

# 磁过滤阴极弧法制备 CrCN 薄膜结构与组分研究

王浩琦<sup>1</sup>, 覃礼钊<sup>1</sup>, 官家建<sup>1</sup>, 李彬<sup>1</sup>, 林华<sup>1</sup>, 李元<sup>1</sup>, 梁宏<sup>2</sup>, 廖斌<sup>2</sup>

(1.西南大学 材料与能源学部, 重庆 400715;

2.北京师范大学 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875)

**摘要:**目的 通过磁过滤阴极弧沉积技术制备质量优异的 CrCN 涂层。研究乙炔/氮气混合气体流量以及基底偏压对薄膜结构和成分的影响。方法 采用磁过滤真空阴极弧沉积技术, 在 20~100 mL/min 变化的乙炔/氮气混合气体流量参数下沉积 CrCN 复合薄膜。通过 X 射线衍射、场发射电子显微镜、扫描探针显微镜、X 射线光电子能谱仪、透射电镜, 对薄膜的物相结构和形貌进行分析。结果 随着气体流量的增加, CrCN 复合薄膜的晶粒逐渐减小最终向非晶化转变。TEM 结果表明, 在 CrCN 复合薄膜中有大量几纳米到十几纳米的纳米晶浸没在非晶成分中。SPM 表明, 随着基底偏压由-200 V 增大到-150 V, CrCN 薄膜的表面粗糙度  $S_a$  由 0.345 nm 上升至 4.38 nm。XPS、TEM 和 XRD 数据表明, 薄膜中 Cr 元素主要以单质 Cr、CrN 以及  $Cr_3C_2$  的形式存在。结论 采用磁过滤真空阴极弧沉积技术制备的 CrCN 复合薄膜具有纳米晶-非晶镶嵌结构。该方法沉积的 CrCN 薄膜的表面粗糙度与基底负偏压有关。混合气体的流量变化对薄膜组分的变化几乎无影响。

**关键词:** CrCN; 结构分析; 磁过滤真空阴极弧沉积; X 射线光电子能谱

中图分类号: TG174.44 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)01-0009-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.01.002

## Structure and Composition Investigation of CrCN Films Prepared by Filtered Cathodic Vacuum Arc Technique

WANG Hao-qi<sup>1</sup>, QIN Li-zhao<sup>1</sup>, GUAN Jia-jian<sup>1</sup>, LI Bin<sup>1</sup>, LIN Hua<sup>1</sup>, LI Yuan<sup>1</sup>, LIANG Hong<sup>2</sup>, LIAO Bin<sup>2</sup>

(1.Department of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2.Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare favorable CrCN coatings by magnetic filtered cathodic arc deposition and study the effects of acetylene/nitrogen gas flow rate and substrate bias on structure and composition of the films. CrCN composite films were deposited by filtered cathodic vacuum arc deposition technique at different  $C_2H_2/N_2$  mixed gas flow rates ranging from 20 mL/min to 100 mL/min. Phase structure and morphology of the films were analyzed by X-ray diffraction, field emission scanning electronic microscope, transmission electron microscope, scanning probe microscope, X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscope. The amorphous degree of the films increased gradually as the gas flow rate increased; TEM showed that a large number of nanocrystallines immersed in amorphous composition of the CrCN composite films; SPM

收稿日期: 2016-08-05; 修订日期: 2016-09-19

Received: 2016-08-05; Revised: 2016-09-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(11305009); 射线束技术与材料改性教育部重点实验室开放课题资助项目(201411); 博士基金(西南大学)资助项目(104230-20710909)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(11305009); the Key Laboratory of the Ministry of Education of the Ministry of Education of the Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification(201411); the Doctoral Program(Southwestern University)(104230-20710909).

作者简介: 王浩琦(1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向为射线束表面改性。

Biography: WANG Hao-qi(1990—), Male, Master, Research focus: beam surface modification.

通讯作者: 覃礼钊(1967—), 男, 副教授, 研究方向为射线束表面改性。

Corresponding author: QIN Li-zhao(1967—), Male, Associate professor, Research focus: beam surface modification.

showed that the surface roughness of CrCN thin films increased from 0.345 nm to 4.38 nm as the substrate bias from increased -200 V to -150 V; XPS, TEM and XRD data showed that the Cr element in the films mainly existed as pure Cr, CrN and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. The CrCN composite films prepared by virtue of the magnetic filtered vacuum cathodic arc deposition technology have amorphous-nanocrystalline mosaic structure. The surface roughness of CrCN films is related to the negative bias of the substrate. The increase of gas flow rate of mixed gas has little effect on the change of film composition.

