

文章编号: 1000-324X(2006)06-1292-09

纳米多层膜中的非晶晶化与超硬效应

孔 明, 岳建岭, 李戈扬

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘 要: 通过对 TiN/SiC、TiN/TiB₂ 和 TiN/SiO₂ 纳米多层膜微结构和力学性能的研究, 展示了通常溅射沉积态为非晶的 SiC、TiB₂ 和 SiO₂ 薄膜, 在立方结构的 TiN 晶体层模板作用下的晶化现象, 以及多层膜由此产生的生长结构和力学性能的变化. 结果表明: SiC 在层厚 $\leq 0.6\text{nm}$ 时晶化为立方结构后, 可以反过来促进 TiN/SiC 多层膜中 TiN 层的晶体完整性; TiB₂ 在层厚 $\leq 2.9\text{nm}$ 时晶化为六方结构, 并与 TiN 形成 $\{111\}_{\text{TiN}} // \{0001\}_{\text{TiB}_2}$, $\langle 100 \rangle_{\text{TiN}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{TiB}_2}$ 的共格关系; SiO₂ 在层厚 $\leq 0.9\text{nm}$ 时晶化为立方结构的赝晶. 多层膜中 SiC、TiB₂ 和 SiO₂ 晶化后都与 TiN 形成共格外延的生长结构, 并相应产生了硬度升高的超硬效应. 随着 SiC、TiB₂ 和 SiO₂ 层厚的增加, 它们又转变为非晶态, 多层膜的共格外延生长受到破坏, 其硬度亦明显降低.

关 键 词: 纳米多层膜; 外延生长; 非晶晶化; 超硬效应

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

以纳米量级交替沉积两种材料形成的纳米多层膜, 因呈现出力学性能异常升高的超硬效应而得到广泛研究. 尤其是 Helmersson 等^[1]报道了由两种氮化物陶瓷组成的纳米多层膜硬度可达 50GPa 以上的结果后, 超硬陶瓷纳米多层膜因在工模具耐磨涂层上具有潜在的应用价值而备受关注. 早期对超硬纳米多层膜的研究主要集中在由两种具有相同的立方晶体结构和相近的晶格常数组成的过渡金属氮化物多层膜体系上, 如 TiN/VN^[1] 和 TiN/NbN^[2] 等. 研究表明, 两调制层之间以共格外延方式生长是纳米多层膜产生超硬效应的重要微结构特征. 近年来对纳米多层膜的研究^[3~6]发现, 当两种材料以纳米量级交替沉积时, 由于受到其中一个调制层晶体结构的影响, 另一调制层材料可能形成亚稳相并在一定的厚度范围内稳定存在, 呈现出一种晶体生长的“模板效应”. 例如, AlN 的稳定相为六方结构 (h-AlN), 室温下需 22GPa 以上的高压才能形成亚稳的立方结构 (c-AlN)^[7], 即使在 1800K 的高温下, 这一转变也需要 14~16.5GPa 的高压^[8]. 但是, 在以 NaCl 结构的 TiN(c-TiN) 和 VN(c-VN) 为模板层的 TiN/AlN、VN/AlN 纳米多层膜中, 立方结构的 c-AlN 亚稳相可以形成, 并在厚度 $< 2.0\text{nm}$ 时保持立方结构, 多层膜呈现共格外延生长的微结构特征, 并在相应的调制周期范围内产生硬度升高的超硬效应^[3,9~12].

收稿日期: 2005-11-30, 收到修改稿日期: 2006-02-24

基金项目: 国家自然科学基金 (50571062)

作者简介: 孔 明 (1980-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 李戈扬. E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

纳米多层膜晶体生长的模板效应还体现在强制非晶材料晶化方面. 1999 年, 吴大维^[13]和 Li Dong 等^[14,15] 分别利用 TiN 和 ZrN 作为模板层, 使原为非晶态的 CN_x 在厚度小于约 1nm 时形成晶体态, 并与 TiN 或 ZrN 形成共格外延生长, 多层膜的硬度也相应得到提高. 这种多层膜中的非晶相被强制晶化的现象展示出扩大超硬纳米多层膜组合范围的广阔前景.

为了探讨这种纳米多层膜中模板效应所致的非晶晶化现象, 我们选用通常气相沉积为非晶态的 SiC(碳化物)、TiB₂(硼化物) 和 SiO₂(氧化物) 分别与晶体态的 TiN 组成 TiN/SiC、TiN/TiB₂ 和 TiN/SiO₂ 多层膜, 通过保持模板层 TiN 厚度 (l_{TiN}) 不变, 改变 SiC、TiB₂ 和 SiO₂ 层的厚度 (l_{SiC} 、 l_{TiB_2} 和 l_{SiO_2}), 研究了各多层膜中非晶材料的晶化过程、微结构特征及相应的力学性能变化.

