

# 原子层沉积技术改性 CrN 硬质涂层性能的第一性原理研究

蒋钊, 高恒蛟, 周晖, 肖更竭, 成功, 汪科良

(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理重点实验室, 兰州 730000)

**摘要:** **目的** 基于密度泛函理论的第一性原理, 对原子层改性氮化铬 (CrN) 涂层的关键性能进行仿真计算, 以充分了解涂层微观组织结构演变和微观界面结构本质, 为后续原子层沉积 CrN 工艺研究提供理论指导。**方法** 通过建立 CrN(011)-CrN(011)复合体系模型, 分析计算了涂层的界面性能、弹性性能及热力学性能。**结果** 模型结构经过优化后, 各原子层间间距均发生不同程度的减小, 且各层间距趋于一致。态密度分析表明: 其优良的结构稳定性主要来自 6.4~4.8 eV 范围内 Cr 原子 3d 轨道和 N 原子 2p 轨道间的相互作用; 基于应力应变的弹性常数满足波恩准则判定依据, 力学性能稳定, 计算结果为硬度 30.29 GPa, 体积模量 409.83 GPa, 剪切模量 270.86 GPa。采用 NVT 系综模拟, 当温度  $T \leq 1023$  K 时, 温度波动振荡收敛; 当温度  $T > 1023$  K 时, 温度在某个时间点瞬时激增而不收敛, 可以得出 CrN 涂层的极限使用温度为 1023 K。**结论** 原子层沉积改性的 CrN 硬质涂层具有优良的界面相容性, 成键强度高, 界面能低, 结构性能稳定。

**关键词:** 第一性原理; 原子层沉积; CrN; 界面性能; 性能仿真

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)11-0202-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.020

## First-principles Calculations on the Performance of the Atom Layer Deposition Modified CrN Hard Coatings

JIANG Zhao, GAO Heng-jiao, ZHOU Hui, XIAO Geng-jie, CHENG Gong, WANG Ke-liang

(Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Space  
Technology Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

**ABSTRACT:** Based on the first-principles of density functional theory, the key properties of the atomic layer deposition modified CrN coating were simulated calculation to fully understand the evolution of microstructure and the nature of microstructure and interface structure of the coating, and to provide theoretical guidance for the subsequent study of atomic layer deposition CrN technology. By establishing the CrN(011)-CrN(011) composite system model, the interface properties, elastic properties and thermodynamic properties of the coating were analyzed and calculated. After the model structure was optimized, the spacing between each atomic layer was reduced in different degrees, and the distance between each layer tends to be the same. The density of state analysis demonstrates that the excellent structure stability mainly comes from the interaction

收稿日期: 2020-12-22; 修订日期: 2021-05-08

Received: 2020-12-22; Revised: 2021-05-08

作者简介: 蒋钊 (1982—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为硬质涂层技术。

**Biography:** JIANG Zhao (1982—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: hard coatings technology.

引文格式: 蒋钊, 高恒蛟, 周晖, 等. 原子层沉积技术改性 CrN 硬质涂层性能的第一性原理研究[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 202-207.

JIANG Zhao, GAO Heng-jiao, ZHOU Hui, et al. First-principles calculations on the performance of the atom layer deposition modified CrN hard coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(11): 202-207.

between Cr-3d and N-2p in the range of  $-6.4$  to  $4.8$  eV. The elastic constants based on stress-strain satisfy the basis of Bonn's criterion, the mechanical properties are stable, and the stiffness, bulk modulus and shear modulus of the CrN(011)-CrN(011) coating is 30.29, 409.83, 270.86 GPa, respectively. By using NVT system synthesis simulation, when the temperature  $T \leq 1023$  K, the temperature fluctuation oscillation converges, and when the temperature  $T > 1023$  K, the temperature instantaneously surges at a certain time point without convergence, and it can be concluded that the limit use temperature of CrN coating is 1023 K. CrN hard coatings modified by atomic layer deposition have excellent interfacial compatibility, high bonding strength, low interfacial energy and stable structure and properties.

