

TiN/SiO₂ 纳米多层膜的晶体生长与超硬效应*

魏 仑 梅芳华 邵 楠 李戈扬[†] 李建国

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

(2004 年 7 月 2 日收到, 2004 年 8 月 31 日收到修改稿)

高硬度的含氧化物纳米多层膜在工具涂层上具有重要的应用价值. 研究了 TiN/SiO₂ 纳米多层膜的晶体生长特征和超硬效应. 一系列具有不同 SiO₂ 和 TiN 调制层厚的纳米多层膜采用多靶磁控溅射法制备, 采用 x 射线衍射、x 射线能量色散谱、高分辨电子显微镜和微力学探针表征了多层膜的微结构和力学性能. 结果表明, 虽然以单层膜形式存在的 TiN 和 SiO₂ 分别形成纳米晶和非晶结构, 它们组成多层膜时会因晶体生长的互促效应而呈现共格外延生长的结构特征. 在 SiO₂ 调制层厚度约小于 1 nm 时, 多层膜呈现强烈的 (111) 织构, 并伴随着硬度和弹性模量的显著上升, 最高硬度和弹性模量分别达到 44.5 和 473 GPa. 进一步增加 SiO₂ 层的厚度, 由于 SiO₂ 层呈现非晶态, 多层膜的共格外延生长受到抑制, 硬度也相应降低. TiN 调制层厚度的改变虽对多层膜的生长结构和力学性能也有影响, 但并不明显.

关键词: TiN/SiO₂ 纳米多层膜, 外延生长, 非晶晶化, 超硬效应

PACC: 6860, 6855, 6460M

1. 引 言

以 TiN 薄膜为代表的气相沉积硬质涂层在提高刀具切削效率和使用寿命上获得了很大成功并得到广泛的应用. 机械加工业中高速切削和干式切削的发展, 对刀具涂层性能提出了越来越高的要求: 不仅要求涂层具有高硬度、低摩擦系数等优异的综合机械性能, 还必须同时具备良好的高温抗氧化性以满足苛刻的服役条件. 目前常用的涂层, 如 TiN, TiCN 等, 其高温氧化温度不超过 600 °C, 即使是高温抗氧化性能很好的 TiAlN 涂层, 其最高切削温度也只能达到 800 °C^[1]; 而高速切削时刀具前端的温升常常高达 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. 氧化物陶瓷具有优良的高温化学稳定性, 但因其硬度不够高, 不能单独作为刀具涂层使用. 曾经采用的方法是在氮化物或碳化物涂层的表面或其中加入 Al₂O₃ 等氧化物层^[2,3], 从而形成多层结构以提高涂层的高温抗氧化性, 但终因会降低涂层的硬度, 收效不甚明显.

近年来的研究表明, 由两种材料以纳米量级厚

度交替沉积形成的纳米多层膜常常伴随有硬度和弹性模量异常升高的超硬效应. 当调制周期 Λ ($\Lambda = l_A + l_B$, l_A, l_B 分别为两调制层的厚度) 为 5—10 nm 时, 一些纳米多层膜的硬度可达到 50 GPa 以上, 仅次于金刚石^[4-6]. 据此 Sproul 等^[7] 提出采用两种氧化物材料交替沉积制成具有超硬效应的纳米多层膜, 从而达到使涂层同时获得优良抗氧化性和高硬度的目的. 虽然有人按照此设想进行了一些尝试, 如 Yashar 等^[8] 成功制备了 Y₂O₃/ZrO₂ 多层膜, 而且证实具有氮化物多层膜不可比拟的高温稳定性, 却未能达到提高薄膜硬度的目的. 迄今为止, 尚未有制备出具有超硬效应的氧化物或含氧化物纳米多层膜的报道.