2 实验

2.1 样品的制备

实验薄膜均采用 ANELVA SPC-350 多靶磁控溅射仪制备. 该溅射仪有三个独立控制的阴极, 其中两个为射频 (RF) 阴极, 一个为直流 (DC) 阴极. TiN 和 SiC(或 TiB₂、SiO₂) 陶瓷靶 (纯度均高于 99%) 分别装在两个射频阴极上, 金属 Ti 靶 (纯度 99.99%) 装在直流阴极上. 抛光的不锈钢片依次用丙酮和无水乙醇超声波清洗并干燥后装于样品架上. 真空室的背底真空抽至优于 $4 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 后, 通入溅射气体高纯 Ar 气 (纯度 99.999%), 其分压为 $1.6 \sim 3.2 \times 10^{-1} \text{Pa}$. 为了提高膜基结合力, 沉积多层膜前先在基底上沉积 Ti 和 TiN 过渡层, 其厚度均为 100nm 左右. 通过改变相应靶材的溅射功率以及每一周期内基片在靶前的停留时间控制多层膜中 TiN 和 SiC(或 TiB₂、SiO₂) 调制层的厚度. 为了满足硬度测量的需要, 所有薄膜的总厚度控制为 $2 \mu\text{m}$ 左右.

2.2 样品的表征

薄膜的微结构采用 Dmax-rc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和 Philips CM200-FEG 高分辨电子显微镜 (HRTEM) 进行分析; 多层膜中各组成层的厚度采用低角度 XRD 衍射峰根据修正的 Bragg 公式^[16], 结合能量色散谱仪 (EDS) 测量薄膜的两组成层原子比的方法进行计算确定, 并经特定样品的 HRTEM 观察校核. 薄膜的硬度测量采用 Fischerscope H100VP 微力学探针 (维氏压头). 为了消除基体对硬度测量结果的影响, 测量过程中使用微力学探针的两步压入法^[17], 且对于每个样品, 均进行不少于 10 点的测量, 然后取平均值.

3 结果和讨论

3.1 TiN/SiC 纳米多层膜 — 非晶层的同结构晶化

碳化硅 (SiC) 是一种具有很高硬度的共价键化合物, 高温下仍能保持高的键合强度. 虽然 SiC 有多种晶体结构类型, 气相沉积的 SiC 薄膜通常呈非晶态.

图 1 示出了 TiN(4.3nm)/SiC(0.6nm) 多层膜的截面 HRTEM 像. 左上角的低倍像可见, 多层膜的各调制层 (深色条纹为 TiN 层, 浅色条纹为 SiC 层) 平直, 界面明晰. 多层膜的高倍像则展示出典型的晶格条纹穿过多个 TiN 和 SiC 调制层共格外延生长的结构特征, 表明在 TiN 的模板作用下, SiC 已被强制晶化, 并与 TiN 晶体形成共格外延生长结构.

在 SiC 诸多的晶型中, β -SiC 具有与 TiN 相同的 NaCl 结构, 其晶格常数 $a=0.435\text{nm}$, 与

TiN($a=0.424\text{nm}$) 的晶格错配度仅为 2.8%, 因此, 非晶 SiC 可以在多层膜中晶化为 β -SiC 形式.

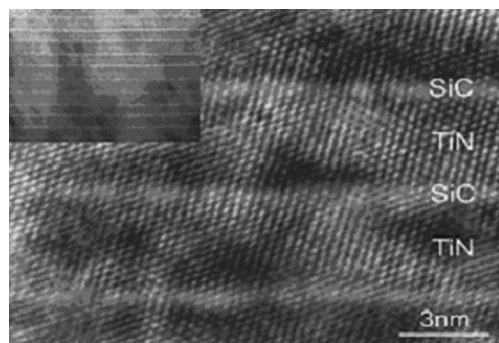


图 1 TiN(4.3nm)/SiC(0.6nm) 多层膜的横截面 HRTEM 像

Fig. 1 Cross-sectional HRTEM image of TiN(4.3nm)/SiC(0.6nm) nano-multilayer film

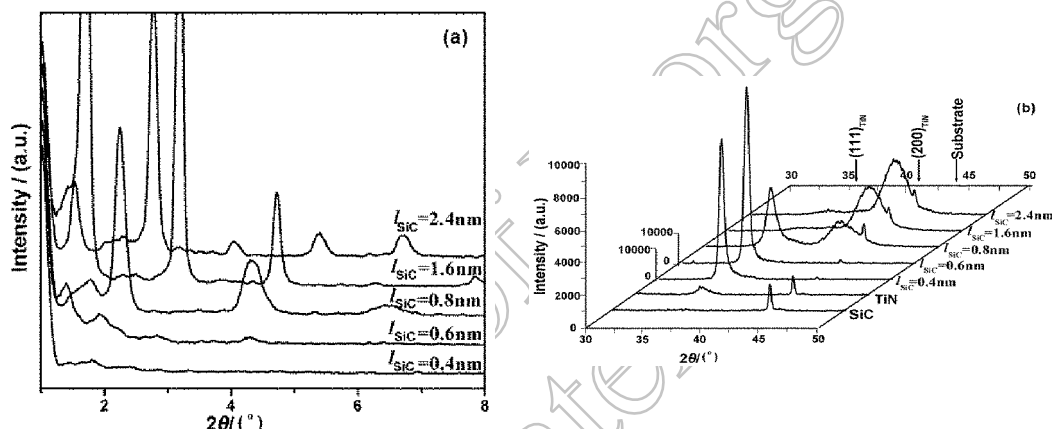


图 2 不同 l_{SiC} 的 TiN/SiC 纳米多层膜的低角 XRD 图谱 (a) 和 XRD 图谱 (b) ($l_{\text{TiN}}=4.3\text{nm}$)