**KEY WORDS:** CrCN; structural analysis; magnetic filtered cathodic arc deposition; FCVAD; XPS

过渡族金属氮化物薄膜具有高硬度、高耐磨、优良的抗腐蚀性能以及高温抗氧化性,广泛应用于工件模具的保护涂层、硬质合金刀具的耐磨涂层以及微电子的扩散阻挡层等领域<sup>[1-2]</sup>。与已广泛应用的 TiN 薄膜相比, CrN 薄膜的硬度更高,而且具有比 TiN 更加优异的耐腐蚀性能和高温稳定性能,特别是其抗氧化温度高达 700 ℃。此外, CrN 薄膜的沉积速率比较高,容易形成厚膜,可以进行大批量工业生产,因此具有广阔的使用价值。

尽管 CrN 薄膜有诸多优点,但也存在不足之处,如 CrN 镀层对钢的摩擦系数高达 0.7 左右<sup>[3]</sup>,难以满足精密部件高速运行的工况和环境要求<sup>[4]</sup>,这在一定程度上限制了其使用范围。因此,探索既能保持 CrN 镀层的优异性能,又具有较低摩擦系数的改性类 CrN 镀层的制备技术具有十分重要的现实意义。关于 CrCN 复合薄膜的研究,国内外有少量报道<sup>[5-9]</sup>。王静等<sup>[3]</sup>通过中频磁控溅射法在 Si 基底上制备了 CrN 和 CrCN 薄膜,发现 CrCN 薄膜的摩擦系数为 0.4 左右,低于纯 CrN 薄膜的 0.7~0.8,且 CrCN 薄膜的摩擦系数在整个摩擦过程中保持稳定。Hu 等<sup>[7]</sup>发现通过非平衡磁控溅射离子镀技术,在 CrN 中掺入碳可以将镀层的显微硬度提高 19% 左右。Warcholinski B 等<sup>[6]</sup>也研究了衬底偏压对薄膜表面大颗粒的影响,发现增大偏压时,薄膜表面的大颗粒减少,表面粗糙度降低。同时, Warcholinski B 等<sup>[5]</sup>还发现,通过阴极弧法制备的 CrCN 薄膜的硬度随着掺杂碳的增加而降低,而相比未掺杂碳的 CrN 薄膜, CrCN 的摩擦系数更低。Tong C Y 等<sup>[8]</sup>利用阴极弧法制备了不同 C 掺杂量的 CrCN 复合薄膜,发现随碳掺杂量的提高,晶粒会逐渐细化;

薄膜硬度呈现先下降后上升的趋势;摩擦性能有所改善,但摩擦系数与 C 含量没有线性关系。

对用磁控溅射<sup>[7]</sup>、阴极弧离子镀<sup>[8]</sup>和物理气相沉积<sup>[9]</sup>等技术制备碳掺杂 CrN 薄膜的研究虽然获得了一些有价值的结果和应用,但用 FCVAD 技术制备高质量 CrCN 复合薄膜的研究则鲜有报道。FCVAD 是在真空阴极弧技术基础上发展起来的一种薄膜制备方法,其原理是通过阴极弧放电作用将靶材原子电离成等离子体,然后通过 90°或双 90°磁过滤弯管将等离子体中的大颗粒以及中性粒子滤除。该方法既保留了阴极弧沉积法的离化率高、沉积速度快、沉积离子能量高、膜基结合力好、沉积温度低和沉积能量可调的优点,还消除了阴极弧沉积中阴极放电产生的宏观粒子<sup>[10]</sup>,从而获得结构致密和性能优异的薄膜。

本文采用 FCVAD 技术,通过控制通入乙炔和氮气的流量,研究碳掺杂对 CrCN 薄膜成分与结构的影响,以期对 CrN 薄膜工业化应用的拓展提供部分理论支持。

## 1 薄膜的制备

薄膜在北京师范大学核科学与技术学院自行研发的磁过滤阴极真空弧系统中制备而得,该系统主要由真空系统、阴极真空弧和磁过滤装置组成。

本实验以(111)面的单晶硅片作为基底材料,依次利用无水乙醇、丙酮和去离子水分别超声清洗 15 min,以去除表面污染物。经由氮气吹干后置于真空室内,在 FCVAD 装置内沉积薄膜,主要工艺参数见表 1。