**KEY WORDS:** first-principles; atomic layer deposition; CrN; interface property; performance simulation

在常用的 CrN 硬质涂层制备技术中(如物理气相沉积, PVD), 由于沉积温度的限制, 所制备的 CrN 涂层会产生一定数量的面缺陷和网状缺陷, 导致表面粗糙度较高, 致密度较低<sup>[1-5]</sup>。随着纳米技术的发展和涂层沉积技术的进步, 纳米化硬质涂层引起了越来越多的关注<sup>[6-8]</sup>。原子层沉积技术(Atom Layer Deposition, ALD)作为一种特殊的化学气相沉积技术, 其利用气态源在固体表面发生化学反应, 得到固体材料涂层。ALD 具有优异的三维共形性、大面积均匀性、简单精确的纳米化膜厚控制和低温沉积等优势, 非常适合常规沉积技术制备的硬质涂层的表面改性和修饰<sup>[9-12]</sup>, 它既可以增强涂层与基体以及各层间的结合强度, 同时可以降低涂层表面粗糙度, 减少涂层内部缺陷, 提高涂层的致密度, 进而提高硬质涂层的使用寿命, 具有非常重要的实际应用价值<sup>[13-18]</sup>。

近年来, 基于密度泛函理论的第一性原理计算已初步被用来进行防护涂层材料表面吸附状态、界面结合能以及微观组织结构演变等方面的研究<sup>[19-23]</sup>。从热力学角度看, 原子间电负性和原子半径的差异决定了原子的密排方式, 形成能量较低的晶体学结构<sup>[24]</sup>。从动力学角度看, 电子的相互作用决定材料是处于低能量状态还是某一能量的动力学稳定的热力学亚稳状态<sup>[25]</sup>。但针对采用 ALD 改性 CrN 涂层的微观机理研究目前鲜有报道。因此, 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 对 ALD 表面改性 CrN 涂层进行了较为系统的研究, 通过建立合理的 CrN-CrN 涂层复合体系模型, 开展原子层沉积改性多弧离子镀 CrN 涂层的界面性能、弹性性能及热力学性能的仿真研究, 以充分了解涂层微观组织结构演变和微观界面结构本质, 为该类涂层的设计研究提供指导。

## 1 计算方法及模型

### 1.1 计算方法

本文所有优化运算工作都是通过 Materials Studio 模拟计算软件中 CASTEP 模块完成, 其计算原理以密度泛函理论为基础。采用 GGA-PBE 泛函处理交换关联势能, 采用超软赝势(Ultrasoft Pseudopotential)表示原子与各价电子之间的相互作用, 其中 N 的赝原

子为  $2s^2 2p^3$ , Cr 的赝原子为  $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 。平面波截断能取为 340 eV, 表面布里渊区的  $k$  格点为  $8 \times 6 \times 2$ , 体系总能量收敛值取  $2.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 分配到各原子上力低于  $5.0 \times 10^{-2}$  eV/nm, 应力和公差偏差要求分别小于 0.1 GPa 和  $2.0 \times 10^{-4}$  nm。

在对材料体系进行热力学性质的模拟过程中, 为了使计算模型达到平衡、稳定的状态, 需要对体系的温度、压力、能量等进行调控。系综就是模拟材料体系所处的真实环境, 通过固定其中的某些参数, 并改变其中两个参数, 来实现材料体系热学性能的有效控制。根据体系变化参量的不同, 常见的系综主要有正则系综(NVT)、微正则系综(NVE)、等温等压系综(NPT)以及等温等焓系综(NPH)等。本文关于热力学性质的计算是在给定的温度下进行的, 考虑在特定温度条件下, 热力学平衡过程中的能量和温度波动幅度, 因此材料体系的温度和体积是恒定的, 选定的系综为 NVT 系综。