Fig. 2 Low-angle XRD patterns (a) and XRD patterns (b) of TiN/SiC nano-multilayer films with various l_{SiC} ($l_{\text{TiN}}=4.3\text{nm}$)

中对于 l_{SiC} 为 0.4 和 0.6nm 的多层膜所用的强度计数坐标已被压缩了 5 倍之多, 即此时多层膜的 (111) 衍射峰的峰强约为 TiN 单层膜 (111) 衍射峰的 500 倍. 由此可见, 不仅 c-TiN 的模板效应可以使原来以非晶态生长的 SiC 层强制晶化成 β -SiC, 而且后沉积的 TiN 层亦可在立方结构的 β -SiC 层上外延生长, 使多层膜产生强烈的 (111) 织构. 然而, l_{SiC} 增加到 0.8nm 以后, 多层膜的 (111) 衍射峰又迅速降低并逐步转变为略呈 (200) 织构. 这一结果表明, l_{SiC} 超过 0.6nm 后, SiC 层逐步从与 TiN 层共格外延生长的晶体结构转变为非晶结构, 阻止了多层膜的外延生长, 而新沉积的 TiN 层则以 (200) 取向在非晶 SiC 的表面重新形核生长并被随后沉积的非晶 SiC 调制层阻断, 多层膜呈现出由 SiC 非晶和 TiN 纳米晶组成的层状结构.

以上多层膜的生长具有两个重要特征: 一是 SiC 层在 0.6nm 以下呈现的晶体化; 二是多层膜在共格外延生长中表现出的晶体生长完整性的显著提高, 即呈现出一种纳米多层膜晶

图 2 示出了 l_{TiN} 保持为 4.3nm 而 l_{SiC} 从 0.4~2.4nm 逐渐改变时多层膜的低角 XRD 和 XRD 分析结果. 图 2(a) 中可见, $l_{\text{SiC}} \geq 0.6\text{nm}$ 时多层膜出现了明显的低角衍射峰, 表明多层膜形成了成分周期变化的调制结构. 而 l_{SiC} 小至 0.4nm 时, 可能由于界面上的成分混合层与 SiC 层厚相当, 从低角度 XRD 图谱上难以确认薄膜是否存在分层结构. XRD 分析 (图 2(b)) 发现, SiC 单层膜为非晶态, TiN 单层膜呈现出漫散的 (111) 衍射峰, 表明其以细小的纳米晶存在. TiN 和 SiC 组成多层膜后, 在较小的 l_{SiC} 下 (0.4 和 0.6nm) 多层膜以强烈的 (111) 织构外延生长. 需要特别注意的是, 图 2(b)

体生长的“互促效应”. 与晶化很不完善的 TiN 和 SiC 单层膜相比, 多层膜中不仅 TiN 层的模板效应可以使原来以非晶生长的 SiC 层产生晶化, 而且 TiN 层亦可以在已经晶化的 SiC 层上形成外延生长, 使其结晶完整性明显提高, 多层膜形成具有强烈 (111) 织构的柱状晶结构.

TiN/SiC 纳米多层膜中两沉积层生长方式的改变可以从薄膜生长的热力学和动力学两个方面进行讨论. 在热力学方面, 多层膜中每单位面积 SiC 层的总能量 E_T 可写作 $E_T = lE_b + E_i$, 式中 E_b 和 E_i 分别表示 SiC 的体积能及其与基底间的界面能, l 为 SiC 层的厚度. 薄膜最初沉积时, 由于厚度 l 很小, 薄膜的总能量由其与基底的界面能控制. 当 SiC 在 α -TiN 上生长时, 由于非平衡相 β -SiC 与 TiN 之间的晶格错配仅为 2.8%, 以 β -SiC 生长可获得最低的界面能, 故 SiC 层以立方结构生长. 另一方面, 从薄膜生长的动力学过程来看, 粒子沉积时到达生长表面的迁移过程对薄膜的生长方式有重要的影响. 气相沉积的粒子 (原子, 分子及其团簇) 沉积到正在生长的膜面时, 将迅速失去大部分能量, 这些粒子的剩余能量以及生长面的性质和温度等因素将决定沉积粒子在生长面上的迁移能力. 迁移能力强时, 沉积粒子就可以由次低势场的亚稳位置克服能垒移动到最低势场的稳定位置, 此时薄膜生长的晶体性就完好. 例如在较高的基片温度下, 气相沉积薄膜的晶体完整性就较好. 同样, 生长表面的性质对沉积粒子的迁移性亦有着十分重要的影响. 对于 TiN 和 SiC 单层膜, 粒子到达的生长表面是与其本身相同的材料, 所形成的薄膜晶体完整性较差; 在多层膜中, 由于 TiN 和 SiC 是互为基底交替生长的, 由于两者性质的差异, TiN 粒子沉积到 SiC 表面和 SiC 粒子沉积到 TiN 表面上后的迁移能力都较强, 使多层膜的晶体完整性得到显著提高, 形成 (111) 强烈择优取向的柱状晶, 显示出多层膜晶体生长的互促进作用. 而随着 SiC 和 TiN 层厚的增加, 异质表面的作用逐渐减弱并消失, 新沉积的粒子在同质表面生长, 多层膜的晶体完整性亦相应降低.