分析发现, 纳米多层膜的超硬效应多产生于两调制层形成共格外延生长结构的材料体系中, 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不能获得超硬效应的主要原因. 实际上, 如果进行合理的材料组合并优化结构设计和制备工艺, 使氧化物或含氧化物多层膜满足产生超硬效应的条件, 就有可能使其力学性能得到提高. 近年来的研究发现, 由于晶体生长的

* 上海市纳米技术专项基金(批准号 0325nm084)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

“模板”效应, 原为非晶态的 SiC, C₃N₄ 薄膜在与 TiN 形成 TiN/SiC^[9], TiN/C₃N₄^[10,11] 纳米多层膜时, C₃N₄ 和 SiC 层可以在小于 1 nm 时产生晶化, 并与 TiN 层形成共格外延生长, 使多层膜产生超硬效应, TiN 由于仅以稳定的 NaCl 结构存在而成为这类纳米多层膜最常用的“模板材料”。另一方面, 尽管通常沉积的 SiO₂ 薄膜呈现非晶结构, 但是由于 SiO₂ 具有多种晶型, 它很有可能借助于 TiN 层的模板作用而晶化, 并与 TiN 层形成共格外延生长, 从而获得力学性能的提高。本文通过改变 TiN/SiO₂ 纳米多层膜中调制层的厚度, 研究了 SiO₂ 在多层膜中的晶化条件及其对纳米多层膜生长结构和力学性能的影响。

2. 实 验

具有不同调制层厚度的 TiN/SiO₂ 纳米多层膜及 TiN/SiO₂ 单层膜采用 SPC-350 型多靶磁控溅射仪制备。该溅射仪具有三个可独立控制的阴极(两个射频阴极和一个直流阴极), TiN 靶(纯度为 99%)和 SiO₂ 靶(纯度为 99.9%)分别装在两个射频阴极上, 金属 Ti 靶(纯度为 99.99%)由直流阴极控制。抛光的不锈钢基片依次用丙酮和无水乙醇超声波清洗并脱水干燥后装在真空室内可转动的样品架上。真空室的本底真空度为 4×10^{-4} Pa, 采用高纯 Ar(纯度为 99.999%)作为溅射气体, 溅射气压为 1.7×10^{-1} Pa, 所有薄膜均在室温下沉积。为了提高薄膜的结合力, 在沉积多层膜前先沉积 Ti 和 TiN 过渡层, 其厚度均为 100 nm 左右。通过控制相应靶的溅射功率以及基片在靶前停留的时间来控制 TiN/SiO₂ 纳米多层膜中 TiN 和 SiO₂ 层的厚度。本实验中, 多层膜样品每个调制周期中 TiN 层的厚度(l_{TiN})在 1.5—8.8 nm 之间改变, 而 SiO₂ 层的厚度(l_{SiO_2})变化范围为 0.45—2.1 nm, 所有实验用的多层膜和单层膜的总厚度约为 2 μm。

采用 Dmax-rc 型 x 射线衍射(XRD)仪和 Philips CM200-FEG 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对多层膜的微结构进行分析; 多层膜中 SiO₂ 层的厚度采用 x 射线能量色散谱(EDS)仪结合 HRTEM 观察确定; 薄膜的硬度及弹性模量采用 Fischerscope H100VP 型微力学探针测量。

3. 实验结果

3.1. 不同 SiO₂ 调制层厚的多层膜

3.1.1. 调制结构分析

EDS 分析结果表明, TiN 和 SiO₂ 单层膜成分均符合化学计量比, 因此在相同溅射条件下制备的多层膜应由符合化学计量比的 TiN 层和 SiO₂ 层组成。表 1 为 l_{TiN} 相同而 l_{SiO_2} 不同的一系列多层膜样品中 Ti, Si 元素相对含量的 EDS 分析结果。由于所有样品 TiN 调制层厚相同, 可以根据 HRTEM 对 2# 样品调制层厚标定的结果(l_{TiN} 和 l_{SiO_2} 分别为 2.2 和 0.6 nm)以及样品中 Ti, Si 元素的相对含量, 并结合图 1 多层膜的小角度 XRD 测量结果计算出相应样品的 l_{SiO_2} , 计算结果见表 1。

表 1 TiN/SiO₂ 多层膜样品中 Ti, Si 元素的相对含量和相应的 SiO₂ 调制层厚度

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
Ti/at%	97.03	96.02	93.94	92.18	87.12
Si/at%	2.97	3.98	6.06	7.82	12.87
$l_{\text{SiO}_2}/\text{nm}$	0.45	0.6	0.9	1.2	2.1

图 1 为具有不同 l_{SiO_2} 的 TiN/SiO₂ 纳米多层膜样品的小角度 XRD 分析结果。由图 1 可以看出, 所有样品均出现了明显的小角衍射峰, 表明多层膜形成了成分周期变化的调制结构。

