

# TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米多层膜的共格外延生长及超硬效应\*

孔明 魏 仑 董云杉 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)

(2005 年 5 月 10 日收到, 2005 年 7 月 24 日收到修改稿)

采用多靶磁控溅射法制备了一系列具有不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 调制层厚度的 TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米多层膜. 利用 X 射线能量色散谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜和微力学探针表征了多层膜的成分、微结构和力学性能. 研究表明, 在 TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米多层膜中, 单层膜时以非晶态存在的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层在厚度小于 1.5 nm 时因 TiN 晶体层的模板效应而晶化, 并与 TiN 层形成共格外延生长. 相应地, 多层膜产生硬度明显升高的超硬效应, 最高硬度可达 37.9 GPa. 进一步增加多层膜中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 调制层的层厚度, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层逐渐形成非晶结构并破坏了多层膜的共格外延生长, 使得多层膜的硬度逐步降低.

关键词: TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 薄膜为代表的硬质氮化物涂层的抗氧化温度仅为 400—800℃, 而高速切削和干式切削中刀具刃口温升高达 1000℃ 以上, 苛刻的工作状况将使氮化物薄膜因氧化而失效, 难以满足制造业高效、绿色切削技术发展的要求. 氧化物薄膜虽有优异的高温抗氧化性, 却因硬度不够高不能单独作为刀具涂层使用, 采用微米量级的氧化物, 如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜, 沉积于氮化物薄膜的表面或插入其中组成多层结构的涂层的设计已有许多专利<sup>[1, 2]</sup>, 但终因会降低涂层的硬度而未得到广泛应用.

1996 年, Sproul<sup>[3]</sup> 基于两种氮化物以纳米量级交替沉积而产生硬度异常升高的超硬效应, 提出了采用两种氧化物制备具有超硬效应的纳米多层膜的技术路线, 以达到使涂层同时具有高硬度和高抗氧化性的目的. 遗憾的是, 采用此方法制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub><sup>[4]</sup> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub><sup>[5]</sup> 纳米多层膜都没有获得硬度升高的超硬效应. 分析认为, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 多层膜中各层以非晶态存在, 未形成层间共格界面是其硬度不能提高的原因, 而 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 纳米多层膜虽然形成了共格外延生长结构, 但 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 之间的剪切

模量差不足, 也不能满足纳米多层膜的强化条件. 迄今为止, 尚未见到采用两种氧化物获得高硬度纳米多层膜的报道.

最近, 基于纳米多层膜交替沉积时晶体生长的模板效应, 我们提出了一条利用氮化物晶体层强迫氧化物层晶化, 从而获得高硬度的含氧化物纳米多层膜的技术路线, 并在 TiN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜中取得成功<sup>[6]</sup>. 研究发现, 单层膜时以非晶存在的 SiO<sub>2</sub> 在多层膜中层厚小于 1 nm 时因 TiN 晶体层的模板效应被强制晶化, 两调制层形成共格外延生长结构, 多层膜相应产生硬度高达 44.5 GPa 的超硬效应.

与 SiO<sub>2</sub> 相比, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的化学性质更稳定, 强度更高, 尤为重要, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 同样具有多种晶体结构类型, 有利于在与合适的氮化物模板层交替沉积时被强制晶化并与氮化物形成超硬效应所必需的共格外延生长结构. 制备出具有超硬效应的含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米多层膜不但具有引人瞩目的应用前景, 更是对制备高硬度含氧化物纳米多层膜技术路线的进一步确认和完善.

## 2. 实验过程

采用 SPC-350 多靶磁控溅射仪在室温下制备了

\* 上海市专利技术再创新基金(批准号 037252052)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

一系列 TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米多层膜以及相应的 TiN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单层膜样品。TiN 化合物靶(纯度 99.9%)和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化合物靶(纯度 99.99%)分别装在射频阴极上;金属 Ti 靶(纯度 99.99%)装在直流阴极上。抛光的不锈钢片和单晶硅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。真空室的背底真空优于  $4 \times 10^{-3}$  Pa, 溅射气体为 Ar 气(99.999%), 其分压为  $4.0 \times 10^{-1}$  Pa。沉积薄膜前先对靶材进行 15min 预溅射。为了提高膜基结合力, 在沉积多层膜前先在基底材料上沉积 Ti 和 TiN 过渡层, 其厚度均为 100 nm 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纳米多层膜中 TiN 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 调制层的厚度( $l_{TiN}$  和  $l_{Al_2O_3}$ )。本实验中所有多层膜样品 TiN 调制层的厚度均保持相同, 为 1.6 nm, 而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 调制层的厚度在 0.35—2.2 nm 的范围内改变。为了满足硬度测量的需要, 所有薄膜的总厚度控制为 2 μm 左右。