3.2 TiN/TiB₂ 纳米多层膜 — 非晶层的异结构晶化

TiB₂ 是一种具有优异性能的高硬度和高熔点的化合物, 但由于具有脆性, 通常不单独作为硬质涂层使用. 晶态的 TiB₂ 为六方的闪锌矿结构 (h -TiB₂), 室温沉积的 TiB₂ 薄膜常以非晶态存在.

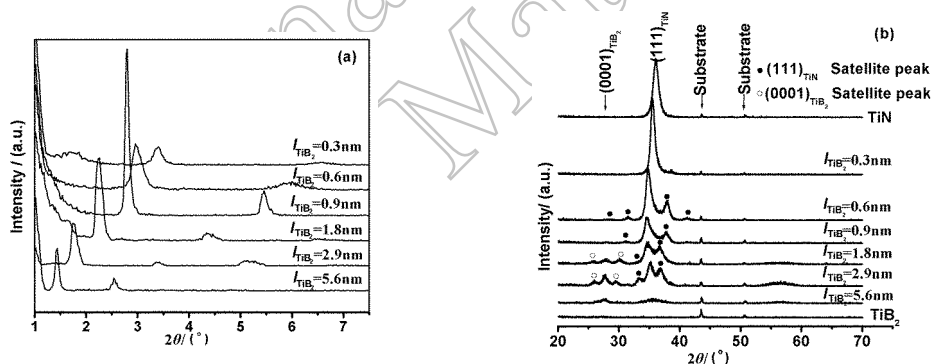


图 3 不同 l_{TiB_2} 的 TiN/TiB₂ 纳米多层膜的低角 XRD 图谱 (a) 和 XRD 图谱 (b) ($l_{\text{TiN}}=2.4\text{nm}$)

Fig. 3 Low-angle XRD patterns (a) and XRD patterns (b) of TiN/TiB₂ nano-multilayer films with various l_{TiB_2} ($l_{\text{TiN}}=2.4\text{nm}$)

图 3(a) 的低角 XRD 谱表明不同 TiB₂ 层厚的 TiN/TiB₂ 纳米多层膜均形成了良好的成分

分层结构. 其中, l_{TiN} 约为 2.4nm, 而 l_{TiB_2} 为 0.3~5.6nm 不等. 图 3(b) 中 TiN 单层膜的 XRD 谱呈现 (111) 择优取向的晶体特征, TiB_2 则以非晶状态存在. 由多层膜的衍射峰可看到, 当 l_{TiB_2} 较小时, 其 XRD 谱主要呈现 (111) $_{\text{TiN}}$ 的衍射峰, 随着 l_{TiB_2} 的增加, (111) $_{\text{TiN}}$ 衍射峰强度降低, 同时在其两侧出现了因调制结构而产生的“卫星峰”. 当 l_{TiB_2} 增加到 1.8nm 后, 多层膜的 XRD 谱上出现了明显的 (0001) $_{\text{TiB}_2}$ 衍射峰, 其两侧同样出现了卫星峰. 进一步增加 l_{TiB_2} 到 5.6nm, 多层膜 XRD 谱中 (0001) $_{\text{TiB}_2}$ 和 (111) $_{\text{TiN}}$ 衍射峰同时大大减弱为漫散峰, 多层膜呈现纳米晶或非晶的结构特征. 特别值得注意的是, 由 XRD 谱还可发现, (111) $_{\text{TiN}}$ 衍射峰的峰位随 l_{TiB_2} 的增加发生一定偏移: $l_{\text{TiB}_2} < 0.9\text{nm}$ 时峰位向低角方向偏移, 表明其晶面间距有增大的倾向; 超过 0.9nm 后, (111) $_{\text{TiN}}$ 衍射峰又向高角偏移, 表明 TiN 层的晶面间距又逐渐减小.

