

Si₃N₄ 的晶体化和 ZrN/Si₃N₄ 纳米多层膜的超硬效应*

赵文济 董云杉 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)

(2006 年 4 月 10 日收到 2006 年 6 月 6 日收到修改稿)

研究了 Si₃N₄ 层在 ZrN/Si₃N₄ 纳米多层膜中的晶化现象及其对多层膜微结构与力学性能的影响. 一系列不同 Si₃N₄ 层厚度的 ZrN/Si₃N₄ 纳米多层膜通过反应磁控溅射法制备. 利用 X 射线衍射仪、高分辨透射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, 由于受到 ZrN 调制层晶体结构的模板作用, 溅射条件下以非晶态存在的 Si₃N₄ 层在其厚度小于 0.9 nm 时被强制晶化为 NaCl 结构的质晶体. ZrN/Si₃N₄ 纳米多层膜形成共格外延生长的柱状晶, 并相应地产生硬度升高的超硬效应. Si₃N₄ 随层厚的进一步增加又转变为非晶态, 多层膜的共格生长结构因而受到破坏, 其硬度也随之降低.

关键词: ZrN/Si₃N₄ 纳米多层膜, 外延生长, 质晶体, 超硬效应

PACC: 6860, 6855, 6460M

1. 引言

以 TiN 为代表的过渡金属氮化物硬质薄膜作为表面切削刀具涂层材料取得了巨大的成功, 有效地提高了刀具的切削效率和使用寿命. 随着高速切削和干式切削等绿色、高效加工技术的发展, 不但要求刀具涂层具有更高的硬度, 还希望进一步提高其抗氧化温度, 以满足刀具刃口高达 1000 °C 的苛刻工况. 自 1987 年 Helmersson 等^[1]报道在 TiN/VN 纳米多层膜中获得高达 50 GPa 的硬度以后, 这种过渡族金属氮化物以纳米量级交替沉积所得薄膜的超硬效应得到广泛研究, 而由不同结构与性质材料组合而形成的纳米多层薄膜的可剪裁性更为研究与开发具有优异性能的硬质薄膜材料提供了新的途径与空间^[2].

Si₃N₄ 具有良好的高温稳定性和低摩擦系数, 并且在高温下会因表面形成致密的 SiO₂ 而具有优异的抗氧化能力. 作为一种重要的组分, Si₃N₄ 与过渡金属氮化物组成的硬质薄膜得到广泛的研究. 其中, 由 TiN 和 Si₃N₄ 组成的纳米多层膜获得了 35—45 GPa 的高硬度和高达 1000 °C 的高温稳定性^[3-5]. 而 TiN/Si₃N₄ 纳米晶复合膜不但具有超过 50 GPa 的硬

度^[6], 并获得了高达 1000 °C 的抗氧化温度^[7], 均远高于 TiN 约 22 GPa 的硬度和 600 °C 的氧化温度. 但是, 也有文献报道, 由 Si₃N₄ 与其他过渡金属氮化物组成的多层膜, 如 Cr₂N/Si₃N₄^[8], HfN/Si₃N₄^[9] 和 NbN/Si₃N₄^[10] 却未发现硬度的明显提高.

对以上文献的研究发现, 获得高硬度的 TiN/Si₃N₄ 材料体系中, Si₃N₄ 层的厚度均有小于 1 nm 的特征^[3-7, 11], 为此, 本文选择 ZrN/Si₃N₄ 纳米多层膜体系研究了非晶态的 Si₃N₄ 的晶化现象以及对多层膜生长结构和力学性能的影响.

2. 实 验

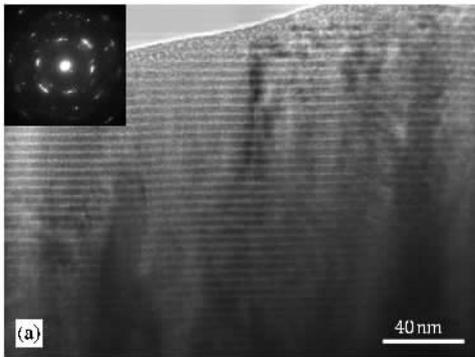
一系列具有不同 Si₃N₄ 层厚的 ZrN/Si₃N₄ 纳米多层膜以及 ZrN/Si₃N₄ 单层膜采用 ANELVA SPC-350 多靶磁控溅射仪制备. Zr 靶(纯度为 99.9%)和 Si 靶(纯度为 99.9999%)分别由两个独立的射频阴极控制. 抛光的不锈钢基片在丙酮和无水酒精液中经超声波清洗后装入真空室内可转动的基片架上, 基片到靶的距离为 5 cm. 背底真空优于 4 × 10⁻⁴ Pa, 高纯 Ar(纯度为 99.999%)和 N₂(纯度为 99.999%)的混合气体充入真空室中, 其分压分别控制为 3 × 10⁻¹