采用 D/max-Rc 型 X 射线衍射仪( Cu Kα 射线,  $\lambda = 0.154$ nm ), Philips CM200-FEG 高分辨透射电镜(HRTEM), LEO-1530VP 扫描电子显微电镜( SEM )和 EDAX DX-4 X 射线能量色散谱仪( EDS )对薄膜的微结构进行分析; 利用 Fischerscope H100VP 微力学探针测量了薄膜的硬度, 采用维氏压头, 对于每个样品均进行不少于 10 点的测量, 然后取平均值。

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 多层膜的微结构

EDS 分析结果表明, TiN 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单层膜的成分基本符合化学计量比, 所以相同条件下制备的多层

膜由符合化学计量比的 TiN 层和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层组成。图 1 为具有不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 调制层厚的 TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米多层膜的低角度 XRD 谱, 图中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚  $\geq 0.7$  nm 的多层膜产生了明显的成分调制结构衍射峰, 采用修正的 Bragg 公式<sup>[7]</sup>, 可以确定多层膜的成分调制周期  $\Delta$ 。考虑到各多层膜样品中的 TiN 层固定不变, 结合下面示出的 HRTEM 观察结果和多层膜 EDS 成分分析的 Ti:Al 比例, 可确定各样品中的 TiN 层厚均为 1.6 nm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的厚度为 0.35—2.2 nm。其中, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚为 0.35nm 和 0.55nm 的多层膜没有出现低角 XRD 峰, 因而, 由目前的结果不能确认薄膜是否形成了成分分层结构, 尚需进一步讨论, 但为表述方便, 仍以层厚的形式表示各薄膜试样, 标于图 1 中。

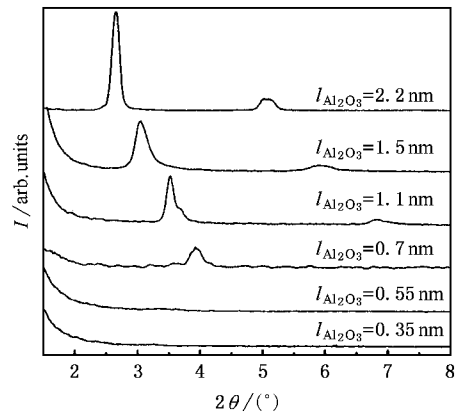


图 1 不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 调制层厚 TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多层膜的低角度 XRD 谱 I 代表强度

图 2(a)为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚为 0.7 nm 的多层膜截面的 HRTEM 明场像, 显示薄膜形成了纳米量级的成分调制结构, 各调制层厚度均匀, 界面清晰平整。从图 2(b)同一样品的高倍像可以清楚地观察到多层

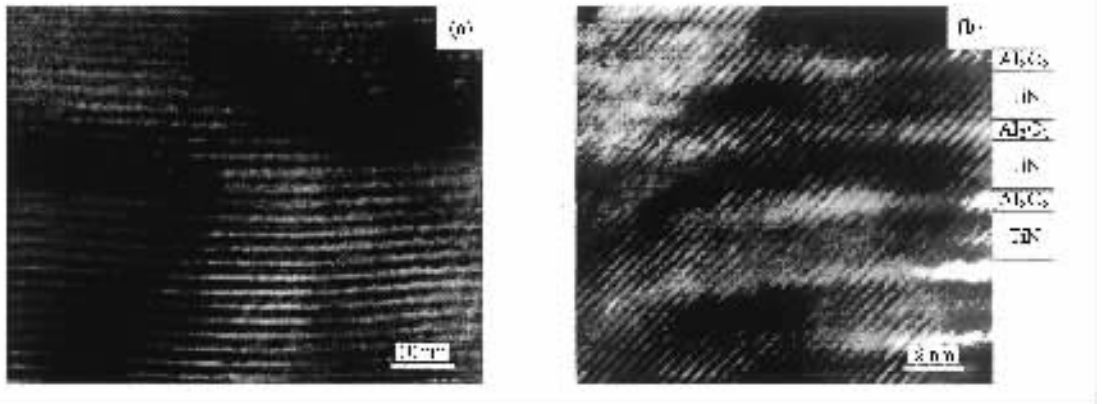


图 2 TiN(1.6 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.7 nm)多层膜横截面的 HRTEM 像 (a)低倍 (b)高倍

膜的晶格条纹连续穿过多个调制层,直观地表明多层膜中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  已经晶化并与 TiN 层形成共格外延生长结构. 同一样品断面的 SEM 像(图 3)表明共格外延的多层膜最终生长成为几乎贯穿整个膜厚的柱状晶,其柱状晶断面直径约为 100 nm.