### 1.2 CrN(011)面原子层数的确定

在常温常压下, CrN 为 NaCl 立方晶胞结构, 如图 1 所示, 其空间群为  $Fm\bar{3}m$ 。其中 Cr 原子位于 8 个顶角和面心位置, N 原子位于两个 Cr 原子中间位置。依据切面原子最多的原则, CrN 切面选择(011)面。

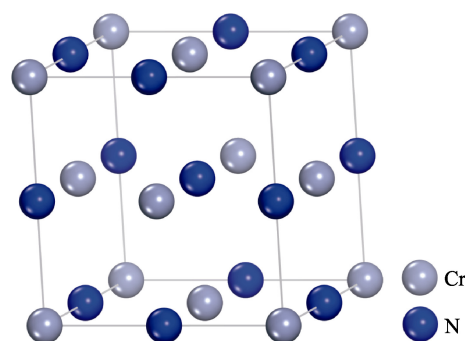


图 1 CrN 晶体结构

Fig.1 Crystal structure of CrN

在 CrN-CrN 复合体系模型建立之前, 应确保 CrN(011)平板模型包含足够的原子层数, 并能够代表 CrN 体相材料的性质。因此, 可分别构建一系列含有不同原子层数的 CrN(011)表面模型, 通过计算优化后

不同层数 CrN 模型的能量变化, 来确定合适的 CrN 表面层数, 为后续的优化计算作准备。CrN(011)表面构型中原子层数可由公式(1)确定。

$$E_{\text{CrN}(011)} = E_{\text{Total}} / N \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{CrN}(011)}$  为不同层数 CrN 模型的单原子层能量,  $E_{\text{Total}}$  为不同层数 CrN 模型的总能量,  $N$  为模型原子层数。首先计算不同层数 (2~10 层) CrN(011) 模型的能量值, 然后通过公式(1)计算不同层数 CrN 模型中单原子层的能量值, 变化曲线如图 2 所示。

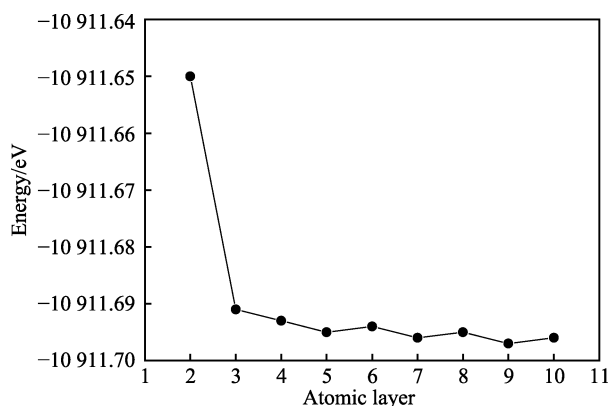


图 2 不同层数 CrN(011)模型能量随原子层数增加的变化趋势

Fig.2 Change of the energy of the CrN(011) slab respect to the different atomic layer in CrN(011) slab

从图 2 可以看出, 当原子层层数  $N > 2$  时, 单原子层平均能量值变化基本保持在很小的变化范围内 ( $\Delta E < 0.05$  eV)。因此, 原子层数的变化对最终体材料性能的影响很小。为了节约计算时间, 提高效率, 可选择 3 层 CrN(011)表面模型作为计算优化的最终模型。

### 1.3 CrN-CrN 复合体系模型

由于原子层沉积改性的工艺过程是在多弧离子镀 CrN 的基础涂层上沉积纳米 CrN 改性涂层, 该涂层结构可基于第一性原理分析计算涂层体系的界面性能、弹性性能和热力学性能。采用分层模型方法建立 CrN-CrN 复合体系模型。依据上述 CrN(011)原子层数的确定方法, 当 CrN(011)结构取 3 层时, 模拟计算已近似体材料 (三维结构材料) 结构性质。因此, 在计算过程中建立 3 层 CrN 结构模型, 真空层厚度为 1 nm, 自上而下 6 层原子层分别标记为 1~6 层, 建立的 CrN-CrN 复合体系模型如图 3 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 界面性能

