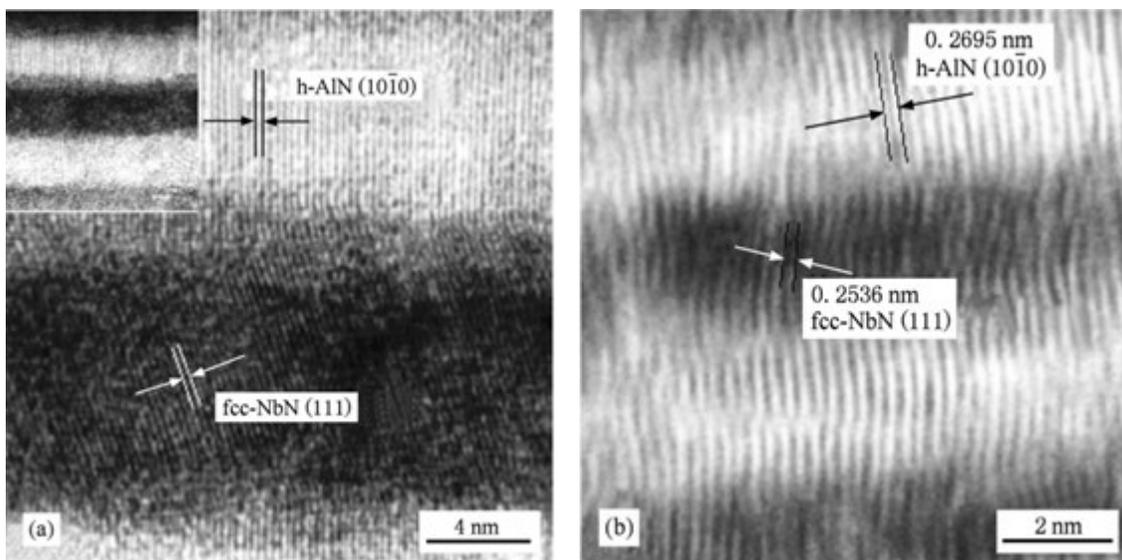
Purandare Y P等^[55-56]采用高功率脉冲磁控溅射技术沉积CrN/NbN多层薄膜,研究发现CrN/NbN薄膜具有高附着力、致密的柱状结构、优越的纳米级多层结构的固有硬度和韧性,高温蒸汽环境中形成了Cr₂O₃/NbO保护层,使得多层膜具有很好的抗氧化作用,同时氧化保护层有效堵塞涂层空隙,以及CrN/NbN纳米层间界面的屏障性而阻碍元素在涂层中的传输,使得多层膜获得了优异的摩擦腐蚀性能。Wang T等^[57]采用非平衡磁控溅射技术制备了不同MoN层厚度的NbN/MoN多层膜,研究发现MoN层厚度为1.0 nm的NbN/MoN多层膜的超硬度为40.0 GPa,MoN层厚度的增加会导致涂层硬度的降低。与NbN单层涂层相比,NbN/MoN多层涂层具有更低的摩擦系数和更好的耐磨性。Zhang E G等^[58]采用磁控溅射技术沉积了NbN/MoS₂纳米多层膜,随着MoS₂层厚度的增加,NbN相结晶度先提高后降低,硬度和弹性模量先增大后减小。当MoS₂层厚度为0.8 nm时,六方结构的MoS₂层在NbN层的模板效应下转变为B1-NaCl结构,并随NbN层外延生长,硬度和弹性模量增强。MoS₂纳米层的插入,涂层也可以获得良好的润滑性能,是多层膜拥有低

摩擦系数的原因。Varghese V等^[59]采用物理气相沉积法研究了TiAlN/NbN涂层在不锈钢端面铣削过程中的刀具磨损性能,发现TiAlN/NbN涂层具有良好的沉积性能,在干端铣削实验过程中,涂层的微削和剥落是主要磨损机理。

3.3 NbN基多层膜生物相容性研究

Hovsepian P E等^[60-61]采用高功率脉冲磁控溅射-非平衡磁控溅射混合工艺沉积了TiN/NbN涂层,表现出良好的生物相容性和电化学稳定性的同时,还具有高韧性,并在医用级CoCrMo合金上附着力极高,是很好的医用植入材料。Huang W等^[62]采用物理蒸汽沉积技术研究了CrN/NbN薄层涂层对304不锈钢生物相容性、力学、摩擦学和腐蚀性能的影响。研究发现人细胞在沉积CrN/NbN薄膜的304样品表面具有良好的附着和增殖能力,具有良好的生物相容性和耐腐蚀性能。Hovsepian P E等^[63]报道了一种新型CrN/NbN薄膜,由于应用了超晶格结构概念,用于关节置换,获得了极高的机械性能参数。在生物环境中,在体外进行的细胞毒性、遗传毒性和敏化试验表明,该薄膜没有出现不良反应,是一种安全可靠的改性材料。