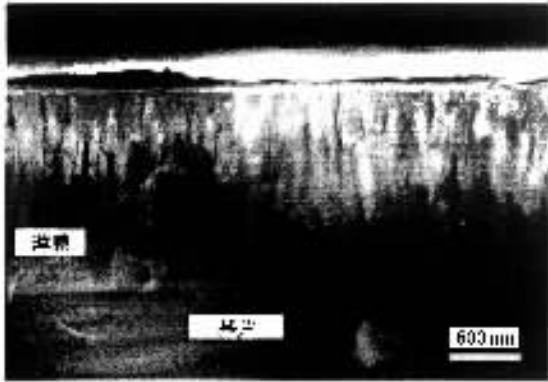


图 3 TiN (1.6 nm) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.7 nm) 纳米多层膜的断面 SEM 像

XRD 分析(图 4)表明, TiN 单层膜仅呈现宽化的 (111) 衍射峰, 且强度较低, 表明薄膜为 (111) 织构的纳米晶; 但是, 由这种纳米晶 TiN 和非晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以纳米量级交替沉积的纳米多层膜的 XRD 谱却产生了很大变化: 在 TiN 中插入厚度仅 0.35 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层后, 多层膜的 TiN (111) 峰就迅速增高, 并在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层厚为 0.55 nm 时达到最高值, 强度为 TiN 单层膜的 20 倍. 进一步提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的层厚, 多层膜衍射峰强度逐步降低, 至  $l_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2.2$  nm 时, 多层膜的 TiN (111) 峰形成非晶结构的衍射峰. 以上 XRD 分析结果表明, 多层膜中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层在厚度小于 1.5 nm 时不但可以被强制晶化, 并且, 晶化的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 TiN 的共格外延生长还可以提高 TiN 层的晶体完整性, 致使多层膜形成晶体完整性很好的 TiN (111) 择优取向柱状晶. 但是, 随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层厚增加至 2.2 nm, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成了非晶态, 破坏了与 TiN 的共格外延生长, 多层膜形成了非晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和非晶 TiN 交替生长的结构.

### 3.2. 多层膜生长结构的讨论

从以上微结构分析发现, TiN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米多层膜生长结构的特征主要在于, 纳米晶 TiN 和非晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以纳米层厚交替沉积时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层不仅形成晶态, 而且与 TiN 形成了共格外延生长结构, 多层膜形成了强烈的 TiN (111) 择优取向柱状晶.

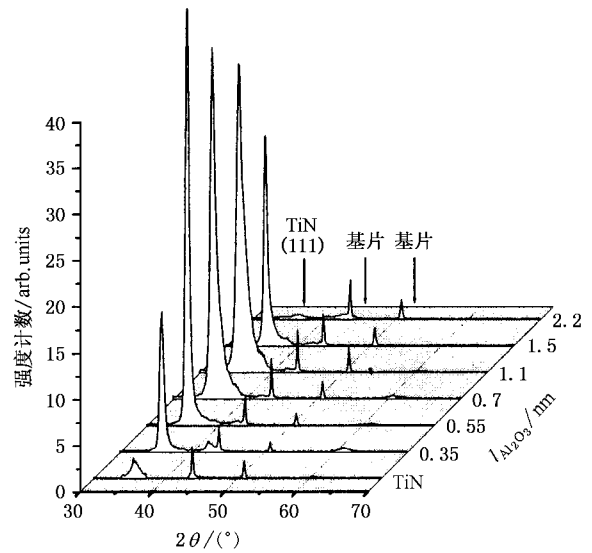


图 4 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层厚的 TiN /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多层膜及 TiN 单层膜 XRD 谱

