

# 超硬膜的研究进展\*

肖兴成 江伟辉 宋力昕 胡行方  
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

本文简要总结了近年来超硬膜研究领域中的最新进展,包括超硬膜硬度的理论研究和轻元素组成的超硬膜、纳米复合膜、纳米多层膜以及它们力学性能增强效应的理论解释,对超硬膜以后的发展趋势提出了自己的一些见解。

**关键词** 超硬膜, 硬度, 力学性能增强效应

**分类号** O 484

## 1 引言

工业的发展对材料性能提出了越来越高的要求,利用超硬膜进行材料防护是提高材料性能的一种经济、实用的途径。超硬膜是指维氏硬度  $>40\text{GPa}$  的固体薄膜材料<sup>[1]</sup>,它具有极高的硬度、优异抗摩擦磨损性能、低的摩擦系数和热膨胀系数、高的热导率、以及与基体良好的相容性。此外,超硬膜往往还具有高的光透过率,空穴的可移动性以及优异的化学稳定性。这些综合性能使得超硬膜在工业材料中有着重要的应用前景<sup>[2]</sup>:如辐射窗、机械轴承、刀具的保护膜,光学器件的增透膜以及半导体器件等。近几十年来,随着低压、低温气相沉积技术的发展,可以在非平衡状态下制备平衡状态不存在的物质,特别是溅射镀膜和离子镀以及 PECVD 可以在更低的温度下进行薄膜合成,这进一步促进了超硬膜的发展。本文从超硬膜的硬度理论研究以及目前几类研究的热点出发,对超硬膜的研究现状、发展趋势作了总结。

## 2 超硬膜硬度的理论研究

超硬膜最重要的性能指标为硬度,硬度反映了固体材料抵抗弹塑性变形的能力。材料的硬度值的大小取决于材料本征硬度和影响变形机制的微观结构特征,因此对硬度的研究需要了解材料的电子、原子结构、材料的显微结构以及具备测量硬度的可靠技术。

### 2.1 本征硬度

Liu 和 Cohen 认为<sup>[3]</sup>,硬度的大小可由体弹性模量反映,即体弹性模量越高,材料的硬度越高。而体弹性模量取决于化学键的强度和压缩系数,对于共价化合物, Cohen 提出用

\* 1998-09-24 收到初稿, 1998-12-01 收到修改稿 国家自然科学基金(59782006) 国家攀登计划(07-01) 及中科院上海硅酸盐研究所所长择优基金资助(5297-4) 肖兴成,男, 1972年生,博士生

下式计算体模量:

$$B = \frac{\langle N_c \rangle}{4} (1971 - 220\lambda) d^{-3.5} \quad (1)$$

式中  $B$  为体弹性模量 (GPa),  $d$  为共价键的键长 (Å),  $\lambda$  为化合物的极化因子,  $N_c$  为其价键配位数. 此公式对 IV 族元素和 III - V 形成的化合物, 如金刚石、BN、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  等的计算值与试验值吻合较好.

C.M.Sung<sup>[2]</sup> 同样认为硬度取决于体弹性模量, 而它的大小则取决于原子配位数、共价键特性以及原子间距. 通过对 24 种类金刚石半导体的体弹性模量进行精确的计算拟合得到体弹性模量的计算表达式 (即 PDC 模型):

$$\ln B = 9.75P^{-0.0448} D^{-0.423} C^{0.0462} \quad (2)$$

式中  $P$  为组成元素的平均周期数,  $D$  为原子间距 (Å),  $C$  为共价键因子. 上式的相关系数高达 0.999. 它表明尽管体弹性模量的大小主要由原子间距决定, 但周期数和共价键因子是不可忽略的. 体弹性模量和硬度的关系可用下式表示:

$$H = 0.189B - 68.2 \quad (3)$$

根据 PDC 模型可知, 材料要具有高的硬度, 必须具有低的平均周期数  $P$ 、短的原子半径  $D$  和高的共价键因子  $C$ .

最近, J.J.Gilman<sup>[4]</sup> 指出仅用体弹性模量衡量硬度的大小是不够的, 他提出一套包括剪切模量在内的表征硬度的强度参数, 并且认为化合物晶体的硬度不可能超过金刚石. D.M.Teter<sup>[5]</sup> 认为在测量硬度的过程中, 塑性变形中更大部分为剪切变形, 通过对比一些超硬化合物的硬度、剪切模量、体弹性模量, 得出剪切模量能够更好地反映硬度大小的规律.