通过设计陶瓷/NbN多层薄膜体系,纳米级薄膜交替生长,超硬效应的出现也大幅度提升了薄膜的硬度,提高了薄膜的韧性。交替沉积多层化后,薄膜



(a) 调制周期为20.0 nm

(b) 调制周期为5.0 nm

图2 AlN/NbN 纳米多层膜 HRTEM 像^[53]
Fig. 2 HRTEM images of AlN/NbN multilayers^[53]

结构更加致密,也提升了薄膜的摩擦磨损性能,使得NbN基薄膜不仅可以应用在刀具涂层上,还可以应用到医疗器件表面改性等领域,扩大了应用范围。

4 展望

NbN基复合薄膜及多层薄膜优异的力学性能、抗氧化性能、摩擦磨损和耐腐蚀性能,使其成为材料表面性能改善的重要途径之一。近些年来,研究者们通过掺杂元素实现复合以及设计不同多层结构可显著提升NbN基薄膜的性能。然而,高端制造的发展要求、服役应用工况的复杂多变性、服役环境的苛刻性和服役工况的稳定性等要求越来越高,NbN基硬质薄膜将继续朝着复合化、纳米多层化及超晶格等方向发展,其制备技术也将更加多元化。此外,目前针对NbN基复合薄膜的结构与性能研究的较为广泛,而对NbN基的多层薄膜的研究主要集中在超硬效应和力学性能方面,且研究的体系也较少,未来应进一步扩大多层体系的探索及多层薄膜的耐腐蚀和耐摩擦性能的研究,从而进一步提高NbN基多层薄膜耐腐蚀和耐磨性能。未来,随着NbN基薄膜种类的增加及综合性能的不断提升,其应用范围也将更加多元化,并有着广泛的应用场景。

参考文献

- [1] Wei X C, Roy P K, Yang Z H, et al. Ultrathin epitaxial NbN superconducting films with high upper critical field grown at low temperature[J]. *Materials Research Letters*, 2021, 9(8): 336-342.
- [2] Licata O G, Sarker J, Bachhav M, et al. Correlation between thickness dependent nanoscale structural chemistry and superconducting properties of ultrathin epitaxial NbN films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 282: 125962.
- [3] Kalal S, Gupta M, Rawat R. N concentration effects on structure and superconductivity of NbN thin films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 851: 155925.
- [4] Chen Z X, Dong P, Zhang Y W, et al. Compositional study of δ -NbN film by Auger electron microscopy[J]. *Tungsten*, 2023, 5(1): 130-135.
- [5] Chen M H, Ding J C, Kwon S H, et al. Corrosion resistance and conductivity of NbN-coated 316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Corrosion Science*, 2021(prepublish): 110042.
- [6] 朱雪彤,党淑娥,焦永星,等. 固溶处理对06Cr19Ni9NbN钢微观组织与力学性能的影响[J]. *金属热处理*, 2020, 45(11): 218-221.
- [7] 韩玉蕊,杜安天,顾广瑞. 磁控溅射Ti掺杂NbN薄膜的机械和摩擦学特性研究[J]. *延边大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(3): 208-214.
- [8] 高正远,黄乃宝,邵志刚,等. PEMFC钛双极板表面NbN改性研究[J]. *电源技术*, 2019, 43(10): 1690-1693.
- [9] Selinder T I, Sjöstrand M E, Nordin M, et al. Performance of PVD TiN/TaN and TiN/NbN superlattice coated cemented carbide tools in stainless steel machining[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1998, 105(1): 51-55.
- [10] Hao J, Zhang K, Ren P, et al. Tuning the wettability, mechanical and tribological properties of NbN films by doping rare earth cerium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 814(C): 152339.
- [11] Ren P, Zhang K, Du S X, et al. Tailoring the surface chemical bond states of the NbN films by doping Ag: Achieving hard hydrophobic surface[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 407: 434-439.
- [12] Chi P W, Su C W, Wei D H. Control of hydrophobic surface and wetting states in ultra-flat ZnO films by GLAD method[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 404: 380-387.
- [13] Zoharchen S, Avner S, Yosef Y. Current dependence of the negative magnetoresistance in superconducting NbN nanowires[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 22027.
- [14] Sharma M, Singh M, Rakshit R K, et al. Complex phase-fluctuation effects correlated with granularity in superconducting NbN nanofilms[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(23): 4109-4126.
- [15] Shen H Y, Wang L. Characterization and properties of NbN-Nb bilayer formed on titanium for bipolar plates[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 290: 126628.
- [16] Wen M, Hu C Q, Meng Q N, et al. Effects of nitrogen flow rate on the preferred orientation and phase transition for niobium nitride films grown by direct current reactive magnetron sputtering[J]. *Journal of Physics, D: Applied Physics: A Europhysics Journal*, 2009, 42(3): 035304.
- [17] Li Y G, Yuan H, Jiang Z T, et al. Phase composition and mechanical properties of homostructure NbN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2020, 385: 125387.
- [18] Qi Z B, Wu Z T, Zhang D F, et al. Microstructure, mechanical properties and oxidation behaviors of magne-