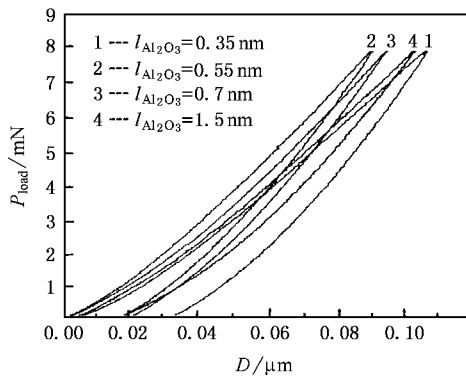
$\text{Al}_2\text{O}_3$  层的晶化要归因于薄膜初期生长中的“模板”效应. 以往的研究<sup>[8-11]</sup>表明, 气相沉积过程中, 基体表面的晶体结构对沉积粒子的形核和初期生长有重要的影响, 为了降低体系能量, 新沉积层常以与基体表面相同的晶体结构生长. 而这种初期沉积的结构对于沉积材料而言可能是一种亚稳结构, 甚至是该材料在自然界中不存在的结构, 为其赝晶结构. 例如, 在 TiN / AlN 纳米多层膜<sup>[9]</sup>中, AlN 会以与 TiN 相同的立方结构生长 (c-AlN), 而稳定相为六方结构的 AlN 室温下需 23 GPa 以上的高压才能实现向立方结构的转变<sup>[12]</sup>, 即使在 1800 K 的高温下, 这一转变也需要 14—16 GPa 的高压<sup>[13]</sup>. 又例如, 当很薄的 Cu 在 Ag (001) 面上外延生长时, Cu 薄膜具有体心立方结构, 它们形成 (001)  $1\bar{1}0$  <sub>bcc-Cu</sub> // (001) 010 <sub>fcc-Ag</sub> 的共格关系. Cu 的 bcc 结构只在外延薄膜中发现过, 自然界中没有 Cu 的 bcc 结构的证据<sup>[10]</sup>.

根据多层膜的 XRD 分析(图 4), 在  $l_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.5$  nm 的多层膜中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的厚度已与 TiN 层 (1.6 nm) 相当, 而多层膜的 XRD 谱中除 TiN (111) 衍射峰外, 并没有发现其他的衍射峰, 由此可以认为多层膜中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 TiN 晶体层的模板作用下, 可能形成了与 TiN 结构相同的赝晶结构.

除了模板效应外, TiN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  多层膜的生长中还存在着一种晶体生长的互促效应. 即  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层晶化后还可以反过来促进 TiN 晶体生长的完整性. 体现为多层膜中 TiN 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  共格生长所形成的择优取

向的柱状晶的晶体完整性远远高于 TiN 单层膜本身所形成的纳米晶. 对于这种纳米多层膜的晶体生长互促效应, 在 TiN/SiC<sup>[14]</sup>和 TiN/SiO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>纳米多层膜的生长结构中也发现, 分析认为在两种不同材料互为基底交替沉积形成纳米多层膜时, 沉积粒子在异质生长面上移动性的提高是产生晶体生长互促效应的主要原因.

由于晶体生长互促效应的存在, 图 4 的 XRD 谱中, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚为 0.55 nm 的多层膜与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚更大的多层膜 ( $l_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.7\text{--}1.5\text{ nm}$ ) 具有同样的特征, 都呈现强烈的 TiN (111) 择优取向生长, 因而尽管低角 XRD 分析未在  $l_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.55\text{ nm}$  的多层膜中测量出衍射峰, 我们仍可以确定: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚为 0.55 nm 的多层膜也形成了成分周期变化的分层结构, 而



$l_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.35\text{ nm}$  的样品, 却因 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层未形成完整的分层结构, 不能呈现明显的晶体生长互促效应.

### 3.3. 多层膜的力学性能

各实验薄膜的硬度测量均采用 8 mN 的压入载荷. 图 5(a) 示出了部分样品的加卸载曲线, 由这些曲线的加载段可以按通常的硬度计算公式得到不同压入载荷下薄膜受载硬度  $H_U$  (即不考虑弹性回复的硬度, 亦称广义硬度<sup>[15]</sup>) 的变化曲线, 示于图 5(b). 该图中, 各曲线都显示了一个高硬度的平台区, 表明本文采用 8 mN 的压入载荷测量得到的硬度值是可靠的, 压头前端的变形区尚未扩展到低硬度的不锈钢基体中. 由加卸载曲线, 根据 Oliver-Pharr<sup>[15]</sup> 公式, 可以计算出薄膜的卸载 (或维氏) 硬度  $H_V$ .