## 2.2 微观结构对硬度的影响

硬度值是通过压痕法测量的, 压头下的局域塑性变形以及复杂的应力分布对硬度的测量值都有影响, 因此, 要对所得结果建立物理模型是极为困难的. 在测量硬度的过程中, 包含了位错的滑移、结构的致密化以及微裂纹的扩展等过程, 阻止位错扩展的缺陷及其它因素将显著提高材料的硬度, 比如一些典型的微结构特征如晶界、沉积物以及杂质原子都会影响位错的移动. 相对于块材, 薄膜的晶粒尺寸较小、缺陷密度高, 从而使得薄膜的硬度比块材高出许多.

薄膜微结构中最普遍也是最显著的特征是晶粒尺寸小 (通常 <100nm), 如果在低温下沉积, 晶粒的尺寸通常 <5~10nm, 即所谓的纳米薄膜. 在金属与合金中, 硬度与晶粒尺寸满足 Hall-Petch 公式:  $H = H_0 + Kd^{-1/2}$ , 其中  $H$ 、 $H_0$  和  $K$  分别为硬度的测量值、本征值以及材料与材料有关的参数. 对薄的金属膜,  $d$  的有效值为 20nm. 在 <10nm 的晶粒中, 没有位错增殖源可以开动<sup>[6]</sup>. 因为在如此小的晶粒中, 位错的能量很高, 它们将被排斥到晶界, 在晶粒的生长过程中消失, 这也是为什么近年来纳米超硬薄膜成为研究热点的原因之一.

## 3 单层超硬膜

单层超硬膜是一种组成均匀的单组份膜, 它通常是以镀层形式使用的, 即超硬膜必须附着在一定的基体上, 以膜 / 基体复合体的形式使用, 这与以块体形式使用的超硬材料不

同. 超硬膜的厚度取决于使用场合, 如硬盘的保护膜仅为几十纳米. 目前, 金刚石膜、立方氮化硼膜 (cBN)、类金刚石膜 (DLC) 以及新型的超硬材料  $C_3N_4$ 、 $BC_2N$  等是近年超硬膜研究领域的热点, 而这些化合物都可以归纳到 B-C-N 体系中.

### 3.1 B-C-N 体系

根据 PDC 模型, 拥有高弹性模量的材料必须具有最低的  $P$  和  $D$ , 以及最高的  $C$ , 这样的元素应位于周期表的顶部和中间位置. 但第一周期中的元素没有足够的电子来形成三维的共价键, 因此, 具有最高体弹性模量的化合物应为 B-C-N 体系中形成的化合物 (如图 1). 对于单质, 有自然界中最硬的材料金刚石, 以及具有高硬度和优异耐磨性能的一类金刚石 (DLC). 二元化合物中有已合成的仅次于金刚石的材料的 cBN, 另外碳化硼也是一种高硬材料. 而  $\beta-C_3N_4$ , 其理论计算结果表明硬度将超过金刚石而成为目前最受关注的超硬薄膜材料, 尽管目前合成的膜大部分为非晶态, 但它已表现出优异的抗摩擦磨损性能以及较高的硬度. 另外, 它的合成成功也将是对传统材料研究方法的突破, 具有重大的科学意义.

在金刚石表现出极高硬度的同时, 其使用如超磨损性能又受到限制, 立方 BN 在高压下比金刚石稳定, 但硬度仅有金刚石的一半, 一个可取的办法就是合成比金刚石更稳定, 比 cBN 硬度更高的材料. 而  $BC_2N$  是一种新型超硬材料, 它具有金刚石结构, 其中的一些 C 被 N、B 原子所取代, 理论计算表明, 其剪切模量可达 445 GPa, 如果以剪切模量衡量硬度, 那么,  $BC_2N$  的硬度将处于金刚石和立方氮化硼之间. 这种材料同时具有金刚石和立方氮化硼的性能, 如超高硬度、宽键带和高熔点等, 而且它们的电子和结构性质可通过改变原子的成分和排列来调整 [8]. Weber [9] 等证实无定形的 BCN 具有高的光透过率 (BN 的特征) 以及高的硬度 (金刚石的特征), 而 Dekempeneer [10] 等用 RF-PECVD 技术, 以  $B_2H_6$ 、 $CH_4$ 、 $N_2$  为前驱气体, 制得了无定形的 B-C-N 薄膜, 这种方法可以通过调整气体流量来调整膜中的成分. 在  $BC_4$  的链中嵌入 Si, 其硬度可以与立方 BN 相比 (维氏硬度高达 63.7 GPa) [11], 这也是一种极有发展前途的新型超硬膜.