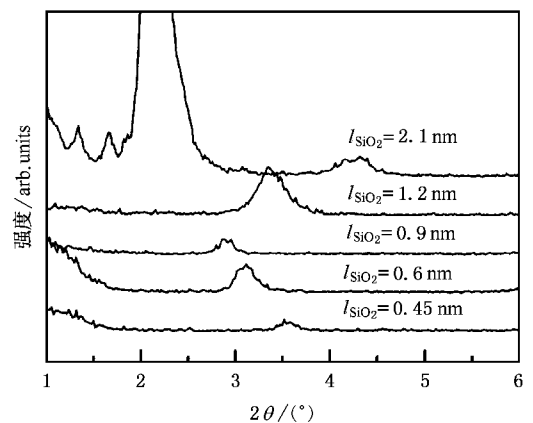
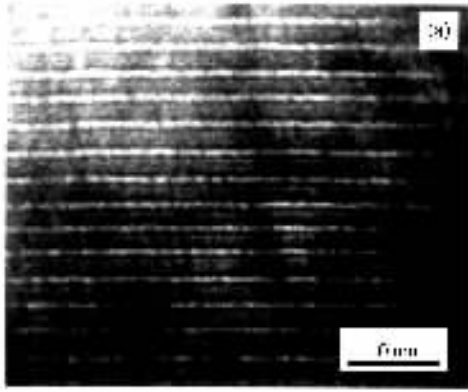


图 1 不同 SiO₂ 层厚度的多层膜的小角度 XRD 谱($l_{\text{TiN}} = 2.2$ nm)

3.1.2. 界面及生长结构分析

图 2 为 2# 样品断面的 HRTEM 像,其中浅色衬度条纹对应于 SiO_2 层,深色条纹对应于 TiN 层.由图 2(a)可知,多层膜具有良好的调制结构,其调制界面平直清晰,测量表明该样品的 l_{TiN} 和 l_{SiO_2} 分别为



2.2 和 0.6 nm.图 2(b)为该样品的高分辨点阵像,可以清晰地看到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.

SiO_2 单层膜的 XRD 谱仅在 $2\theta = 21^\circ$ 左右出现散

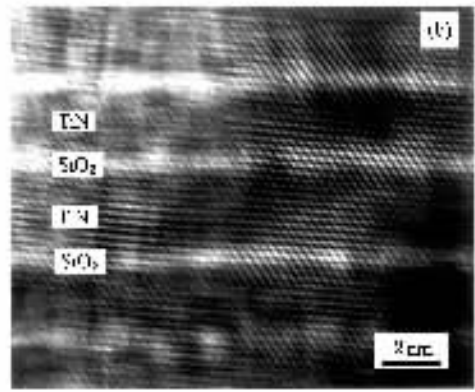


图 2 多层膜 2# 样品的截面 TEM 像(a)和 HRTEM 像(b)

漫的“馒头”峰,表明在本实验条件下制得的 SiO_2 膜以非晶态存在.图 3 示出了不同 l_{SiO_2} 的 TiN/ SiO_2 多层膜 ($l_{\text{TiN}} = 2.2$ nm) 以及 TiN 单层膜的高角度 XRD 谱.图 3 中 TiN 单层膜的 (111) 衍射峰漫散宽化,说明在本文实验条件下制备的 TiN 单层膜以纳米晶形式存在.当交替沉积 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 0.45 nm 时,薄膜的 (111) 织构开始明显; l_{SiO_2} 提高到 0.6 和 0.9 nm 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 0.9 nm 样品的强度计数坐标已被压缩了 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.

以上 HRTEM 及 XRD 的分析结果清楚地表明,当 SiO_2 层小于某一临界厚度时, SiO_2 层因 TiN 层的模板作用而晶化并与 TiN 层形成共格外延生长.由于此时 SiO_2 层的厚度小于 1 nm,我们很难确定 SiO_2 层的晶格类型,仅有 3—4 个原子层厚的 SiO_2 层很有可能以 TiN 为模板形成了与 TiN 结构相同的 fcc 结构.另外, SiO_2 层厚小于 1 nm 时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,不仅 TiN 层的模板效应可以使原来以非晶生长的 SiO_2 层产生晶化并与 TiN 层形成共格外延生长,随后沉积的 TiN 亦可以在已经晶化的 SiO_2 层上形成外延生长.借助于这种互为外延的生长方式, TiN/ SiO_2 多层膜形成了具有强烈 (111) 织构的多晶结构.与晶化很不完善的 TiN 和 SiO_2 单层膜相比,多层膜生长时 TiN 层和 SiO_2 层间形成了一种晶体生长的“互促效应”.这种“互促效应”仅发生在很窄的 SiO_2 层厚度范围内,当 SiO_2 厚度大于临界厚度(约 1 nm)以后, SiO_2 层又转变为非晶结构,从而阻止了多层膜的共格外延生长.此时沉积在非晶 SiO_2 层上的 TiN 需重新形核,然后以 (200) 织构生长,多层膜呈现出 SiO_2 非晶和 TiN 纳米晶组成的调制结构.