表 1 FCVAD 制备 CrCN 复合膜的工艺参数及薄膜粗糙度

Tab.1 The parameters and the surface roughness of the CrCN films fabricated by FCVAD technique

样品	氮气流量 (/mL·min <sup>-1</sup> )	乙炔流量 (/mL·min <sup>-1</sup> )	气压 (/×10 <sup>-3</sup> Pa)	基底偏压 /V	表面粗糙度 S <sub>a</sub> /nm
N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -20	10	10	1.8	-200	0.345
N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -60	30	30	3.7	-200	0.582
N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -80	40	40	4.9	-150	4.38
N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -100	50	50	7	-150	2.10

## 2 测试与表征

薄膜断面的 FESEM 表征采用了 JSM-7800F electron microscope (JEOL, Tokyo, Japan), 加速电压为 10 kV, 放大倍率为 20 000 倍和 50 000 倍。SPM 表面表征采用了 CSPM5500 扫描探针显微镜 (China), 扫描探针显微镜的工作模式为轻敲模式 (tapping)。在每个样品上选取 3000 nm×3000 nm 的区域进行扫描, 获取表面形貌数据。所有测试均在室温大气环境下进行。高分辨率透射电子显微镜采用日本 JEOL 公司的 JEM-2100 进行。XRD 表征采用岛津 7000 XRD 分析仪 (Japan), 管电压为 35 kV, 管电流 40 mA, 射线源为 CuK $\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$ , 扫描范围为 20°~80°, 扫描速度为 2 (°)/min。XPS 表征采用 Thermofisher 厂生产的 ESCALAB 250Xi 型 XPS 谱仪, 以 C 峰 282.4 eV 校正。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品形貌

#### 3.1.1 FESEM 断面形貌

图 1 为放大 20 000 和 50 000 倍下 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-100 样品的 FESEM 截面形貌照片, 可以看出薄膜内部致密均匀, 无可分辨晶粒组织出现, 这与磁过滤阴极弧沉积过程中的大颗粒和中性颗粒被滤除有关, 无文献 [9] 所提到的纵向柱状晶粒。薄膜边缘光滑, 且膜层与基底之间有明显的过渡层, 厚度均匀, 一致性好。另

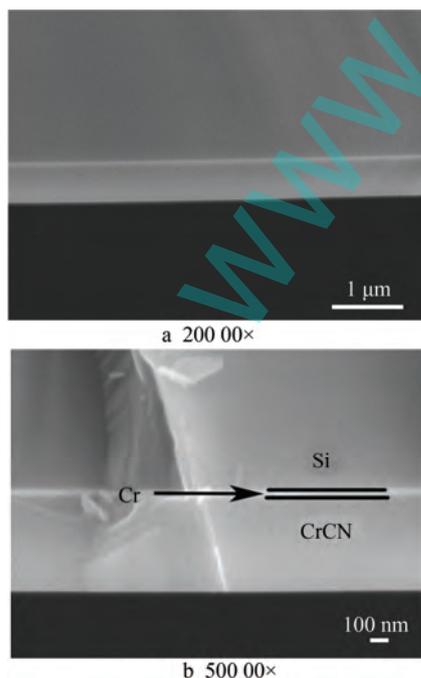


图 1 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-100 样品的 FESEM 截面图像  
Fig.1 Cross-section FESEM images of N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-100

外, 还可看到膜层随单晶硅基底断裂而断裂, 未见薄膜与基底剥离现象, 说明薄膜与基底结合良好。其他样品的截面图类似。

#### 3.1.2 SPM 表面形貌

SEM 观察下的样品表面平整光滑, 因此采用 SPM 对样品表面粗糙度进行表征。图 2 为各 CrCN 薄膜的扫描探针显微镜照片, 由图 2 可见, 随着气体流量和基底偏压的改变, 薄膜的表面形貌和粗糙度 (见表 2) 发生了明显的改变。当负压为 200 V 时 (见图 2a、b), 制备的膜层表面非常光滑, 表面粗糙度很低, 最低仅为 0.345 nm, 比用负压为 150 V (见