* 国家自然科学基金(批准号 50571062)资助的课题.

† 通讯作者, E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

Pa 和 2×10^{-2} Pa. 制备多层膜前先在基片上沉积一层厚约 150 nm 的 ZrN 过渡层. 制备多层膜时, 基片架交替停留在 Zr 靶和 Si 靶前接受反应溅射形成的 ZrN 和 Si_3N_4 以形成具有成分调制结构的纳米多层膜, 并通过各靶的溅射功率及基片在靶前停留的时间控制多层膜中 ZrN 层和 Si_3N_4 层的厚度. 本实验中, 多层膜样品每个调制周期中 ZrN 层的厚度 (l_{ZrN}) 固定为 3.2 nm, Si_3N_4 层厚度 ($l_{\text{Si}_3\text{N}_4}$) 变化范围为 0.3—1.4 nm, 所有实验薄膜的总厚度均为 2 μm . 薄膜沉积过程中, 基片不加热亦不施加偏压.

多层膜的微结构的分析采用 Rigaku D/MAX 2550 VB/PC 型旋转靶 X 射线衍射仪 (XRD), Philips CM200-FEG 高分辨电子显微镜 (HRTEM) 和 Philips Sirion200 场发射扫描电子显微镜 (SEM); 利用 Fischerscope H100 VP 微力学探针测量了薄膜的硬度, 采用维氏压头.



3. 实验结果与讨论

3.1. 多层膜的微结构

图 1(a) ZrN(3.2 nm)/ Si_3N_4 (0.6 nm) 多层膜的 HRTEM 低倍像显示多层膜形成了良好成分周期变化的调制结构, 多层膜的调制层平直, 界面清晰, 其中浅色衬度条纹对应于 Si_3N_4 层, 深色条纹为 ZrN 层. 图中可以观察到贯穿数十个调制周期的柱状晶. 这种柱状晶是由 ZrN 和 Si_3N_4 交替生长形成的. 图中左上角的选区电子衍射花样表明多层膜为 NaCl 结构的多晶体, 且晶粒粗大. 由图 1(b) 的高倍像可见多层膜中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, 表明 Si_3N_4 层为晶体态, 并与 ZrN 层形成共格外延生长结构.

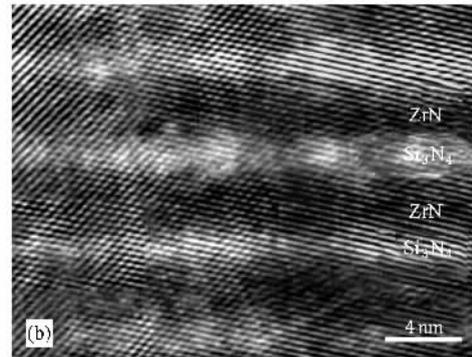


图 1 ZrN(3.2 nm)/ Si_3N_4 (0.6 nm) 多层膜的低倍 (a) 和高倍 (b) 截面 HRTEM 像 ((a) 中插图为选区电子衍射花样)

由图 2 的低角度 XRD 谱可见, 各不同 Si_3N_4 调制层厚的多层膜都呈现明显的两级甚至三级衍射峰, 表明多层膜均形成了成分周期变化的调制结构, 且界面清晰. 采用修正的 Bragg 公式^[12]可以计算出各多层膜的调制周期 Δ , 由于本研究中各多层膜样品每个调制周期内 ZrN 调制层的厚度相同, 均为 3.2 nm, 结合前面的 HRTEM 观察结果, 可以确定各多层膜中 Si_3N_4 调制层的厚度, 标于图 2 中.