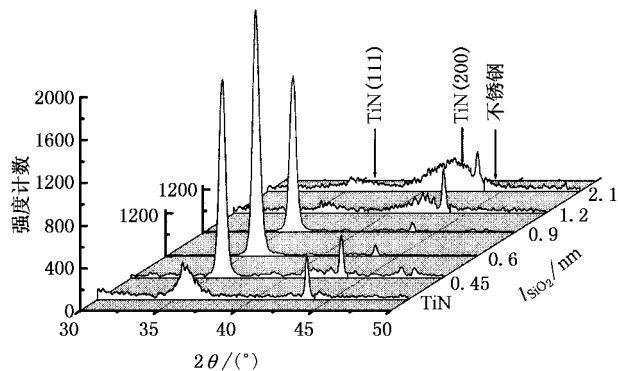


图 3 不同 SiO_2 层厚度的多层膜 ($l_{\text{TiN}} = 2.2$ nm) 以及 TiN 单层膜的高角度 XRD 谱

3.1.3. 力学性能分析

为了消除基体对硬度测量结果的影响,得到薄

膜可靠的力学性能,本文采用微力学探针的两步压入法测量 TiN/SiO₂ 纳米多层膜的硬度及弹性模量,其测量过程见文献[12].图4给出了部分薄膜的受载硬度 H_q (亦称广义硬度,universal hardness)^[13]随压入载荷变化的关系曲线.从图4可以看出,当载荷小于约8 mN时,所有曲线均存在一个高硬度的平台区,表明在压入载荷小于8 mN时,压头前端的形变区仅局限于薄膜内部而未扩展至基材.据此在第二步测量时采用8 mN的小载荷进行压入试验,这样可以排除软质基体形变对测量结果的影响.

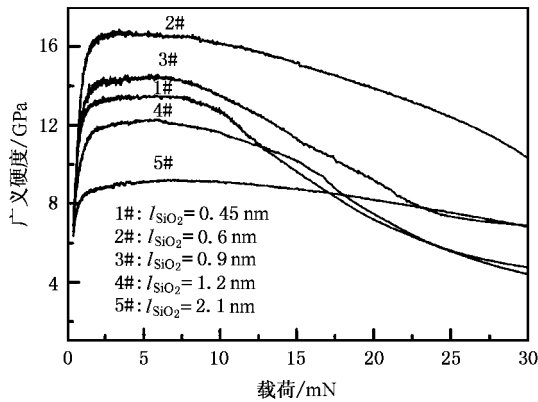


图4 不同 SiO₂ 层厚度的多层膜 ($l_{\text{TiN}} = 2.2 \text{ nm}$) 的广义硬度与载荷的关系

利用 Oliver 公式^[13] 根据加、卸载曲线可得到薄膜的卸载硬度 H_v 和弹性模量 E .图5为 TiN/SiO₂ 纳米多层膜的硬度和弹性模量随 l_{SiO_2} 变化的关系曲线,图中同时给出了 TiN 和 SiO₂ 单层膜的硬度和弹性模量.由图5可知, SiO₂ 层的引入使得多层膜的硬度和弹性模量从单 TiN 层时的 22.5 和 256 GPa 迅速上升,并在 l_{SiO_2} 为 0.6 nm 时达到了最大值 44.5 和