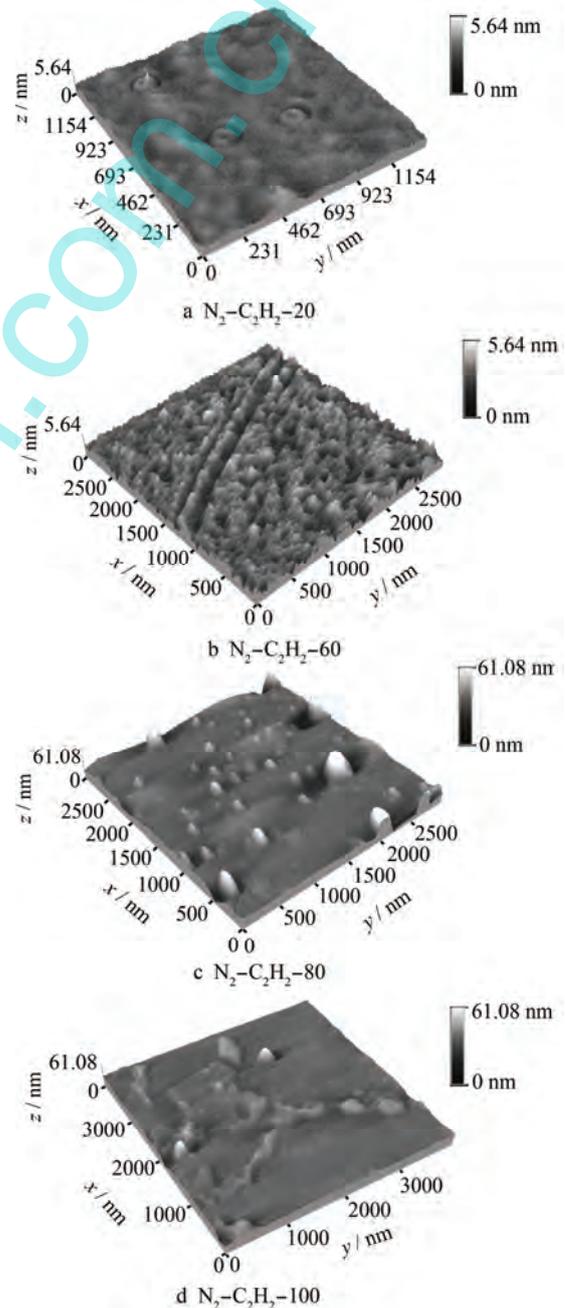


图 2 不同气体流量下膜层表面三维 SPM 图像  
Fig.2 The three-dimensional SPM images of the coatings grown at different gas flow rate

表2 气体流量、基底偏压与薄膜表面粗糙度对照表  
Tab.2 Comparison of gas flow rate, substrate bias and film surface roughness

样品	气体总流量 (mL·min <sup>-1</sup> )	基底偏压 /V	表面粗糙度 S <sub>a</sub> /nm
N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -20	20	-200	0.345
N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -60	60	-200	0.582
N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -80	80	-150	4.38
N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -100	100	-150	2.1

图 2c、d) 低一个数量级。文献[11]中用直流磁控溅射技术制备了 Cr-C-N 膜和文献[6]用阴极弧沉积技术制备了 CrCN 薄膜,其样品表面布满了微米级大颗粒,而本研究小组通过磁过滤阴极弧制备的薄膜表面非常平整光滑,膜的粗糙度明显改善,质量显著提高。

由薄膜粗糙度可知,在同一负压下,气体流量变化时,表面粗糙度基本无变化,而当基底负偏压增大时,表面粗糙度降低。这是由于随着基底负偏压的升高,离子能量得到提高,能够以一定的能量轰击表面,沉积粒子获得足够的迁移能,使薄膜生长更加致密均匀。

### 3.2 薄膜的成分分析

#### 3.2.1 XRD 分析

图 3 为薄膜的 XRD 衍射谱。气体流量较小时,薄膜中有 CrN 和 Cr 晶体生成,未发现明显的与 C 元素相关的衍射峰。随着气体流量的增大,CrN 衍射峰宽化,强度逐渐减弱,金属 Cr 的衍射峰消失,薄膜趋于非晶化。同时可见,气体流量的变化对 CrCN 薄膜中 CrN 的择优取向无影响,均呈 (200) 择优取向。结合 XPS 数据可知,C 在薄膜中的主要存在方式之一为 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 为斜方晶系,CrN 为立方晶系,其结构不同,C 原子不能取代 CrN 中的