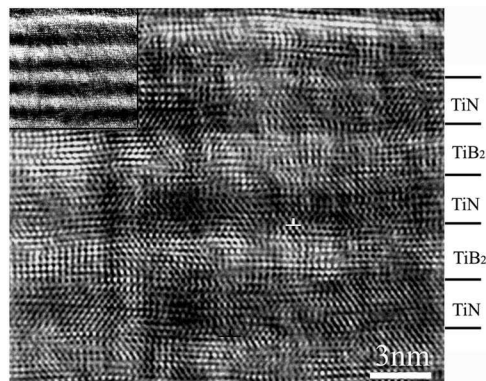


图 4 TiN(2.4nm)/TiB₂(2.9nm) 多层膜的横截面 HRTEM 像

Fig. 4 Cross-sectional HRTEM image of TiN (2.4nm)/TiB₂ (2.9nm) nano-multilayer film

成了 (111) $_{\text{TiN}}$ 与 (0001) $_{\text{TiB}_2}$ 面的共格外延生长, 具有 $\{111\}_{\text{TiN}} // \{0001\}_{\text{TiB}_2}, <100>_{\text{TiN}} // <11\bar{2}0>_{\text{TiB}_2}$ 的共格关系. 根据 TiN 的晶格常数 $a_{\text{TiN}}=0.424\text{nm}$ 和 TiB_2 的晶格常数 $a_{\text{TiB}_2}=0.303\text{nm}$ 、 $c_{\text{TiB}_2}=0.323\text{nm}$ 可知, (111) $_{\text{TiN}}$ 和 (0001) $_{\text{TiB}_2}$ 共格界面上最近邻 Ti 原子间距仅存在约 1% 的晶格失配度, 多层膜共格生长时会产生晶格失配应力, 从而造成 HRTEM 像中 TiN 和 TiB_2 层晶格条纹的弯曲以及前述 XRD 谱中 (111) $_{\text{TiN}}$ 衍射峰的偏移. 此外, 在 HRTEM 像中还可以在调制层界面附近观察到刃型位错的存在, 位错的产生既可源于共格生长中存在晶格失配度而导致的畸变能积累, 亦可源于 TiB_2 层增厚时其生长的非晶化倾向. 然而, 不论其产生原因如何, 位错的形成都会减小多层膜共格外延生长的畸变能.

3.3 TiN/SiO₂ 纳米多层膜 — 非晶层的层形晶化

高速切削时刀具前端的温升可高达 1000°C 以上, 在此温度下, 氮化物涂层常因发生氧化而失去功能. 大多数氧化物陶瓷, 如 SiO_2 、 Al_2O_3 等, 虽具有优异的高温化学惰性, 但其硬度不够高, 不能单独作为刀具涂层使用. 自 1987 年氮化物纳米多层膜的超硬效应被发现后, 1996 年 Sproul 等^[18] 在 Science 上提出一种制备同时具有高硬度和高抗氧化性薄膜的技术路线, 即由两种氧化物组成纳米多层膜, 并利用纳米多层膜中的超硬效应以提高薄膜

图 4TiN(2.4nm)/ TiB_2 (2.9nm) 多层膜横截面的 HRTEM 像表明, 多层膜呈现出明显的成分周期变化的调制结构 (左上角为低倍像), 其中浅色条纹为 TiB_2 层, 深色条纹为 TiN 层, 层厚比约为 1.2:1.0; 调制层间界面较为平直, 成分混合区较窄. 由 HRTEM 高倍像可以看出, 多层膜的点阵排列呈现 fcc-TiN 和 hcp- TiB_2 共格外延生长的特征: TiB_2 层 (浅色区) 的晶格像呈现矩形点阵排列, 标定为 hcp- TiB_2 晶体中垂直于 (0001) 生长密排面的 (10 $\bar{1}0$) 晶面, 而与其共格生长的 TiN 层 (深色区) 的晶格像呈现等腰三角形排列 (顶角约为 76°), 标定为 fcc-TiN 生长方向 (111) 晶带族的 (1 $\bar{1}0$) 晶面. 据此并结合图 3 的 XRD 分析可以确定, 多层膜形

的硬度. 他们按此路线制备了 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3^{[19]}$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^{[20]}$ 纳米多层膜, 但未得到硬度的提高. 分析认为, 氧化物晶格结构复杂, 在气相沉积时多以非晶态存在, 难以与另一调制层形成共格界面是其未获超硬效应的主要原因. 若能利用 TiN 层的模板效应, 使通常溅射条件下以非晶态存在的氧化物强制晶化, 并与 TiN 层形成共格外延的生长结构, 制备具有超硬效应的氮化物/氧化物纳米多层膜, 则有望同时提高薄膜的高温抗氧化性.

SiO_2 是一种共价键化合物, 晶体态的 SiO_2 具有优异的高温结构与化学稳定性, 虽然 SiO_2 具有多种晶体结构类型, 气相沉积的 SiO_2 通常呈现非晶态.