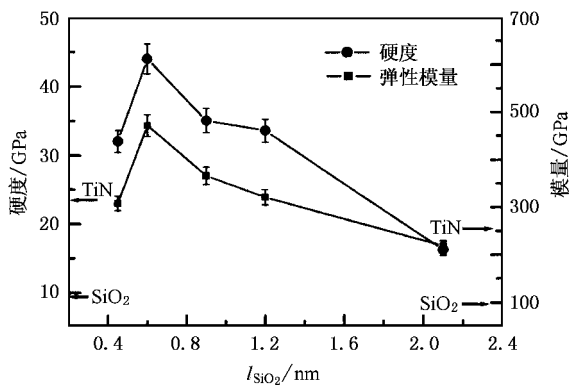


图5 多层膜 ($l_{\text{TiN}} = 2.2 \text{ nm}$) 的硬度和弹性模量随 SiO₂ 层厚度变化的关系

473 GPa,其增量分别达到 97.7% 和 84.8%,表明多层膜产生了超硬效应.随着 l_{SiO_2} 的继续增加,多层膜的硬度和弹性模量逐渐降低,最终趋近于由混合法则计算得到的值(在本实验条件下, SiO₂ 膜的硬度和弹性模量分别为 9.0 和 95 GPa).

3.2. 不同 TiN 调制层厚的多层膜

基于上述结果,选择 l_{SiO_2} 固定在 0.6 nm(此时多层膜形成的外延生长状态最好)制备了一系列不同 l_{TiN} 的纳米多层膜,用以研究 TiN 层对多层膜生长结构和力学性能的影响.由图6可见,当 l_{TiN} 在 1.5—6.6 nm 的范围内变化时,多层膜衍射峰的强度变化不大,仍呈现强烈的 (111) 择优取向.但是当 l_{TiN} 进一步增加到 8.8 nm 时,多层膜衍射峰的强度开始减弱,表明 TiN 层超过一定临界厚度后,将形成取向不一致的纳米晶粒,使多层膜择优取向的晶体完整性受到破坏,影响了其柱状生长.

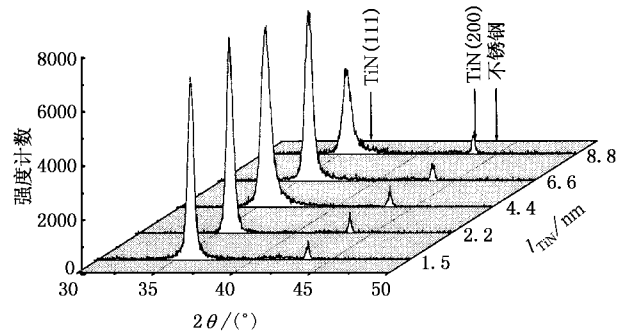


图6 具有不同 TiN 层厚度的多层膜的高角度 XRD 谱 ($l_{\text{SiO}_2} = 0.6 \text{ nm}$)

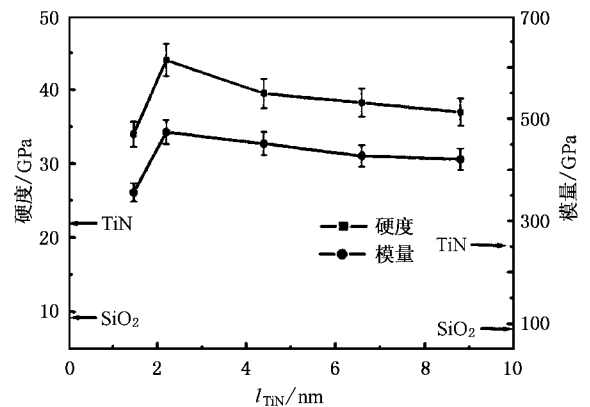


图7 多层膜 ($l_{\text{SiO}_2} = 0.6 \text{ nm}$) 的硬度和弹性模量随 TiN 层厚度变化的关系

图 7 示出多层膜的硬度和弹性模量随 l_{TiN} 变化的关系曲线表明, l_{TiN} 在 1.5—8.8 nm 的范围内改变时多层膜均保持高的硬度, 并在 l_{TiN} 为 2.2 nm 时出现硬度和弹性模量的最大值. 继续增加 l_{TiN} , 由于晶体生长的完整性降低, 使得多层膜的硬度和弹性模量呈现下降的趋势, 但下降的幅度并不十分明显, 当 l_{TiN} 为 8.8 nm 时, 多层膜的硬度仍保持在约 38 GPa, 远高于 TiN 单层膜 22.5 GPa 的硬度值.