- tron sputtered NbN_x coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 675: 22-30.
- [19] Singh K, Krishnamurthy N, Suri A K. Adhesion and wear studies of magnetron sputtered NbN films[J]. *Tribology International*, 2012, 50: 16-25.
- [20] Mamun M A, Farha A H, Er A O, et al. Nanomechanical properties of NbN films prepared by pulsed laser deposition using nanoindentation[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(10): 4308-4313.
- [21] Cui X F, Cui H W, Guo T S, et al. Effects of Heat-treatment on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of NbN Films[J]. *Physics Procedia*, 2013, 50: 433-437.
- [22] 李永良, 宋教花, 张涛. NbN 沉积膜的抗腐蚀特性研究[J]. *真空科学与技术*, 2002(5): 79-82.
- [23] 宋教花, 张涛, 侯君达, 等. 沉积温度对 NbN 膜层微观结构的影响[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2001(1): 41-44.
- [24] 张宏森, 丁明惠, 张丽丽, 等. 溅射方式对 NbN 薄膜结构及热稳定性的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2010, 28(3): 458-462.
- [25] Benkahoul M, Zayed M K, Sandu C S, et al. Structural, tribo-mechanical, and thermal properties of NbAlN coatings with various Al contents deposited by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 331: 172-178.
- [26] Ju H B, Jia P, Xu J H, et al. Crystal structure and high temperature tribological behavior of niobium aluminum nitride films[J]. *Materialia*, 2018, 3: 202-211.
- [27] Franz R, Lechthaler M, Polcik P, et al. Tribological properties of arc-evaporated NbAlN hard coatings[J]. *Tribology Letters*, 2012, 45: 143-152.
- [28] Fonseca R M, Soares R B, Carvalho R G, et al. Corrosion behavior of magnetron sputtered NbN and Nb_{1-x}Al_xN coatings on AISI 316L stainless steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 378: 124987.
- [29] 胡红霞, 许俊华, 喻利花. V 含量对(Nb,V)N 复合膜微观结构、力学性能与摩擦性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2014, 19(4): 635-640.
- [30] Ren P, Si Y X, Wang G G, et al. Novel production techniques for solid solution Nb-Y-N films with improved tribological properties and hydrophobic behavior[J]. *Vacuum*, 2021, 194: 110621.
- [31] Ezirmik K V, Rouhi S. Influence of Cu additions on the mechanical and wear properties of NbN coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 260: 179-185.
- [32] Ju H B, Ding N, Xu J H, et al. The tribological behavior of niobium nitride and silver composite films at elevated testing temperatures[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 237: 121840.
- [33] Li W, Liu P, Chen P C, et al. Microstructure and a coherent-interface strengthening mechanism of NbSiN nanocomposite film[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 636: 1-7.
- [34] Hultman L, Bareno J, Flink A, et al. Interface structure in superhard TiN-SiN nanolaminates and nanocomposites: Film growth experiments and ab initio calculations[J]. *Physical Review B. Condensed Matter*, 2007, 75(15): 1418-1428.
- [35] Chen Y I, Gao Y X, Chang L C, et al. Mechanical properties, bonding characteristics, and oxidation behaviors of Nb-Si-N coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 350: 831-840.
- [36] Benkahoul M, Sandu C S, Tabet N, et al. Effect of Si incorporation on the properties of niobium nitride films deposited by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 188: 435-439.
- [37] 喻利花, 苑彩云, 许俊华. 磁控溅射 NbSiN 复合膜的微结构和性能[J]. *材料工程*, 2013(7): 35-39.
- [38] 武凡靖. VCN-Cu, NbCN-Ag, NbBN 纳米复合膜的制备及其性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2018.
- [39] 时永治, 董磊, 聂宇尧, 等. 基底偏压对 NbN-NbB₂ 纳米复合薄膜相变与力学性能的影响[J]. *天津师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 38(3): 26-31.
- [40] 苑彩云. NbCN、NbSiN 复合膜和 NbSiN/VN 多层膜的微结构和性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2012.
- [41] 涂高阳. TC4 表面制备 NbCN 涂层的耐磨耐蚀性能的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2019.
- [42] Du H M, Liu P, Li W, et al. Effects of C/Si ratios on structures and behaviors of NbSiCN nanocomposite films synthesized by reactive magnetron sputtering[J]. *Materials Characterization*, 2020, 167: 110466.
- [43] 喻利花, 孙晨, 许俊华. Cu 含量对 NbCN-Cu 复合膜微观结构、力学性能及摩擦磨损性能的影响[J]. *真空科学与技术学报*, 2016, 36(04): 377-384.
- [44] Bian S N, Yu L H, Jia P, et al. Study on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of NbCN-Cu composite films[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 107: 105885.
- [45] 胡红霞, 鞠洪博, 许俊华. 碳含量对 NbVCN 薄膜的微观结构、力学及摩擦磨损性能的影响[J]. *真空科学与技术学报*, 2016, 36(1): 80-85.
- [46] 江泉英. NbAlSiN 涂层和 CrAlBN 涂层的结构和性能研究[D]. 南昌: 江西科技师范大学, 2017.