#### 2.1.1 CrN 涂层复合体系中各原子层间距变化

CrN-CrN 复合体系优化后, 各原子层间间距变化如表 1 所示。可以看出, 各原子层间间距均有不同程

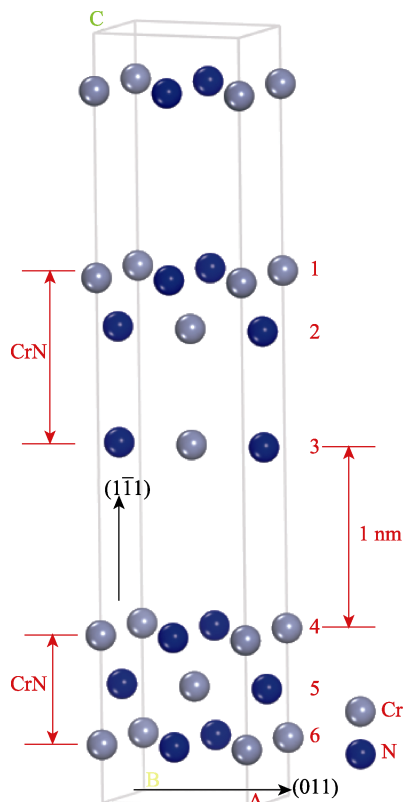


图 3 CrN-CrN 复合体系计算模型  
Fig.3 Calculation model of the CrN-CrN system

表 1 优化前后各原子层距离

Tab.1 Spacing between adjacent atomic layers before and after geometry optimization

Atomic layer	Atomic layer spacing before geometry optimization/nm	Atomic layer spacing after geometry optimization/nm
$\Delta 1/2$	0.065 850	0.021 648
$\Delta 2/3$	0.102 738	0.056 850
$\Delta 3/4$	0.100 000	0.042 159
$\Delta 4/5$	0.065 850	0.021 596
$\Delta 5/6$	0.051 369	0.049 460

度的减小, 其中  $\Delta 3/4$  层是预设的真空层, 相当于两种涂层体系之间的界面。该原子层间距变化最大, 比优化前减小了 58%, 优化后原子层间距接近其他各原子层的间距。依据仿真结果可以预测, 原子层沉积改性的 CrN 纳米涂层和多弧离子镀的 CrN 涂层界面相容性很好。这是因为两种涂层体系的微观结构组织相近, 对于具有高对称性的两种立方晶体, 原子排列方式、间距和取向配合很好, 在界面层的晶界区晶格失配度较低, 原子成键强度高, 由晶格位错引起的应力场很弱。所以, 两种涂层体系的界面能较低, 使整个涂层复合体系能量降低, 结构性能稳定。

#### 2.1.2 CrN 涂层复合体系界面态密度

对建立的 CrN-CrN 复合体系模型进行态密度计算, 研究电子轨道的分布和成键特性。计算时以费米

能级作为零势能面,计算结果如图 4 所示。可以看出,在费米面附近,CrN 涂层界面间的总态密度成键能量区间大致范围为-6.4~4.8 eV,这主要为 Cr 原子的 3d 轨道和 N 原子的 2p 轨道间相互作用的贡献。从 Cr 原子和 N 原子的分波态密度图可以看出,s 轨道对导带和价带无贡献,导带和价带主要由 Cr 3d 轨道和 N 2p 轨道组成,N 2p 轨道和 Cr 3d 轨道重叠,电子轨道通过线性组合,形成杂化轨道成键。Cr 和 N 之间的电子云重叠较多,两原子的交互作用就越强,其成键能力也越强,形成的原子结构也就越稳定。