4. 讨 论

4.1. 多层膜的晶体生长

以上所述多层膜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. 热力学方面, 薄膜在以原子态或分子态初期形核生长时, 界面能是体系能量的主要部分, 基片表面结构对其有着重要的影响. TiN 和 SiO_2 交替沉积形成多层膜时, 由于受到 fcc 结构 TiN 表面“模板”作用的影响, 非晶态 SiO_2 可以在初期沉积时以某种与 TiN 晶体结构相匹配的晶态形式存在并与 TiN 形成共格界面以降低体系的能量. 对于两种晶体相组成的纳米多层膜, 通过一个具有稳定结构的调制层使另一调制层形成亚稳相的现象已有很多报道. 例如, AlN 通常以 hcp 结构存在, 常温下需要 22 GPa 以上的高压才能使其转变为立方结构的高压相 ($\epsilon\text{-AlN}$)^[14], 即使在 1800 K 的高温下, 这一转变也需要 14—16.5 GPa 的压强才能进行^[15]. 但是在 TiN/AlN^[16-18], VN/AlN^[19-20] 纳米多层膜中, 由于受到 fcc 结构 TiN 或 VN 模板效应的影响, $\epsilon\text{-AlN}$ 可以在 AlN 层小于 2—4 nm 的范围内形成并与 TiN 或 VN 形成共格外延生长. 类似的现象也存在于 TiN/CrN_{0.6}^[21], TiN/NbN^[22] 和 TiN/TaN^[23] 等纳米多层膜体系中. 但是, 在本文条件下, 组成 TiN/ SiO_2 多层膜的两种材料单独沉积时均为气相沉积的非平衡结构 (TiN 单层膜呈纳米晶结构, 而 SiO_2 单层膜呈现非晶态), 所以仅从热力学方面讨论 TiN/ SiO_2 多层膜的生长过程还不够, 需要进一步考虑薄膜生长的动力学因素.

我们知道, 在沉积薄膜的过程中, 到达生长表面粒子的迁移是薄膜生长中重要的动力学过程^[24], 对所形成薄膜的微结构有重要的影响. 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, 粒子所剩余的能量以及生

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, 此时薄膜生长晶体的完整性就好. 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 SiO_2 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, TiN 和 SiO_2 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 SiO_2 表面和 SiO_2 粒子沉积到 TiN 表面后的迁移能力都较强, 有利于晶体生成, 使多层膜的晶体完整性得到显著提高, 形成了以 (111) 面为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 SiO_2 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.

4.2. 多层膜的超硬效应

尽管对多层膜的超硬效应已有多种理论解释, 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)^[25]、调制层晶格常数差异而产生的交变应力场理论^[26] 和经典的 Hall-Petch 理论^[27] 等, 但是这些理论和业已报道的具有超硬效应的纳米多层膜都满足如下几个性质和微结构特征: (1) 两调制层应该有较大的模量差; (2) 两调制层的厚度应该足够小, 使得位错不能在其中一个调制层中移动或产生增殖; (3) 更重要的是两调制层应该形成共格界面. 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得以显著提高. 显然, 以上对 TiN/ SiO_2 纳米多层膜的微结构研究表明, 在 SiO_2 层厚度约小于 1 nm 时, 多层膜满足以上强化的条件, 呈现出高的硬度. 随着厚度的增加, SiO_2 层形成了非晶态, 多层膜的共格界面亦受到破坏, 加之低硬度的非晶 SiO_2 含量增加, 薄膜的力学性能随之降低. 当 TiN 层厚度增加时, 虽然也会由于晶体完整性的降低而破坏多层膜的外延生长, 但因纳米晶的 TiN 仍具有高的硬度 (相对于 SiO_2 而言), 并且多层膜中仍保持大量 TiN 和 SiO_2 的共格界面, 故多层膜力学性能的降低不明显.

5. 结 论

通过 TiN 的模板作用使 SiO_2 层在厚度为

0.45—0.9 nm 范围内晶化,进而促进 TiN/SiO₂ 纳米多层膜形成晶体完整性较好的共格外延生长,并呈现强烈的(111)结构.与之相应,多层膜产生硬度和弹性模量异常增高的超硬效应,其最高卸载硬度和弹性模量分别达到 44.5 和 473 GPa.随着自身厚度

的继续增加, SiO₂ 层转变为非晶结构,阻断了纳米多层膜的共格外延生长,多层膜的硬度和弹性模量亦随之急剧降低. TiN 层的厚度增加后也会因晶体生长完整性的降低而影响多层膜的共格外延生长,但对其力学性能的影响相对较小.