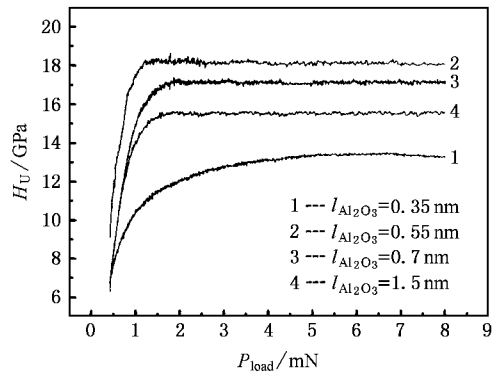


图 5 (a) 部分多层膜样品的加卸载曲线,  $D$  为压入深度 (b) 受载硬度  $H_U$  随压入载荷  $P_{\text{load}}$  变化的关系

图 6 示出了 TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米多层膜的硬度随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 调制层厚度的变化, 同时示出了 TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单层膜的硬度以及按混合法则 (ROM) 计算的维氏硬度值  $H_V$ . 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚为 0.35 nm 时, 多层膜的硬度比 TiN 单层膜略有提高; 增加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 调制层厚到 0.55 nm, 多层膜的硬度达到最大值 37.9 GPa; 进一步增加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的厚度, 多层膜的硬度缓慢下降, 并逐渐趋于 ROM 值. 对比图 4 不难发现, TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米多层膜的硬度变化与其结晶状态有很好的对应关系, 即共格外延生长的择优取向多层膜具有高硬度.

### 3.4. 多层膜超硬效应的讨论

尽管 Koehler<sup>[16]</sup> 提出在对两种不同模量的材料组成超硬纳米多层材料时的理论的推导中采用共格界面的假设, 但他认为只要纳米多层膜的两组成层满足具有模量差和纳米量级的厚度等必要条件, 由

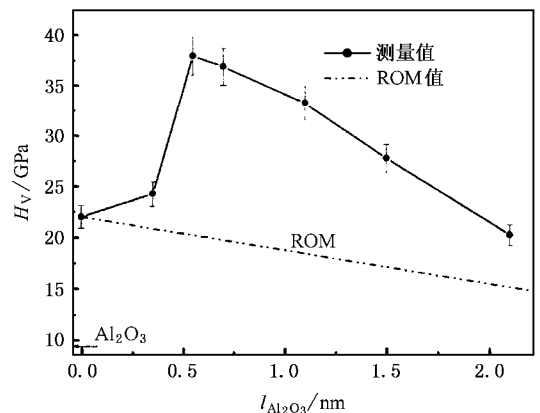


图 6 纳米多层膜的硬度随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚变化的关系

两种非晶材料组成的纳米多层膜也应该具有超硬效应. 但实际上, 迄今尚未见到由两层甚至其中一层为非晶层的纳米多层膜产生硬度明显升高的报道.

目前基于位错受阻于界面的多层膜强化理论,如交变应力场理论<sup>[17]</sup>和 Hall-Petch 理论<sup>[18]</sup>等,以及业已报道的具有超硬效应的纳米多层膜,除了要求多层膜的组成物存在较大模量差;两调制层均应足够薄以阻止位错在一个层内运动与增殖等必要条件外,两调制层均为晶体态并形成共格界面也是多层膜产生超硬效应的必要条件。

在 TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米多层膜中,标称厚度为 0.35 nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层并未真正在薄膜中形成完整的分层结构,因而薄膜未能得到明显强化;而层厚为 0.55—1.5 nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层不但已经晶化,并且还和 TiN 形成了晶体完整性良好的共格外延生长的结构,多层膜满足产生超硬效应的各项条件,呈现出硬度远远高于 ROM 值的超硬效应。随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚度的增加,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的非晶化倾向使其晶体的完整性变差,多层膜的共格结构受到部分破坏,其超硬效应也相应降低。当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚超过 1.5 nm 时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层逐渐

长成了非晶结构,完全破坏多层膜的共格界面,加之低硬度的非晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加,薄膜的力学性能随之降低。

## 4. 结 论

采用氮化物晶体层强制氧化物晶化的技术路线,制备了具有超硬效应的 TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米多层膜。由于受到 TiN 晶体层(111)生长面的模板作用,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 调制层在厚度为 0.55—1.5 nm 范围内晶化并与 TiN 层形成了共格外延生长,多层膜产生了硬度显著升高的超硬效应,最高硬度可达 37.9 GPa。随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚度的增加,多层膜的晶体完整性逐渐变差,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层厚大于 1.5 nm 后转变为非晶态,破坏了多层膜的共格外延生长,形成非晶 TiN 和非晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 交替的调制结构,多层膜的硬度明显降低并趋向混合法则值。