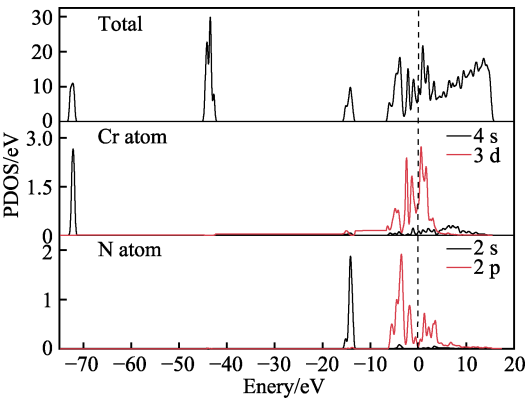


图 4 CrN-CrN 复合体系界面态密度图  
Fig.4 Density of state of the CrN-CrN interface system

2.2 弹性性能

对于材料来说,其力学性能如弹性、塑性、硬度及强度等,均可以通过弹性常数、体模量、剪切模量和杨氏模量等数据进行判定。因此,本文通过 Castep 模块的应力应变关系来拟合弹性常数,从而对 CrN 涂层材料的弹性性能进行评判。对于立方晶系 CrN 而言,其平均体积弹性模量可通过公式(2)计算。

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12}) / 3 \tag{2}$$

一般来说,具有更高的体积模量和剪切模量的材料具有更高的硬度,通过计算模量可间接判定材料的硬度。材料维氏硬度可通过公式(3)、(4)计算。

$$k = G / B \tag{3}$$

$$HV = 0.92k^{1.137} G^{0.708} \tag{4}$$

平均剪切模量则有 2 种不同的计算方法,一种是 Voigt 提出的在晶粒边界上的基于应力连续性的假设来计算的  $G_V$ ; 另一种是 Reuss 提出的在晶粒边界上的应变连续性来计算的  $G_R$ 。而实验上得到的  $G$  一般为  $G_V$  和  $G_R$  的算术平均值,如式(5)一式(7)。

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \tag{5}$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \tag{6}$$

$$G = (G_V + G_R) / 2 \tag{7}$$

式(5)、(6)中,  $C_{11}$ 、 $C_{12}$  和  $C_{44}$  为弹性常数,描述

应力和应变之间的关系,是应力对应变展开的线性项,对于对称性最高的立方晶系,有 3 个弹性常数。模拟计算后得到的 CrN 涂层的体弹性模量、剪切模量等力学性能数据如表 2 所示。由于实验测量的  $G$  使用的是多晶样品,包括缺陷和孔洞,而本文计算的则是完整规则的晶体,因此得到的数值与实验值略有差异。

表 2 CrN 改性涂层弹性计算结果  
Tab.2 Calculated elastic result of the modified CrN coating

Elastic parameter	Calculated value
Elastic constant $C_{11}$ /GPa	580.37
Elastic constant $C_{12}$ /GPa	324.56
Elastic constant $C_{44}$ /GPa	445.17
Elastic constant $G_V$ /GPa	318.26
Elastic constant $G_R$ /GPa	223.46
Shear modulus $G$ /GPa	270.86
Bulk modulus $B$ /GPa	409.83
Vickers hardness(HV)/GPa	30.29
Poisson's ratio ( $\nu$ )	0.3

机械稳定性是晶体存在的重要条件。对于立方晶体,其弹性常数应该遵循波恩准则的判定依据:  $C_{11}>0$ ,  $C_{44}>0$ ,  $C_{11}>C_{44}$ ,  $C_{11}+C_{44}>0$ 。表 2 中计算得到的 CrN 涂层的弹性常数值均满足以上的稳定性条件。因此,其机械性能是稳定的。其中,与实际测试力学性能物理量直接相关的是维氏硬度和体积模量,分别为 30.29 GPa 和 409.83 GPa,模拟计算结果符合 CrN 硬质涂层实验测试值范围,可作为 CrN 涂层设计和评价的依据。