XRD 分析表明, 本文沉积条件下所得的 Si_3N_4 单层膜以非晶态形式存在 (未示出). 由图 3 的 XRD 谱可见, ZrN 单层膜呈现出强度不高的 NaCl 结构 (111) 和 (200) 衍射峰. 插入 Si_3N_4 调制层后, 所形成多层膜的 (200) 衍射峰强度迅速增加, 其强度可高达 ZrN 单层膜相应衍射峰强度的十余倍, 并在其两侧出现因周期性层状结构而形成的卫星峰, 与此同时,

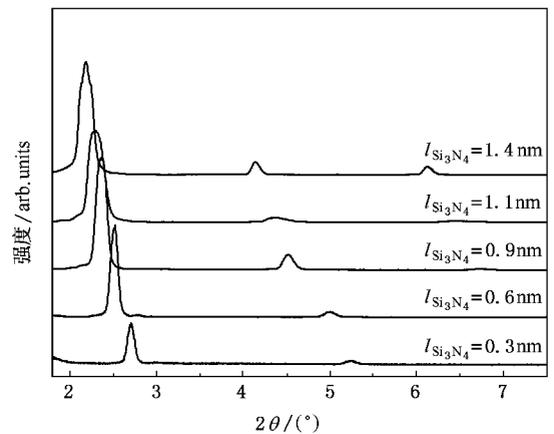


图 2 不同 Si_3N_4 层厚多层膜的低角度 XRD 谱

多层膜中的 ZrN (111) 衍射峰受到抑制. 这一现象表明多层膜中的 Si_3N_4 层产生了晶化并与 ZrN 层形成

以(200)取向的共格外延生长. 由于在所有多层膜 XRD 谱中均没有观察到任何 Si_3N_4 的衍射峰, 结合 HRTEM 观察结果可以认为 Si_3N_4 层形成了与 ZrN 层相同的 NaCl 结构的孪晶体. 进一步增加 Si_3N_4 层厚度到 1.1 nm 后, 多层膜的(200)衍射峰强度逐步减弱并宽化, 说明 Si_3N_4 层随厚度的增加逐步形成非晶态, 阻断了多层膜的共格外延生长, 此时多层膜呈现纳米晶 ZrN 与非晶 Si_3N_4 交替生长的调制结构.

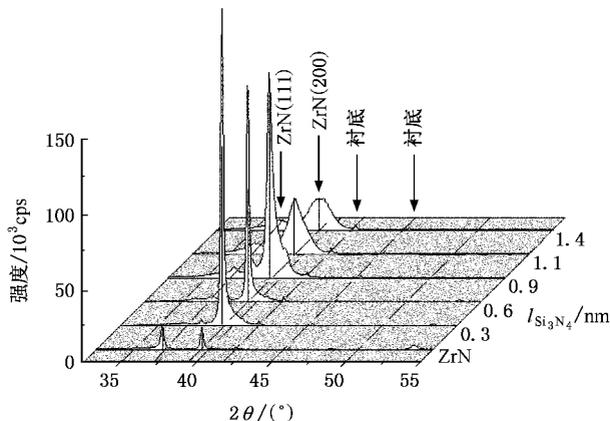


图3 ZrN 单层膜以及不同 Si_3N_4 层厚多层膜的 XRD 谱

图4的 SEM 照片显示了 $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 多层膜的断面形貌: 在 ZrN 中插入厚度为 0.6 nm 的 Si_3N_4 层后, 多层膜呈现柱状晶生长的结构特征(图4(a)), 这种异质外延生长的柱状晶尽管在结构上保持着连续性, 但其化学成分却呈现周期性变化的特征, 可以称之为超晶格柱状晶. 进一步增加 Si_3N_4 层的厚度, 由于 Si_3N_4 层的非晶化, 多层膜的共格外延生长结构受到破坏, 其断面形貌也呈现平滑的非晶断面特征(图4(b)).