- [47] Wu F J, Yu L H, Ju H B, et al. Structural, mechanical and tribological properties of NbCN-Ag nanocomposite films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Coatings*, 2018, 8(2): 50-64
- [48] 李戈扬, 赖倩茜, 虞晓江, 等. TiN/NbN 纳米多层膜的微结构与超硬度效应[J]. *上海交通大学学报*, 2002(5): 730-732.
- [49] 赖倩茜, 虞晓江, 戴嘉维, 等. TiN/NbN 纳米多层薄膜的交变应力场和超硬效应[J]. *真空科学与技术*, 2002(4): 74-77.
- [50] Lu C, Meng F W, Liu H, et al. Influence of interfacial configuration on superhardness effect in TiN (111)/NbN (111) nano-multilayer film: A first-principles calculation [J]. *Materials Today Communications*, 2020, 24: 101238.
- [51] Wen M, Huang H, Zhang K, et al. Effects of modulation periodicity on microstructure, mechanical and tribological properties of NbN/AlN nanostructured multilayer films[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 284: 331-339.
- [52] Wen M, Huang H, Zhang K, et al. The AlN layer thickness dependent coherent epitaxial growth, stress and hardness in NbN/AlN nanostructured multilayer films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 235: 367-375.
- [53] 喻利花, 薛安俊, 董松涛, 等. AlN/NbN 纳米结构多层膜的共格异结构外延生长研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(06): 4150-4155.
- [54] Liu N, Dong L, Jin S X, et al. Significant impact of individual surface and modulation structure on mechanical properties of NbN/NbB₂ multilayers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 3225-3232.
- [55] Purandare Y P, Robinson G L, Ehiasarian A P, et al. Investigation of high power impulse magnetron sputtering deposited nanoscale CrN/NbN multilayer coating for tribocorrosion resistance[J]. *Wear*, 2020, 452: 203312.
- [56] Hovsepian P E, Ehiasarian A P, Purandare Y P, et al Performance of HIPIMS deposited CrN/NbN nanostructured coatings exposed to 650°C in pure steam environment[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 179: 110-119.
- [57] Wang T, Jin Y L, Bai L J, et al. Structure and properties of NbN/MoN nano-multilayer coatings deposited by magnetron sputtering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 942-948.
- [58] Zhang E G, Liu J J, Li W. Microstructures, mechanical and tribological properties of NbN/MoS₂ nanomultilayered films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2019, 160: 205-209.
- [59] Varghese V, Chakradhar D, Ramesh M R. Micro-mechanical characterization and wear performance of TiAlN/NbN PVD coated carbide inserts during End milling of AISI 304 Austenitic Stainless Steel[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(5): 12855 - 12862.
- [60] Hovsepian P E, Sugumaran A A, Rainforth M, et al. Microstructure and load bearing capacity of TiN/NbN superlattice coatings deposited on medical grade CoCrMo alloy by HIPIMS[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2022, 132: 105267.
- [61] Sugumaran A A, Purandare Y, Shukla K, et al. TiN/NbN nanoscale multilayer coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering to protect medical-grade CoCrMo alloys[J]. *Coatings*, 2021, 11(7): 867-878.
- [62] Huang W, Zalnezhad E, Musharavati F, et al. Investigation of the tribological and biomechanical properties of CrAlTiN and CrN/NbN coatings on SST 304[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(11): 7992-8003.
- [63] Hovsepian P E, Ehiasarian A P, Purandare Y, et al. Development of superlattice CrN/NbN coatings for joint replacements deposited by high power impulse magnetron sputtering[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2016, 27(9): 147-155.