2.3 热力学性能

通过设定不同温度,对 CrN 复合模型体系进行耐受温度和能量的收敛计算,可以得出 CrN 涂层在不同温度下耐受温度和能量的变化规律。通常认为,如果在设定的温度下能量曲线收敛,说明在此温度下 CrN 涂层工作稳定;如果在设定的温度下耐受温度发生突变而不收敛,则认为在该温度条件下涂层体系已经热分解失效。

CrN-CrN 复合体系模型作为热力学仿真模型见前文图 3。热力学性质采用 NVT 系综模拟,模拟温度分别为 773、873、973、1023、1073 K,让所有原子弛豫,考虑其动态情况,模拟时间为 0.5 ps,时间步长为 1.0 fs。在不同的温度热力学模拟过程中,耐受温度及能量变化分别如图 5 和图 6 所示。

从图 5 温度变化曲线可以看出,当模拟温度  $T \leq 1023$  K 时,温度波动都在一定的振荡范围内收敛。在模拟过程初期,温度都是快速下降,到一定的数值后开始出现循环振荡。在振荡过程中,773、873、973、1023 K 温度条件下最低振荡温度依次为 259.3、250.5、306.7、433.8 K,最高振荡温度依次为 590.2、710.9、



813.2、888.6 K, 温度振幅为 330.9、460.4、506.5、454.8 K。不同温度条件下, 温度振荡范围越大, CrN 内部电子热振动现象越明显。当  $T \leq 1023$  K 时, 模拟过程中温度始终振荡收敛, 可以认为在此温度条件下 CrN 涂层未分解失效, 结构稳定存在。当模拟温度为 1073 K 时, 在模拟过程的某个时间点, 温度瞬间激增, 温度振荡不再收敛, 可以认为在此温度条件下 CrN 涂层已经热分解开始失效, 涂层不适宜在此温度下使用。因此, CrN 涂层的工作极限温度为 1023 K。

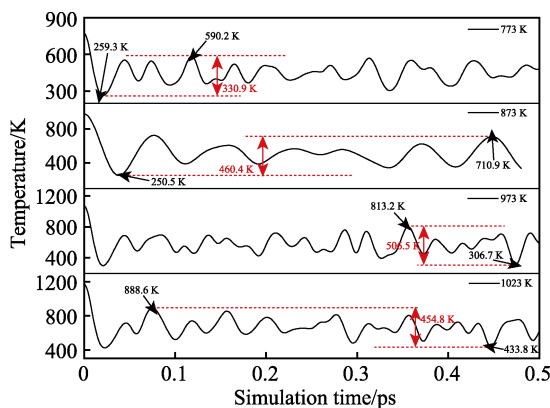


图5 不同温度下 CrN-CrN 复合体系的耐温温度曲线  
Fig.5 Temperature resistance curves of the CrN-CrN system under different temperature settings

从图 6 的能量振动曲线可以看出, 对应不同模拟温度下体系能量的振幅分别为 0.059、0.034、0.018、0.047 eV。能量波动均包括三个阶段, 即: 初期的振荡阶段、中期的快速变化阶段和后期的振荡收敛阶段。在最终的收敛阶段达到了体系电子能量振动平衡状态。当温度  $T > 1023$  K 时, 体系能量在某个时间点瞬时激增, 不再收敛, 从而认为在该温度下, CrN 涂层不能稳定存在, 将发生热解。

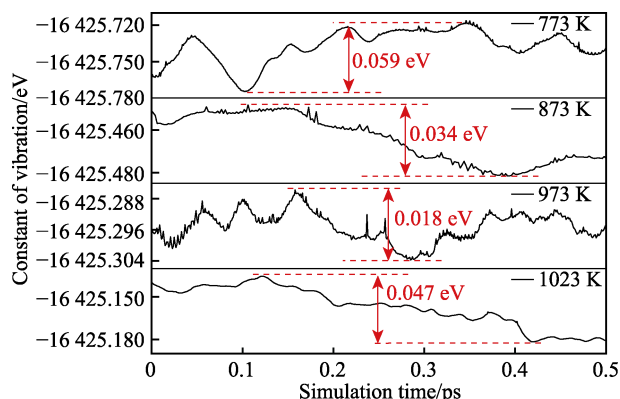


图6 不同温度下 CrN-CrN 复合体系的能量振动曲线  
Fig.6 Energy vibration curves of the CrN-CrN system under different temperature