以上 $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米多层膜中的非晶化现象

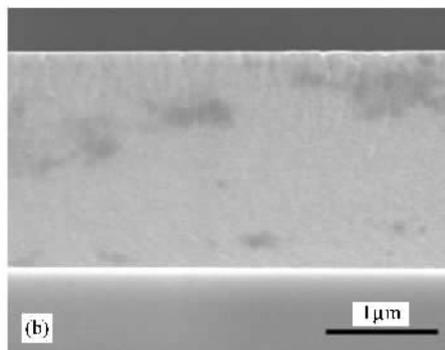
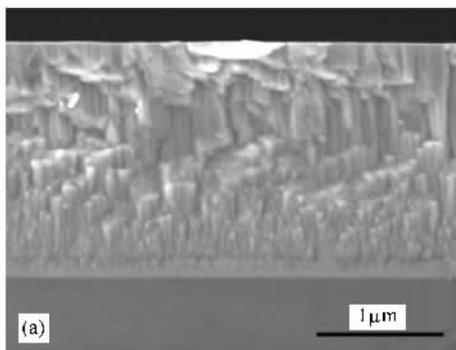


图4 多层膜中 Si_3N_4 层厚为 0.6 nm(a)及 1.4 nm(b)的截面断口的 SEM 像

在 $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[3], TiN/CN_x ^[13], TiN/SiC ^[14]和 TiN/SiO_2 ^[15]等纳米多层膜体系中有报道. 为了降低体系的能量, 原为非晶态的 Si_3N_4 , SiC 或 SiO_2 层均在厚度小于约 1 nm 时因受到 TiN 晶体结构的作用被强制晶化, 并与 TiN 形成具有较低界面能的共格外延生长结构. 一个有趣的现象是 ZrN 与 TiN 同为 NaCl 结构, 仅存在晶格常数的差异 ($a_{\text{ZrN}} = 0.456 \text{ nm}$, $a_{\text{TiN}} = 0.426 \text{ nm}$), Si_3N_4 层被晶化后, $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米多层膜呈现(111)择优取向的柱状晶^[3], 而 $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米多层膜的柱状晶则以(200)取向生长. 尽管产生这一现象的原因尚不清楚, 但至少有一点可以确定, Si_3N_4 确实是被晶化成了 NaCl 结构的孪晶体, 因而它既可以与 NaCl 结构的 TiN 形成(111)共格界面, 亦可以与 ZrN 的(200)面形成共格生长.

另外, 由图1的 HRTEM 照片和图3的 XRD 谱还可发现, Si_3N_4 层晶化后, 多层膜形成了强烈(200)择优取向的柱状晶, 多层膜的晶体完整性显著高于 ZrN 单层膜, 体现了纳米多层膜晶体生长的“互促效应”^[14]. 这种晶体生长的互促效应与两种材料沉积粒子(原子或分子)在异质材料表面上移动性的提高有很大关系.

3.2. 多层膜的力学性能

为了准确测量 $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 多层膜的硬度, 实验中采用一种基于微力学探针的两步压入法^[16]. 第一步压入试验时采用足够大的压入载荷(50 mN), 通过膜/基复合体的加载曲线转换后得到受载硬度 HU (亦称广义硬度 Universal Hardness^[17])随压入载荷的变化曲线, 如图5所示. 由于薄膜的硬度远高于不锈钢基材, 图中膜/基复合体在约 4 mN 后的一定压入载荷范围内形成一个高硬度平台区, 若从平台区

范围内选择最大压入载荷进行第二步压入试验,所测得的薄膜硬度不会受到基底变形的影响而降低,故选择 15 mN 对复合膜进行小载荷压入试验,通过所得的加卸载曲线可以由 Oliver-Pharr 公式^[18]计算出薄膜的卸载硬度 HV. 由图 6 多层膜硬度随 Si_3N_4 层厚度变化的曲线可见, ZrN 单层膜的硬度为 23.8 GPa, Si_3N_4 单层膜的硬度为 18 GPa. 在 ZrN 中插入 0.3 nm 的 Si_3N_4 调制层后,所形成多层膜的硬度随即得到提高,并在 Si_3N_4 层厚为 0.6 nm 时达到最大值 33.0 GPa. 而后随着 Si_3N_4 层厚的进一步增加,多层膜的硬度迅速下降,并在 Si_3N_4 层厚大于 1.4 nm 时不但低于 ZrN 单层膜的硬度,甚至低于 Si_3N_4 单层膜的硬度. 这一现象可能与此时多层膜形成的纳米晶/非晶结构相关. 结合微结构分析可以发现,多层膜的硬度升高与其 Si_3N_4 层的晶化有很好的对应关系.