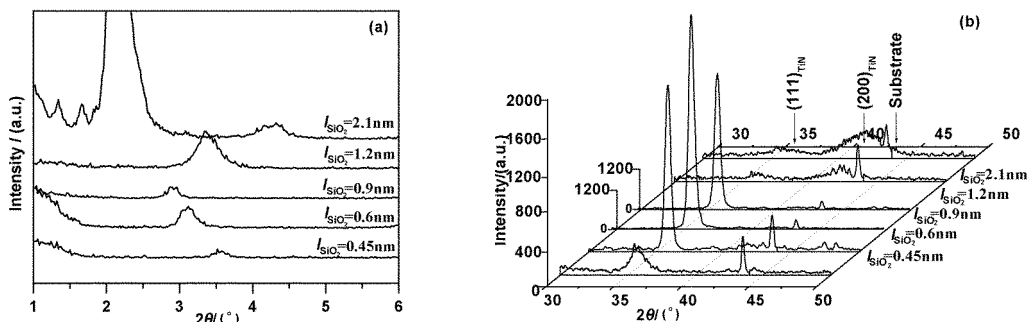


图 5 不同 l_{SiO_2} 的 TiN/ SiO_2 纳米多层膜的低角 XRD 图谱 (a) 和 XRD 图谱 (b) ($l_{\text{TiN}}=2.2\text{nm}$)

Fig. 5 Low-angle XRD patterns (a) and XRD patterns (b) of TiN/ SiO_2 nano-multilayer films with various l_{SiO_2} ($l_{\text{TiN}}=2.2\text{nm}$)

与 TiN/SiC 和 TiN/TiB₂ 两个多层膜体系相似, l_{SiO_2} 从 0.45~2.10nm 的 TiN/ SiO_2 多层膜均形成了成分周期变化的调制结构 (图 5(a)). 图 5(b) 的 XRD 谱表明: TiN 单层膜为纳米晶; 交替沉积 TiN 和 SiO_2 形成纳米多层膜时, 随着 l_{SiO_2} 的改变, 多层膜的 XRD 谱上出现了明显变化: 当 l_{SiO_2} 为 0.45nm 时, 薄膜的 (111) 织构开始明显; l_{SiO_2} 提高到 0.6 和 0.9nm 时, 多层膜呈现强烈的 (111) 织构, 其衍射峰的强度迅速升高, 达到 TiN 单层膜 (111) 衍射峰的 30 多倍 (图中 l_{SiO_2} 为 0.6 和 0.9nm 样品的衍射强度坐标已被压缩了 3 倍); 继续增加 l_{SiO_2} , 多层膜的 (111) 衍射峰强度迅速减小, 并且略呈 (200) 择优取向. $l_{\text{SiO}_2} < 1\text{nm}$ 的多层膜既产生明显分层结构又呈现异常强烈 (111) 织构的现象表明, 与 TiN/SiC 多层膜一样, TiN/ SiO_2 多层膜中也产生了晶体生长的“互促效应”.

图 6 为 l_{TiN} 和 l_{SiO_2} 分别为 2.2 和 0.6nm 样品横截面的 HRTEM 像 (左上角为低倍像), 图中浅色衬度条纹对应于 SiO_2 层, 深色条纹对应于 TiN 层. 由图可知多层膜具有良好的调制结构, 且多层膜的晶格条纹穿越调制层界面并在多个调制周期内保持连续, 说明此时 SiO_2 层产生晶化, 并和 TiN 层形成共格外延生长.

由于纳米多层膜中晶化的 SiO_2 层的厚度仅为 3~4 个原子层, 难以确定其晶体结构. 虽然 SiO_2 有多种晶体结构类型, 但均不能与 NaCl 结构的 TiN 形成共格界面. 从图 6 的 HRTEM 观察, SiO_2 层很有可能以 TiN 为模板形成了与 TiN 结构相同的 NaCl 赝晶结构. 实际上, 对于一种材料在另一晶体材料表面初期生长时形成其本身并不存在的赝晶结构已经实验证实^[21].

3.4 纳米多层膜的力学性能

图 7 示出了各体系纳米多层膜硬度随着非晶层厚度的变化. 为便于比较, SiC、TiB₂ 和 SiO_2 的硬度也示于图中. 由该图可以看出, TiN/SiC 纳米多层膜的硬度从 TiN 单层膜时

的 23.5GPa 迅速上升, 并在 l_{SiC} 为 0.6nm 时达到最高值 60.6GPa. 随着 l_{SiC} 的进一步增加, 多层膜的硬度逐步降低并趋向于 TiN、SiC 单层膜按混合法则计算得到的硬度值. 可见, TiN/SiC 纳米多层膜呈现出硬度异常升高的超硬效应, 其最高硬度可达混合法则的 2.3 倍,

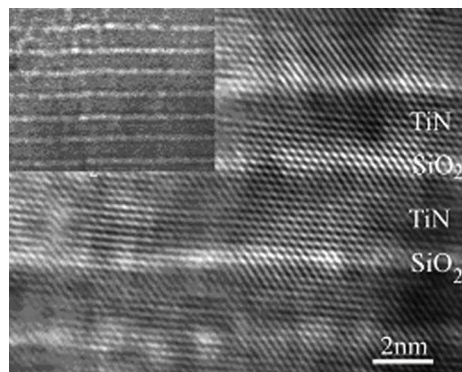


图 6 TiN(2.2nm)/SiO₂(0.6nm) 多层膜横截面的 HRTEM 像

Fig. 6 Cross-sectional HRTEM image of TiN(2.2nm)/SiO₂(0.6nm) nano-multilayer film