### 3 结论

1) CrN-CrN 复合体系界面模型经过优化后, 各

原子层间距均发生不同程度的减小, 且各层间距趋于一致, 可以预测原子层沉积改性的 CrN 纳米涂层和多弧离子镀的 CrN 涂层的界面相容性很好, 这是因为界面处原子成键强度高, 结构性能稳定。界面间成键能量为  $-6.4 \sim -4.8$  eV, 成键主要来自于 Cr 原子 3d 轨道和 N 原子 2p 轨道间的相互作用。

2) 经过理论计算, CrN 涂层弹性常数满足波恩准则判定依据, 其力学性能稳定。在此条件下模拟计算的 CrN 涂层硬度为 30.29 GPa, 体积模量为 409.83 GPa, 剪切模量为 270.86 GPa, 可作为 CrN 涂层设计和评价的依据。

3) 当温度  $T \leq 1023$  K 时, 温度波动振荡收敛, 当温度  $T > 1023$  K 时, 温度在某个时间点瞬时激增而不再收敛, 通过热力学仿真可以得出 CrN 涂层的极限使用温度为 1023 K。

### 参考文献:

- [1] 胡佳帅, 张平, 蔡志海, 等. 多弧离子镀 CrN 薄膜的制备与表征[J]. 装甲兵工程学院学报, 2007, 21(3): 78-81. HU Jia-shuai, ZHANG Ping, CAI Zhi-hai, et al. Preparation and properties of CrN coatings by multi-arc ion plating[J]. Journal of academy of armored force engineering, 2007, 21(3): 78-81.
- [2] GARZON-FONTECHA A, CASTILLO H A, RESTREPO-PARRA E, et al. The role of the nitrogen flow rate on the transport properties of CrN thin films produced by DC magnetron sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2018, 334: 98-104.
- [3] GUIMARAESMC R, DECASTILHOB CNM, NOSSATD S, et al. On the effect of substrate oscillation on CrN coatings deposited by HiPIMS and DCMS[J]. Surface and coatings technology, 2018, 340: 112-120.
- [4] 蔡志海, 牛庆银, 底月兰, 等. 调制周期对 Cr/CrN 纳米多层膜的结构与性能的影响[J]. 金属热处理, 2011, 36(1): 29-32. CAI Zhi-hai, NIU Qing-yin, DI Yue-lan, et al. Influence of modulation period on microstructure and properties of Cr/CrN nanoscale multilayer films[J]. Heat treatment of metals, 2011, 36(1): 29-32.
- [5] LEE J W, TIEN S K, KUO Yu-chu, et al. The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering[J]. Surface and coatings technology, 2006, 200(10): 3330-3335.
- [6] HAN Zeng-hu, TIAN Jia-wan, LAI Qian-xi, et al. Effect of  $N_2$  partial pressure on the microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered  $CrN_x$  films[J]. Surface and coatings technology, 2003, 162(2-3): 189-193.
- [7] SU C Y, PAN Cheng-tang, LIOU Tai-pin, et al. Investigation of the microstructure and characterizations of TiN/CrN nanomultilayer deposited by unbalanced magnetron sputter process[J]. Surface and coatings technology, 2003, 162(2-3): 189-193.