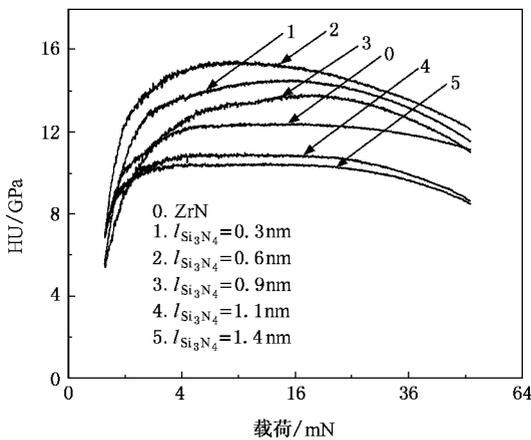


图 5 ZrN 单层膜和不同 Si_3N_4 层厚多层膜受载硬度与载荷的关系

对于纳米多层膜的超硬效应,现有的两调制层材料模量差异理论^[19]、调制层晶格常数差异而产生的交变应力场理论^[20]和经典的 Hall-Petch 理论^[21]等都是基于位错运动在界面受阻而展开的,其差异仅在于对最高硬度的理论预测上. 因而,这些理论都强调具有超硬效应的纳米多层膜应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剪切模量差,以造成两层间位错线能量的不同; 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,两调制层应形成具有明锐成分变化的共格界面. 这样,位错在穿过调制界面时将受到巨大的阻力,导致多层膜的硬度得以显著提高.

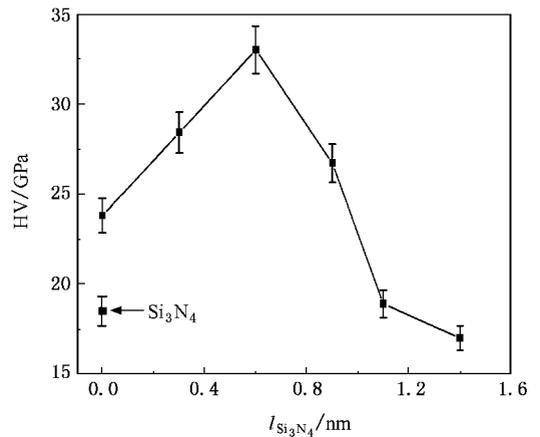


图 6 多层膜的硬度随 Si_3N_4 层厚度变化的关系

尽管 Koehler^[19]基于共格界面结构的假设提出了纳米层状材料的强化理论后,又进一步认为纳米层状材料的强化主要与两层的模量差有关,因而即使由非晶材料组成的纳米层状材料,只要存在足够大的剪切模量之差,也可以产生硬度升高的超硬效应. 然而,事实上,迄今所报道的具有超硬效应的纳米多层膜,两层间形成共格界面结构都是它们共有的微结构特征.

本文的研究结果表明,在 Si_3N_4 层厚小于约 1 nm 的多层膜中,晶化的 Si_3N_4 层与 ZrN 形成共格外延生长结构,多层膜满足以上强化理论对其性质和微结构的要求,因而获得高硬度. 而当 Si_3N_4 层厚略有增加而形成非晶态后,多层膜的共格外延生长结构遭到破坏,其硬度也相应降低. 文献 [3, 4] 所报道的 TiN/ Si_3N_4 纳米多层膜在 Si_3N_4 层厚小于约 1 nm (0.5—0.7 nm) 时产生了硬度的提高,其 Si_3N_4 层具有被晶化的结构特征. 而对于已报道的没有得到硬度明显提高的纳米多层膜体系如 $\text{Cr}_2\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[8], $\text{HfN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[9], $\text{NbN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[10] 等的研究发现,它们的 Si_3N_4 层厚度均大于 1 nm,且呈现非晶态. 结合本文的研究结果可以预见,只要减小 Si_3N_4 层的厚度到约 1 nm 以下,并使其产生晶化,这些过渡金属氮化物与 Si_3N_4 组成的纳米多层膜都有望产生硬度升高的超硬效应.