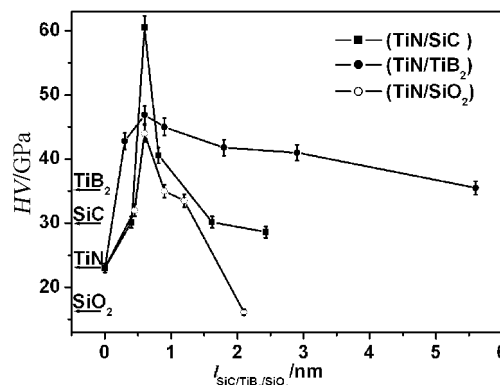


图 7 纳米多层膜的硬度 (HV) 随 SiC、TiB₂ 和 SiO₂ 层厚变化的关系

Fig. 7 HV hardness of nano-multilayer films versus thicknesses of SiC, TiB₂ and SiO₂ layers

并且其超硬效应的产生与多层膜中 SiC 层晶化和多层膜形成共格外延生长结构相关. 图 7 还表明, 与 TiN/SiC 纳米多层膜一样, TiN/TiB₂ 和 TiN/SiO₂ 纳米多层膜也同样呈现了硬度明显升高的超硬效应, 它们的最高硬度分别达到 46.9 和 44.5GPa, 都远高于 TiN 单层膜的硬度值, 需要特别指出的是, 结合前面的微结构分析, TiN/TiB₂ 和 TiN/SiO₂ 纳米多层膜的高硬度区与 TiN/SiC 纳米多层膜一样, 都处于 TiB₂ 和 SiO₂ 层的晶化厚度范围内, 纳米多层膜也都呈现了共格外延生长的结构特征, 随着 l_{TiB_2} 和 l_{SiO_2} 的增加以及晶体态转变为非晶态, 纳米多层膜的共格外延生长结构受到破坏, 它们的硬度亦明显降低.

对于纳米多层膜的超硬效应, 目前已有多种理论解释, 如调制层材料的模量差异引起的位错移动界面受阻理论 (模量差理论)^[22], 调制层晶格常数差异产生的交变应力场理论^[23] 和经典的 Hall-Petch 理论^[24] 等. 尽管提出模量差理论的 Koehler 认为, 只要两足够薄的调制层存在明显的剪切模量差, 纳米多层膜就可以产生硬度升高的超硬效应, 但是, 迄今尚未有过两种非晶或其中一个非晶层组成的纳米多层膜产生了超硬效应的报道. 事实上, 目前所报道的产生了超硬效应的纳米多层膜无论其组成物为金属 / 金属、陶瓷 / 陶瓷还是金属 / 陶瓷, 共格外延生长都是它们共同的结构特征.

综合目前的理论解释和已报道的具有超硬效应的纳米多层膜, 发现它们都满足如下几个性质和微结构特征: (a) 两调制层有较大的模量差; (b) 两调制层的厚度足够小, 使得位错不能在其中一个调制层中产生、移动或增殖; (c) 更重要的是两调制层形成了共格界面. 满足以上条件的多层膜, 位错在穿过调制界面时将受到巨大的阻力, 导致多层膜的硬度和弹性模量显著提高.

以上对 TiN/SiC、TiN/TiB₂ 和 TiN/SiO₂ 纳米多层膜的研究表明, 在各 l_{SiC} 、 l_{TiB_2} 和 l_{SiO_2} 小于约 1nm 时, 它们在 TiN 层的模板作用下晶化并与 TiN 层形成共格外延生长, 多层膜满足以上强化条件, 呈现出高硬度. 随着厚度的增加, SiC、TiB₂ 和 SiO₂ 层逐步转变为非晶态, 纳米多层膜的共格界面受到破坏, 它们的硬度也相应降低.

综合以上研究结果, 在纳米多层膜特殊的生长条件下, 界面能对在晶体层上生长的另一层材料初期沉积的结构有重要作用, 在此界面能的作用下, 非晶材料可以以晶体态生长. 这种在晶体层模板作用下形成的晶体不仅可以是其原有的一种结构类型, 也可以是与模板层同样结构的孪晶体. 并且, 非晶层晶化后会与晶体模板层形成共格外延生长的结构, 从而使纳米多层膜产生超硬效应. 实际上, 本文所展示的纳米多层膜非晶晶化现象, 由于可以改变多层膜及组成物的结构状态, 相信会是纳米多层膜产生性能异常效应 (不仅是力学性能) 的重要结构原因, 值得进一步深入研究.