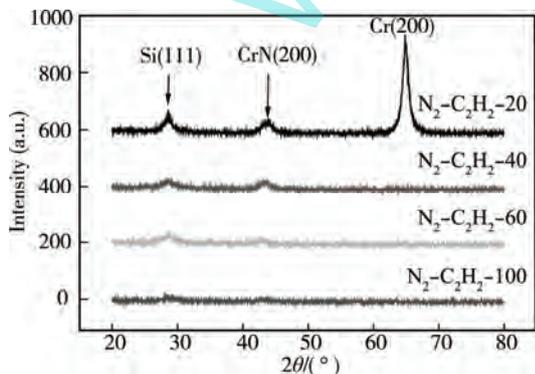


图 3 薄膜的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of CrCN coatings

N 原子而形成类似 CrN (面心立方结构) 的碳氮化合物,只能形成与 CrN 晶体结构不同的物相结构,阻碍了 CrN 晶体的正常生长,促使整个膜层由晶态向非晶态转变。与文献[7]中报道 C 元素含量的增加使薄膜中 CrN 晶粒尺寸减小,CrN 的 XRD 衍射峰减弱宽化的结论一致。

#### 3.2.2 XPS 表征

图 4 为样品 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-100 的 XPS 全谱图。样品中的 O 主要来自表面的有机污染物和表面 Cr 被氧化后生成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而 C 和 N 除了制备过程中引入的 C 和 N 外,也有部分来自表面有机污染物。其他样品的 XPS 全谱与 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-100 的类似,只是其 C 和 N 的峰随气体流量减小而变弱。

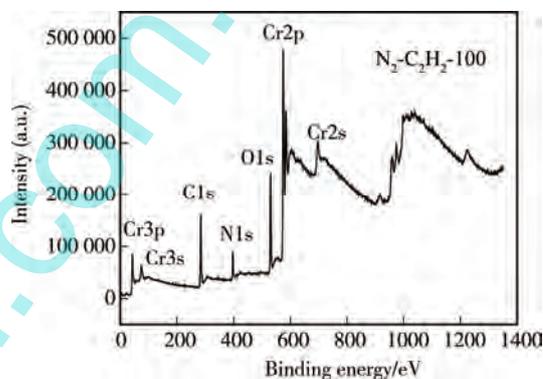


图 4 样品 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-100 的 XPS 全谱图  
Fig.4 XPS spectrogram of N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-100

图 5 是薄膜的 Cr<sub>2</sub>p XPS 图谱。由图 5a 可见,对于 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-20,Cr 因为富余多,因此单质 Cr 的峰很强(与 XRD 数据中的 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-20 有强 Cr(200)衍射峰相一致),同时表面被氧化的 Cr 含量也高,而 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 CrN 的相对含量较少,故而 Cr<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub> 处出现了一个台阶,在 Cr<sub>2</sub>p<sub>1/2</sub> 处出现了一个强氧化峰。随着气体流量的增加,膜中 Cr 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相对含量降低,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 CrN 相对含量增加,故而 Cr<sub>2</sub>p 峰变平滑。当气体流量继续增加达到 100 mL/min 时,单质 Cr 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相对含量进一步降低,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 CrN 的相对含量进一步增加,导致谱包络峰位向高结合能端移动。由图 5b 可见,对于 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-60,膜中含有 Cr、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、CrN 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其峰位分别在 573.94、574.88、575.88、577.43 eV<sup>[12-14]</sup>。其他样品的分峰拟合结果均与 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-60 相似,只是各组分含量随气体流量的变化而变化。

图 6 为各样品 XPS C1s 谱,其中 282.18~282.58 eV 处为 C—Cr 峰,284.33~284.58 eV 处为薄膜中的 C—C 峰及表面污染物的 C—N、C—H 等峰,而 288.03~288.13 eV 处为污染物的 C—O 峰<sup>[15]</sup>。从图 6 可知,气体流量较小时,如 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-20,C—Cr 峰弱,这与