具有高弹性模量的单层薄膜, 除了多晶金刚石, cBN 和  $C_3N_4$  都还未用作工程涂层, 因其在热力学上是不稳定的, 必须在动力学控制的介稳区域合成. 虽然非晶态的硼化物硬度可达 50 GPa, 但由于其熔点较低, 在 460°C 会迅速变脆而氧化. 金刚石仅为单一元素 C, 相对于 C-BN 和  $C_3N_4$  而言, 通过高能 CVD 技术 (等离子辅助、热丝以及激光刻蚀) 其更易控制, 但由于 C 与铁和其他形成碳化物的金属具有高的化学亲和性, 这样, 使它的应用仅限于木材和 Al 合金的加工. 因此, 单组份膜仅局限于一些特定的场合, 要找到比金刚石更硬的材料是一项艰巨的任务, 与其如此, 不如去开发比金刚石更实用的超硬材料.

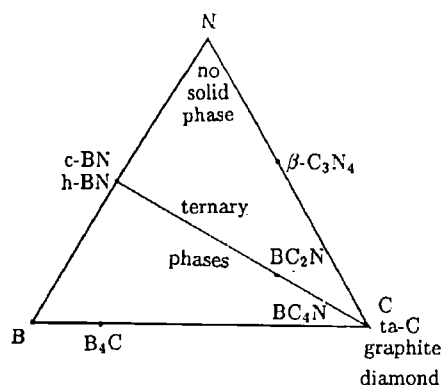


图 1 B-C-N 三元相图 [7]

Fig. 1 Ternary phase diagram of boron, carbon and nitrogen

### 3.2 纳米混合薄膜

纳米混合薄膜是一种在薄膜基底上有纳米尺寸单晶金属或粒子的纳米复合材料。这种具有超细结构的材料表现出异常的电子输送、磁、光和超导性能,对这些性能有很大影响的重要参数是颗粒体积分数  $P$ , 纳米混合膜存在着一临界体积分数  $P_c$ , 即渗流阈值, 它往往是性能发生突变的地方。

S. Veprek 提出了纳米晶 - 无定形材料的超硬膜<sup>[1]</sup>, 他认为对于这种复合薄膜, 无定形相对于位错具有镜向排斥力, 可阻止位错的移动, 另一方面, 无定形材料可以较好的容纳随机取向的晶粒的错配, 基于此类材料, 他提出了超硬膜的设计原则: (1) 采用三元或四元化合物, 在高温下使其发生析晶, 从而达到成分调制; (2) 采用低温沉积技术, 避免异质结构在小调制周期易出现的内扩散现象, 不使硬度下降; (3) 为容纳多晶材料中自由取向晶粒错配, 两种材料中必须有一种为无定形, 为减小裂纹的形成和扩展, 无定形组织需尽可能薄; (4) 材料各组分的晶粒尺寸须控制在纳米范围内, 接近晶相稳定态的极限, 这样小的纳米晶中将不含任何位错。按此思路制备的纳米 TiN 晶粒与无定形  $\text{Si}_3\text{N}_4$  组成的纳米混合膜的硬度可达到 55GPa, 而且这种超硬膜的热稳定性和抗氧化性能可达到 800°C<sup>[12]</sup>。

## 4 纳米多层超硬膜

纳米多层膜是指由两种特征长度  $\leq 10\text{nm}$  的相组成的薄膜, 它一般由两种不同的材料按一定的周期交替叠加形成, 每一单层的膜厚均可控制在几个纳米或更小量级。它可以充分利用每一种材料的优点, 更重要的是可以利用协同效果。

### 4.1 纳米多层膜力学增强效应

近年来, 随着超模量和超硬度效应的发现, 纳米多层膜包括超晶格的力学性能的研究已引起人们的广泛关注, 成为薄膜和材料领域中的一个热点。超模量效应和超硬度效应是指纳米多层膜的模量和硬度随多层调制周期的减少而增大, 并在某一周期长度 (约为几个纳米) 达到混合法则规定值 100%~300% 的最大值的试验现象<sup>[13]</sup>。针对纳米多层膜的超硬度效应和超模量效应, 人们提出了很多理论解释<sup>[14]</sup>, 包括位错线理论、量子电子效应理论、界面应变效应理论以及界面应力效应理论, 但均不完善。