4. 结 论

反应磁控溅射所得的 ZrN/ Si_3N_4 纳米多层膜中,在 ZrN 的模板作用下, Si_3N_4 层在其厚度小于 0.9 nm

的范围内晶化,并以孪晶形式与 ZrN 层共格外延生长,纳米多层膜形成了强烈(200)择优取向的柱状晶体.与之相应的是,多层膜的硬度明显提高,最高硬

度达到 33.0 GPa. 随着自身厚度的进一步增加, Si_3N_4 层逐渐转变为非晶结构,纳米多层膜的共格外延生长受到破坏,其硬度亦随之急剧降低.

- [1] Helmersson U , Todorova S , Barnett S A , Sundgren J E , Markert L C , Greene J E 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 481
- [2] Sproul W D 1996 *Science* **273** 889
- [3] Soderberg H , Oden , M , Molina-Aldereguia J M , Hultman L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 114327
- [4] Chen Y H , Lee K W , Chiou W A , Chung Y W , Keer L M 2001 *Surf. & Coat. Technol.* **146-147** 209
- [5] Chen Y H , Guruz M , Chung Y W , Keer L M 2002 *Surf. & Coat. Technol.* **154** 162
- [6] Veprek S , Niederhofer A , Moto K , Bolom T , Mannling H D , Nesladek P , Dollinger G , Bergmaier A 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133-134** 152
- [7] Veprek S , Maritza G J , Heijman V , Karvankova P , Prochazka J 2005 *Thin Solid Films* **476** 1
- [8] Xu J H , Hattori K , Seino Y , Kojima I 2002 *Thin Solid Films* **414** 239
- [9] Jeong J J , Hwang S K , Lee C M 2002 *Mater. Chem. & Phys.* **77** 27
- [10] Jeong J J , Lee C M 2003 *Appl. Surf. Sci.* **214** 11
- [11] Zhang C H , Luo J B , Li W Z , Chen D R 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 182 (in Chinese) [张晨辉、雒建斌、李文治、陈大融 2004 物理学报 **53** 182]
- [12] Kim C , Qadri S B , Scanlon M R , Cammarata R C 1994 *Thin Solid Films* **240** 52
- [13] 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、毛先维、叶明生、彭友贵、范湘军 1999 物理学报 **48** 904]
- [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、张惠娟、李戈扬 2004 物理学报 **53** 1961]
- [15] 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]
- [16] Tian J W , Han Z H , Lai Q X , Yu X J , Li G Y 2003 *Chinese Journal of Mechanical Engineering* **39** 71 (in Chinese) [田家万、韩增虎、赖倩茜、虞晓江、李戈扬 2003 机械工程学报 **39** 71]
- [17] Germany Normal. DIN 50359-1 : 1997-10. Universal härteprüfung [S]
- [18] Oliver W C , Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [19] Koehler J S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 547
- [20] Kato M , Mori T , Schwartz L H 1980 *Acta Metall.* **28** 285
- [21] Anderson P M , Li C 1995 *Nanostructure Mater.* **5** 349

Crystallization of Si_3N_4 and superhardness effect of $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ nano-multilayers^{*}

Zhao Wen-Ji Dong Yun-Shan Yue Jian-Ling Li Ge-Yang[†]

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

(Received 10 April 2006; revised manuscript received 6 June 2006)

Abstract

The crystallization behavior of Si_3N_4 modulation layers in the multilayers and its influences on the microstructure and mechanical properties of $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ multilayers were studied. $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ multilayers with different Si_3N_4 thickness were synthesized by reactive magnetic sputtering. The microstructure of the multilayers was characterized with X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy, and a nanoindenter was introduced to measure their mechanical properties. The results show that when the thickness is less than 0.9 nm, Si_3N_4 , normally amorphous in the deposited state, could form a NaCl-type pseudocrystal structure due to the template effect of ZrN crystal layer. Crystallized Si_3N_4 layers and ZrN template layers grow epitaxially into columnar crystals. Correspondingly, the hardness of the films was enhanced, showing a superhardness effect. Further increasing Si_3N_4 layer thickness, the coherent interfaces of the multilayers were damaged and Si_3N_4 layers become amorphous, accompanied by the decline in the hardness of the films.

Keywords: $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ multilayer, epitaxial growth, pseudocrystal, superhardness effect

PACC: 6860, 6855, 6460M

^{*} Project supported by the National Natural Science of Foundation of China (Grant No. 50571062).

[†] E-mail: gyli@sjtu.edu.cn