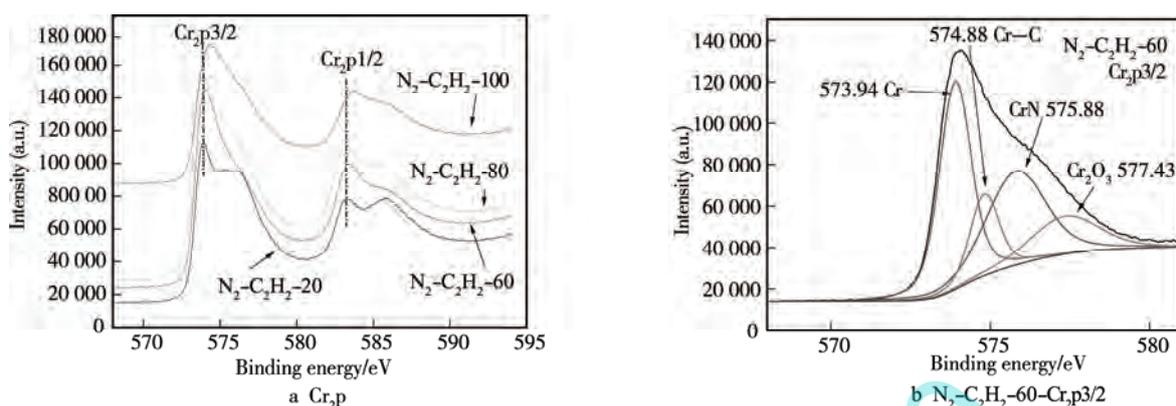


图 5 Cr<sub>2</sub>p XPS 谱图  
Fig.5 XPS spectrogram of Cr<sub>2</sub>p

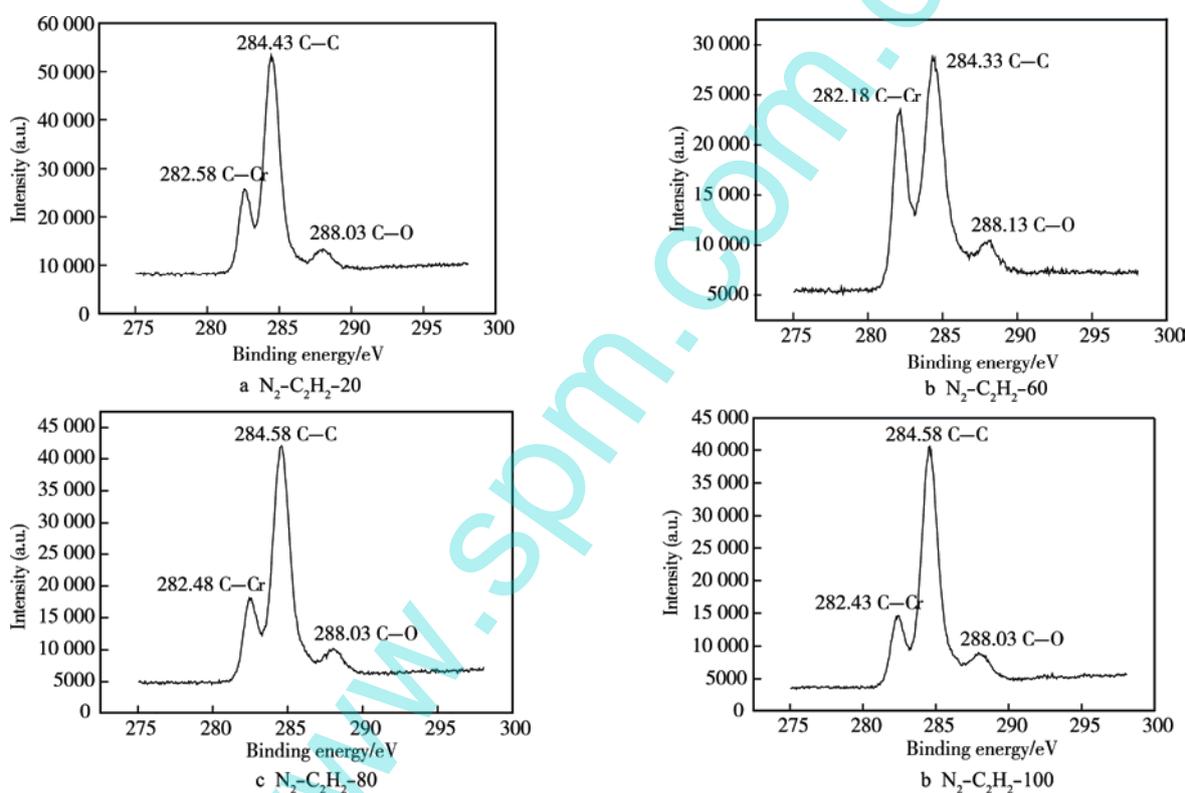


图 6 各样品 XPS C1s 谱  
Fig.6 The XPS C1s spectra of the films

膜中 C 的含量少一致；当气体流量增加后，如 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-60，膜中 C 的含量增加，C—Cr 峰变强；当气体流量继续增加，如 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-100，膜中 C 的含量继续增加，C—Cr 峰反而变弱，其原因是 Cr 在膜中的相对含量减少所致。因污染物的存在基本一样，因此 288 eV 附近的 C—O 峰强度基本不变。

图 7 为各样品 XPS N1s 谱，其中 396.90 eV 附近为 N—Cr 峰，399.43 eV 附近为表面污染物的 N—C、N—O、N—H 等峰<sup>[13]</sup>。从图 7 可以看出，气体流量较小时，如 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-20，N 含量少，N—Cr 峰弱；当气体流量增加后，如 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-60、N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-100，膜中 N

的含量增加，N—Cr 峰也变强，污染峰没有明显变化。

### 3.2.3 TEM 表征

图 8 为 N<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-60 的 TEM 图像，可知在薄膜中存在晶面间距为 0.274、0.296、0.239 和 0.253 nm 的相，经查阅 PDF 卡片确认分别与 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(011)、CrN(011)、CrN(111)、Cr(011)面间距相符合，故 Cr 元素在薄膜中存在的形式为 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、CrN 和 Cr。可见有少量几个纳米到十几纳米的纳米晶浸没在非晶层中而组成了薄膜。因薄膜非晶化程度高，导致 XRD 中的衍射峰很弱。薄膜中未发现 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，原因是 TEM 制样过程中有意将薄膜表面氧化及污染层刮除。