对于多层膜的微观结构包括界面区的体积与结构特征取决于界面两边的材料、单层厚度、沉积速率、基片温度、离子轰击以及等离子状况。毋庸置疑, 界面是影响多层膜的结构和性能最重要的因素。除此之外, 界面可以控制晶粒尺寸, 调整结构, 可以通过强化单层来提高薄膜高温强度。要出现多层膜增强效应, 两种材料的弹性模量以及界面两边的化学成分必须有显著的差别。

Chu 和 Barnett<sup>[15]</sup> 认为多层膜提高硬度的原因是位错运动受到界面的限制, 对此他们提出了穿越界面的位错运动模型以及层内位错的运动模型。前一种模型认为两层间位错线的能量差别与两种材料的弹性剪切模量之差成正比, 位错要穿越界面, 必须克服这种能量差。另外, 界面的宽度对位错穿过界面所需的能量也有影响, 窄的界面或界面形状尖锐的比扩散性的界面所需能量要多。后一种模型认为, 当两种不同单层的厚度相加大于某一临界值时, 原来存在着的位错和由 Frank-Read 源产生的新位错在层内的移动比穿越界面层更容易, 表现为硬度值的下降, 即随着单层膜厚的增加, 硬度将出现峰值。

通过形成纳米晶或多层膜来增加硬质膜中的界面, 可大大提高薄膜的韧性<sup>[16]</sup>, 因为在

多层膜中,界面是能量耗散和裂纹偏转的地方.对磁控溅射制得的多层膜进行 AES 分析发现界面层厚度处于 1~3nm,并且与界面两边的材料有关.对于 5 $\mu$ m 厚度的薄膜,如果多层膜的层数为 100,则界面体积将为 2%~6%,如果层数为 1000,这界面体积将达到 60%,这将大大提高薄膜的韧性.

#### 4.2 氮化物超晶格膜

在多层超硬膜中,研究最多的是氮化物组成的超硬膜,主要原因有三点:首先,可以在薄膜和晶体之间形成强的附着力;其次,可以得到化学稳定性高和摩擦系数低的保护膜;另外可以提高薄膜的强度和硬度<sup>[17]</sup>.当超晶格的调制周期处于 5~10nm 之间时,其强度和硬度有很大的提高.氮化物超晶格的研究最引人注目,早期的工作主要是关于单晶氮化物超晶格的研究,如 TiN/VN(56GPa)、TiN/NbN(51GPa)<sup>[18]</sup> 的硬度比均匀的单晶 TiN、VN、NbN 薄膜(17~23GPa)高出许多.尽管单晶超晶格具有重大的科学意义,但直到多晶超晶格研究成功并用于工具材料上时,它们才表现出巨大的应用前景.多晶超晶格 TiN/VN、TiN/NbN 的硬度分别为 52GPa 和 56GPa,但其韧性相对于单晶超晶格大大提高了,因此它们更适用于金属切削等机械加工领域.

#### 4.3 氧化物超晶格薄膜

脉冲 DC 电源和反应气体分压控制技术的发展,使得高速反应沉积非导电氧化物薄膜成为可能.根据 N 的超晶格薄膜强度增强理论,人们开始了对氧化物超晶格薄膜的设计与研究. Sproul 在 SCIENCE 上指出了研制氧化物超晶格薄膜的可行性<sup>[19]</sup>.目前,制得的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 为非晶态,但通过脉冲直流电向膜中注入能量或进行离子轰击可使非晶态转变为晶态.这种超硬膜需要两种氧化物具有大的剪切模量差和较小尺寸的界面.氧化物超晶格膜因其有高的硬度、优异的耐磨性以及高温稳定性,除了具有氮化物超晶格的用途之外,还可用于光学、隔热屏以及高温等场合.它开辟了制备超硬膜的新途径,其意义不仅仅局限于薄膜的沉积.