- [1] Paldey S , Deevi S C 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **342** 58
- [2] Lindstrom J N , Johannesson R T 1976 *J. Electrochem. Soc.* **123** 555
- [3] Layous A A , Freinkel D M , Israel R 1992 *Surf. Coat. Technol.* **56** 89
- [4] Helmersson U , Todorova S , Barnett S A 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 481
- [5] Xu J H , Kamiko M , Zhou Y M *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3674
- [6] Lee K W , Chen Y H , Chung Y W *et al* 2004 *Surf. Coat. Technol.* **177—178** 591
- [7] Sproul W D 1996 *Science* **273** 889
- [8] Yashar P , Barnett S A , Hultman L *et al* 1999 *J. Mater. Res.* **14** 3614
- [9] Lao J J , Kong M , Zhang H J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1961 (in Chinese) [劳技军、孔明、张慧娟等 2004 物理学报 **53** 1961]
- [10] Li D , Lin X W , Cheng S C *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1211
- [11] Wu D W , Fu D J , Mao X W *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 904 (in Chinese) [吴大维、付德君、毛先唯等 1999 物理学报 **48** 904]
- [12] Tian J W , Han Z H , Lai Q X *et al* 2004 *Surf. Coat. Technol.* **176** 267
- [13] Oliver W C , Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [14] Veno M , Onodera A , Shimomura O *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **45** 10123
- [15] Ravindra P , Amin S , Max S *et al* 1993 *J. Mater. Res.* **8** 1922
- [16] Madan A , Kim I W , Cheng S C *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1743
- [17] Wong M S , Hsiao G Y , Yang S Y 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133—134** 160
- [18] Wang Y Y , Wong M S , Chia W J *et al* 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 3341
- [19] Lao J J , Hu X P , Yu X J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2259 (in Chinese) [劳技军、胡晓萍、虞晓江等 2003 物理学报 **52** 2259]
- [20] Li G Y , Lao J J , Tian J W *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 92
- [21] Yashar P , Chu X , Barnett S A *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 987
- [22] Larsson M , Hollman P , Hedengvist P *et al* 1996 *Surf. Coat. Technol.* **86—87** 351
- [23] Nordin M , Ericson F 2001 *Thin Solid Films* **385** 174
- [24] Zhang Z Y , Lagally M G 1997 *Science* **276** 377
- [25] Koehler J S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 547
- [26] Kato M , Mori T , Schwartz L H 1980 *Acta Metall.* **28** 285
- [27] Andson P M , Li C 1995 *Nanostructure Mate.* **5** 349

Study on the growth and superhardness of TiN/SiO₂ nanomultilayers^{*}

Wei Lun Mei Fang-Hua Shao Nan Li Ge-Yang Li Jian-Guo

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

(Received 2 July 2004; revised manuscript received 31 August 2004)

Abstract

Superhard and oxide-composed multilayers are promising coatings for tools working under extreme conditions. In this paper, TiN/SiO₂ nanomultilayers with various individual SiO₂ and TiN layer thicknesses have been prepared by multi-targets magnetron sputtering method. The growth structure and mechanical properties of the films have been studied by x-ray diffraction, energy dispersive x-ray spectrometry, high-resolution transmission electron microscope and nanoindenter. It reveals that although SiO₂ and TiN monolithic films form amorphous and nanocrystalline structures, respectively, the TiN/SiO₂ multilayers exhibit coherent epitaxial growth due to the mutual growth-promoting effect. At small SiO₂ layer thickness ($< \sim 1$ nm) the multilayers exhibit (111) preferred orientation and show abnormal enhancement of hardness and elastic modulus with maximum values of 44.5 and 473 GPa respectively. At larger layer thickness ($> \sim 1$ nm) SiO₂ layers transform into amorphous structure and block the coherent growth of multilayers, and then the hardness and elastic modulus of the multilayers decrease gradually with increasing SiO₂ layer thickness. On the other hand, the changing of TiN layer thickness shows a relatively small effect on the growth structure and mechanical properties of the nanomultilayers.

Keywords: TiN/SiO₂ nanomultilayers, epitaxial growth, forced crystallization of amorphous, superhardness

PACC: 6860, 6855, 6460M

^{*} Project supported by the Nanoscience Foundation of Shanghai, China (Grant No. 0325nm084).