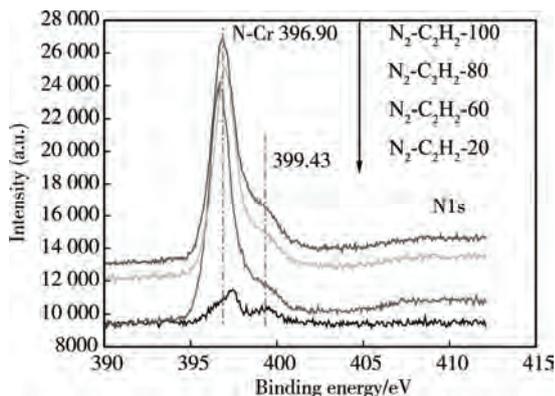


图7 各样品 XPS N1s 谱  
Fig.7 The XPS N1s spectra of the films

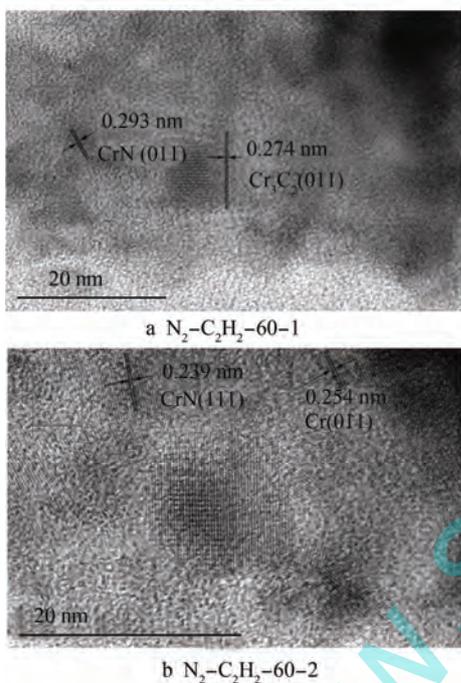


图8  $N_2-C_2H_2-60$  的 TEM 图像  
Fig.8 The TEM images of  $N_2-C_2H_2-60$

## 4 结语

应用 FCVD 制备的 CrCN 复合薄膜表面非常光滑平整, 表面粗糙度极低, 最低仅 0.345 nm。膜层均匀致密, 与基底结合良好。膜层的粗糙度主要与基底负压有关, 与混合气体流量基本无关。负压为 200 V 制备的薄膜粗糙度比负压为 150 V 制备的低 1 个数量级。随着混合气体流量的增大, 薄膜的非晶化程度逐渐升高。CrCN 复合薄膜由大量粒径在几个纳米到十几纳米的晶粒弥散在非晶层中所构成。在 CrCN 薄膜中, Cr 元素以 CrN、 $Cr_3C_2$  和 Cr 单质的形式存在, 且混合气体流量对其存在形式的影响不大。

## 参考文献:

- [1] RZEPIEJEWSKA-MAYSKA K, PARLINSKA-WOJTAN M, WASMER K, et al. In-situ SEM Indentation Studies of the Deformation Mechanisms in TiN, CrN and TiN/CrN [J]. *Micron*, 2009, 40(1): 22—27.
- [2] ZHANG Z G, RAPAUD O, ALLAIN N, et al. Microstructures and Tribological Properties of CrN/ZrN Nanoscale Multilayer Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(7): 4020—4026.
- [3] 王静, 张广安, 王立平. 金属复合对 CrN 薄膜的结构及摩擦磨损性能的影响[J]. *密封与润滑*, 2005, 33(5): 30—32.  
WANG J, ZHANG G A, WANG L P. The Influence of Metal Alloyed on the Structure and Wear Properties of CrN Coatings[J]. *Lubrication Engineering*, 2005, 33(5): 30—32.
- [4] KNOTEK O, LOEFER F, KREME G. Substrate and Interface Related Influences on the Performance of Arc Physical Vapour Deposition Coated Cemented Carbides in Interrupted Cut Machining[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1992, 54: 476—481.
- [5] WARCHOLINSKI B, GILEWICZ A, KUKLINSKI Z, et al. Arc-evaporated CrN, CrN and CrCN Coatings[J]. *Vacuum*, 2008, 83(4): 715—718.
- [6] WARCHOLINSKI B, GILEWICZ A, RATAJSKI J, et al. An Analysis of Macroparticle-related Defects on CrCN and CrN Coatings in Dependence of the Substrate Bias Voltage[J]. *Vacuum*, 2012, 86(9): 1235—1239.
- [7] HU P, JIANG B. Study on Tribological Property of CrCN Coating Based on Magnetron Sputtering Plating Technique[J]. *Vacuum*, 2011, 85(11): 994—998.
- [8] TONG C, LEE J, KUO C, et al. Effects of Carbon Content on the Microstructure and Mechanical Property of Cathodic Arc Evaporation Deposited CrCN Thin Films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 231: 482—486.
- [9] FUENTES G G, DIAZCERIO M J, GARCIA J A, et al. Gradient CrCN Cathodic Arc PVD Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 203(5/7): 670—674.
- [10] ZHANG X, WU Z, WU X, et al. Structure and Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films Implanted with Ti Ion[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201: 5219—5222.
- [11] EUN Y C, MYUNG C K, DONG H K, et al. Comparative Studies on Microstructure and Mechanical Properties of CrN, Cr-C-N and Cr-Mo-N Coatings[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 187—188: 566—570.
- [12] CONDE A, NAVAS C, CRISTOBAL A B, et al. Characterisation of Corrosion and Wear Behaviour of Nanoscaled E-beam PVD CrN Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 2690—2695.
- [13] VYAS A, SHEN Y G, ZHOU Z F, et al. Nano-structured CrN/CN<sub>x</sub> Multilayer Films Deposited by Magnetron Sputtering[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(14): 2922—2929.
- [14] 周庆刚, 白新德, 陈小文, 等. 氮化铬梯度膜的制备和电化学性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004(6): 666—669.  
ZHOU Q G, BAI X D, CHEN X W, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Gradient CrN<sub>x</sub> Coatings on H13 Steel[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004(6): 666—669.
- [15] MIHA C, MARIJAN M, DARJA K M, et al. Properties of Cr(C, N) Hard Coatings Deposited in Ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Plasma[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 433: 174—179.