#### 4.4 层形体生长现象

在多层膜中最初的层形体生长现象是在 CVD 沉积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiN<sup>[20]</sup> 的实验中观察到的,其中, TiN 可以促进 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成核,保持 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 细晶粒和高强度.在 TiN/AlN 超晶格中,当调制周期为 2.5nm 时, AlN 表现出与 TiN 一样的结构.目前氮化碳仍为非晶态,基于以上例子, D.Li<sup>[21]</sup> 首先开始了 CN<sub>x</sub>/TiN 的研究,结果表明,当 CN<sub>x</sub> 的厚度为 1~1.5nm 时, TiN 可以促使其转变为晶相.在 CN<sub>x</sub> 与 TiN 晶体组成的三明治结构中,人们第一次观察到了晶态的  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,这种多层膜的硬度高达 55GPa.层形体生长现象也可以在 CN<sub>x</sub>/ZrN 纳米多层膜中观察到<sup>[22]</sup>,其硬度也超过了 45GPa.这些新系统的纳米层中存在着亚稳晶相,称之为“纳米层稳定材料”,纳米层技术使人们能够以一种简单而又能严格控制的方法来制造其他方法所不能制造的材料,而这些人工设计的材料又能具有独特的性质,可根据人们的实际需要需要进行材料结构、性能设计,这也是对传统材料研究方法的突破.

### 5 结束语

超硬膜因其优异的综合性能而成为目前材料研究领域中的热点之一.对一些理论预言的超硬膜,如  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BC<sub>2</sub>N 等的合成,还需要从制备方法上加以改进,而立方 BN 从实验室到工业应用还有待于科学家和工程师们的共同努力.超硬膜性能尤其是硬度的表征需要

可靠的测试技术, Nanoindentation 技术是目前最好的测试手段, 对超硬膜性能评价的标准化则需要各国科学家的通力协作. 多层膜力学性能异常现象仍是材料科学家关注的问题, 如何利用或突破原有的理论框架, 设计新的纳米多层膜是以后努力的方向之一.

### 参 考 文 献

- 1 Veprek S, Reiprich S. *Thin Solid Films*, 1995, **268**: 64-71
- 2 Sung C M, Sung M. *Mat. Chem. Phys.*, 1996, **43**: 1-18
- 3 Liu A Y, Cohen M L. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**: 10727-10734
- 4 Gilman J J. *MRS Conf. Proc.*, 1995, **282**: 281-288
- 5 Teter D M. *MRS Bulletin*, 1998, **1**: 22-27
- 6 Sjostrom H, Hultman L, Sundgren J E, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1996, **14**: 56-62
- 7 Ulrich S, Theel T, Schwan J, et al. *Surf. coat. Technol.*, 1997, **97**: 45-59
- 8 Tateyama Y, Ogitsa T, Kasakabe K, et al. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**: R10161-R10164
- 9 Weber A, Bringmann U, Nikulski R, et al. *Diamond and Related Materials*, 1993, **2**: 201-208
- 10 Dekempeneer E H A, Meneve J, Smeets J, et al. *Surf. Coat. Technol.*, 1994, **68/69**: 621-625
- 11 Badzian A, Badzian T. *Int. J. of Refractory Metal & Hard Materials*, 1997, **15**: 3-12
- 12 Veprek S. *Thin Solid Films*, 1998, **317**: 449-454
- 13 Schlesinger T E, Cammarata R R. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1990, **188**: 295-301
- 14 Cammarata R C. *Thin Solid Films*, 1994, **240**: 82-87
- 15 Chu X, Barnett S A. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77** (8): 4403-4411
- 16 Holleck H, Schier V. *Surf. Coat. Technol.*, 1995, **76/77**: 328-336
- 17 Sundgren J E, Hultman L. In: Pauleau Y, ed. *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*. Netherland: Kluwer Academic Publishers, 1995. 453-474
- 18 Sproul W D. *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **81**: 1-7
- 19 Sproul W D. *Science*, 1996, **273**: 889-892
- 20 Santhanam, A T, Quinto D T, et al. *Surface Engineering*, 1994, **5**: 903-905
- 21 Li D, Lin X W, Cheng S H. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 1211-1213
- 22 Wu M L, Qian W D, Chung Y W, et al. *Thin solid Films*, 1977, **308/309**: 113-117

### Recent Advances in Superhard Films

XIAO Xing-Cheng   JIANG Wei-Hui   SONG Li-Xin   HU Xing-Fang  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences   Shanghai 200050 China)

#### Abstract

The current achievements in superhard thin films were reviewed. Theoretical research on the hardness of superhard films was surveyed, followed by the discussion on the strengthening mechanisms in different superhard films such as those combined with light elements, nano-composite films and nano-multilayers. The perspective on the development of superhard films was also given.

**Key words** superhard films, hardness strengthening effects