- [ 1 ] Hitachi Metals Ltd. 1999.3.23 ( HITK ) Hitachi Tool KK ( HITA-Non-standard ) IPC : B23B-027/14. JP11077407-A ( In : Japan )
- [ 2 ] Lenander A , Ljungberg B , Ijungberg B 1996.1.24 IPC : C23C-016/40. EP0693574-A1 ( In : Europe )
- [ 3 ] Sproul W D 1996 *Science* **273** 889
- [ 4 ] Sproul W D 1996 *Surf. Coat. Technol.* **86-87** 170
- [ 5 ] Yashar P , Barnett S A , Hultman L , Sproul W D 1999 *J. Mater. Res.* **14** 3614
- [ 6 ] Wei L , Mei F H , Shao N , Li G Y , Li J G 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 1742 ( in Chinese ) [ 魏 仑、梅芳华、邵 楠、李戈扬、李建国 2005 物理学报 **54** 1742 ]
- [ 7 ] Kim C , Qadri S B , Scanlon M R , Cammarata R C 1994 *Thin Solid Films* **240** 52
- [ 8 ] Wu D W , Fu D J , Mao X W , Ye M S , Peng Y G , Fan X J 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 904 ( in Chinese ) [ 吴大维、付德君、毛先唯、叶明生、彭友贵、范湘军 1999 物理学报 **48** 904 ]
- [ 9 ] Lao J J , Hu X P , Yu X J , Li G Y , Gu M Y 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 155 ( in Chinese ) [ 劳技军、胡晓萍、虞晓江、李戈扬、顾

明元 2003 物理学报 **52** 155 ]

- [ 10 ] Feng D , Shi C X , Liu Z G 2002 *Introduction to Materials Science* ( Beijing : Chemical Industry Press ) p588 ( in Chinese ) [ 冯 端、师昌绪、刘治国 2002 材料科学导论 ( 北京 : 化学工业出版社 ) p588 ]
- [ 11 ] Kim I W , Quan Li , Marks L D , Barnett S A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 892
- [ 12 ] Veno M , Onodera A , Shimomura O , Takemura K 1992 *Phys. Rev. B* **45** 10123
- [ 13 ] Ravindra P , Amin S , Max S , Taffe J E 1993 *J. Mater. Res.* **8** 1992
- [ 14 ] Lao J J , Kong M , Zhang H J , Li G Y 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 1961 ( in chinese ) [ 劳技军、孔 明、张慧娟、李戈扬 2004 物理学报 **53** 1961 ]
- [ 15 ] Oliver W C , Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [ 16 ] Koehler J S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 547
- [ 17 ] Andson P M , Li C 1995 *Nanostruct. Mater.* **5** 349
- [ 18 ] Kato M , Mori T , Schwartz L H 1980 *Acta. Metall.* **28** 285

# Epitaxial growth and superhardness effect in TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomultilayers<sup>\*</sup>

Kong Ming   Wei Lun   Dong Yun-Shan   Li Ge-Yang<sup>†</sup>

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

( Received 10 May 2005 ; revised manuscript received 24 July 2005 )

## Abstract

TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomultilayers with various Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer thicknesses were prepared by multi-target magnetron sputtering. The chemical composition , microstructure and mechanical properties of these multilayers were characterized by energy dispersive X-ray spectrometry , X-ray diffraction , high-resolution transmission electron microscopy and nanoindentation. The result reveals that under the sputtering conditions , normally amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is forced to crystallize at very small layer thicknesses ( < 1.5 nm ) , and grows coherently and epitaxially over TiN layers. Correspondingly , the hardness of the multilayers increases significantly and reaches a maximum value of 37.9 GPa. Further increasing in layer thickness , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers form an amorphous structure and block the coherent growth of the multilayers , and thus the hardness decreases gradually.

**Keywords :** TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomultilayers , epitaxial growth , template-induced crystallization , superhardness effect

**PACC :** 6860 , 6855 , 6460M

<sup>\*</sup> Supported by the Science and Technology Foundation of Shanghai Through the Research Program , China( Grant No.037252052 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : gyli@sjtu.edu.cn