4 结论

通常气相沉积为非晶态的 SiC(碳化物)、TiB₂(硼化物) 和 SiO₂(氧化物) 在与 NaCl 结构的 TiN 晶体层组成纳米多层膜时, 因 TiN 晶体的模板作用而产生晶化现象. SiC 在层厚 $\leq 0.6\text{nm}$ 时晶化为立方结构的 β -SiC; TiB₂ 在层厚 $\leq 2.9\text{nm}$ 时晶化为六方的闪锌矿结构; 而 SiO₂ 则在层厚 $\leq 0.9\text{nm}$ 时晶化为与 TiN 相同结构的孪晶. SiC、TiB₂ 和 SiO₂ 层晶化后都与 TiN 形成共格外延生长结构, 各纳米多层膜产生了硬度升高的超硬效应. 随着 SiC、TiB₂ 和 SiO₂ 层厚的增加, 它们又转变为非晶态, 纳米多层膜的共格外延生长受到破坏, 其硬度亦相应明显降低.

参考文献

- [1] Helmersson U, Todorora S, Barnett S A, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1987, **62** (2): 481-484.
- [2] Chu X, Barnett S A, Wong M S, *et al.* *Surf. Coat. Technol.*, 1993, **57**: 13-18.
- [3] Setoyama M, Nakayama A, Tanaka M, *et al.* *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **86-87**(1-3): 225-230.
- [4] Nordin M, Larsson M, Hogmark S. *Surf. Coat. Technol.*, 1998, **106**(2-3): 234-241.
- [5] Madan M, Kim I W, Cheng S C, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**(9): 1743-1746.
- [6] Yashar P, Chu X, Barnett S A, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(8): 987-989.
- [7] Veno M, Onodera A, Shimomura O, *et al.* *Phys. Rev. B.*, 1992, **45**: 10123-10126.
- [8] Ravindra P, Amin S, Max S, *et al.* *J. Mater. Res.*, 1993, **8**: 1922-1927.
- [9] Wang Y Y, Wong M S, Chia W J, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, **16**(6): 3341-3347.
- [10] 胡晓萍, 李戈扬, 顾明元. 材料研究学报, 2003, **17**(3): 326-331.
- [11] Li G Y, Lao J J, Tian J W, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(1): 92-96.
- [12] Kim I W, Li Q, Marks L D, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(7): 892-894.
- [13] 吴大维, 付德君, 毛先唯, 等. 物理学报, 1999, **48**(5): 904-912.
- [14] Li D, Chu X, Cheng S C, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(2): 203-205.
- [15] Li D, Lin X W, Cheng S C, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(9): 1211-1213.
- [16] Kim C, Qadri S B, Scanlon M R, *et al.* *Thin Solid Films*, 1994, **240**: 52-55.
- [17] 田家万, 韩增虎, 赖倩茜, 等. 机械工程学报, 2003, **39**(6): 71-74.
- [18] Sproul W D. *Science*, 1996, **273**(16): 889-892.
- [19] Yashar P, Barnett S A, Hultman L, *et al.* *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(9): 3614-3622.
- [20] Sproul W D. *Vacuum*, 1998, **51**(4): 641-646.
- [21] 冯 端, 师昌绪, 刘治国. 材料科学导论, 第一版, 北京: 化学工业出版社, 2002. 588-589.
- [22] Koehler J S. *Phys. Rev. B*, 1970, **2**(2): 547-551.
- [23] Kato M, Mori T, Schwartz L H. *Acta. Metall.*, 1980, **28**(3): 285-290.
- [24] Andson P M, Li C. *Nanostructure Mate.*, 1995, **5**(3): 349-362.

Crystallization of Amorphous and Superhardness Effect in Nano-multilayer Films

KONG Ming, YUE Jian-Ling, LI Ge-Yang

(State Key Lab of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Template-induced epitaxial crystallization of SiC, TiB₂ and SiO₂ in TiN/SiC, TiN/TiB₂ and TiN/SiO₂ nano-multilayer films and its influence on mechanical properties of the corresponding films were investigated. Results reveal that amorphous SiC, TiB₂ and SiO₂, which are more favorable under sputtering conditions, crystallize at smaller layer thicknesses due to the template effect of c-TiN layers. In particular, SiC crystallizes out in the face-centered cubic structure when its thickness is less than 0.6nm, which improves the crystal quality and structural integrity of the films; While TiB₂, with thickness less than 2.9nm, forms hcp structure. The epitaxial orientation relationship between TiN and TiB₂ is $\{111\}_{\text{TiN}} // \{0001\}_{\text{TiB}_2}$, $\langle 100 \rangle_{\text{TiN}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{TiB}_2}$; SiO₂, different from the above two, forms fcc pseudo-crystalline structure under a thickness of 0.9nm. With the crystallization of SiC, TiB₂ and SiO₂, hardness anomalous enhancement, i.e. superhardness effect, appears in those films. This phenomenon of hardness enhancement disappears rapidly when further increase the thickness of SiC, TiB₂ and SiO₂ layers, and at the same time, crystallines of SiC, TiB₂ and SiO₂ transform into their amorphous forms, respectively. The formation of these relatively soft amorphous layers, which blocks the coherent growth of the multilayer films, is the main reason of hardness decline at large SiC, TiB₂ and SiO₂ layer thicknesses.

Key words nano-multilayer films; epitaxial growth; crystallization of amorphous; superhardness effect