- logy, 2008, 203(5-7): 657-660.
- [8] WANG Qi-min, KIM K H. Effect of negative bias voltage on CrN films deposited by arc ion plating. II. Film composition, structure, and properties[J]. Journal of vacuum science & technology A, 2008, 26(5): 1267-1276.
- [9] 赵曼曼, 陈强. 原子层沉积技术发展概况[J]. 北京印刷学院学报, 2016, 24(6): 78-82.  
ZHAO Man-man, CHEN Qiang. An overview for the general development situation of atomic layer deposition technology[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2016, 24(6): 78-82.
- [10] MERCHE D, VANDENCASTEELE N, RENIERS F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review[J]. Thin solid films, 2012, 520(13): 4219-4236.
- [11] GEORGE S M. Atomic layer deposition: An overview[J]. Chemical reviews, 2010, 110(1): 111-131.
- [12] LANGEREIS E, CREATORE M, HEIL S B S, et al. Plasma-assisted atomic layer deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  moisture permeation barriers on polymers[J]. Applied physics letters, 2006, 89(8): 081915.
- [13] 赵凯. 基于原子层沉积的氧化铝纳米薄膜低温制备及其性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.  
ZHAO Kai. Properties study of alumina nanofilm prepared by low temperature atomic layer deposition[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [14] 吴晓明. 原子层沉积对镁合金微弧氧化膜层的改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.  
WU Xiao-ming. Modification of magnesium alloy micro arc oxidation film by atomic layer deposition[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [15] WANG P C, CHENG T C, LIN H C, et al. Effects of pre-sputtered Al interlayer on the atomic layer deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on Mg-10Li-0.5Zn alloy[J]. Applied surface science, 2013, 270: 452-456.
- [16] CHEN Ting-fang, XUE Wen-bin, LI Yong-liang, et al. Corrosion behavior of friction stir welded AZ31B magnesium alloy with plasma electrolytic oxidation coating formed in silicate electrolyte[J]. Materials chemistry and physics, 2014, 144(3): 462-469.
- [17] MARIN E, GUZMAN L, LANZUTTIA, et al. Multilayer  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  atomic layer deposition coatings for the corrosion protection of stainless steel[J]. Thin solid films, 2012, 522: 283-288.
- [18] 卢红亮, 徐敏, 丁士进, 等. 原子层沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的热稳定性研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(5): 1217-1222.  
LU Hong-liang, XU Min, DING Shi-jin, et al. Thermal stability of atomic layer deposition  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films[J]. Journal of inorganic materials, 2006, 21(5): 1217-1222.
- [19] 杨坤, 张春, 张吉东. CrN 弹性和热力学性质的第一性原理研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2016, 53(4): 835-842.  
YANG Kun, ZHANG Chun, ZHANG Ji-dong. First-principles calculations for the elastic and thermodynamic properties of CrN[J]. Journal of Sichuan University (natural science edition), 2016, 53(4): 835-842.
- [20] LIN He, ZENG Zhi. Structural, electronic, and magnetic properties of CrN under high pressure[J]. Chinese physics B, 2011, 20(7): 077102.
- [21] MING Zhu, WANG Ke-hong. Structural, electronic and mechanical properties of CrN: A first principles study[J]. Modern physics letters B, 2015, 29(4): 1550009.
- [22] ZHANG Ji-dong, WANG Hai-feng, HUANG Xiao-yu. Theoretical study of elastic and thermodynamic properties of  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$ [J]. Computational materials science, 2013, 79: 698-702.
- [23] BRIK M G, MA C G. First-principles studies of the electronic and elastic properties of metal nitrides  $\text{XN}$  ( $\text{X} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}$ )[J]. Computational materials science, 2012, 51(1): 380-388.
- [24] ZHOU Liang-cai, KÖRMANN F, HOLEC D, et al. Structural stability and thermodynamics of CrN magnetic phases from *ab initio* calculations and experiment[J]. Physical review B, 2014, 90(18): 184102.
- [25] HABERLAND H, INSEPOV Z, MOSELER M. Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact[J]. Physical review B, 1995, 51(16): 11061-11067.