

# AlN/BN 纳米结构多层膜微结构及力学性能<sup>\*</sup>

喻利花 董师润 许俊华<sup>†</sup>

(江苏科技大学材料科学与工程学院,江苏省先进焊接技术重点实验室,镇江 212003)

(2008 年 1 月 12 日收到,2008 年 8 月 4 日收到修改稿)

用射频磁控溅射法制备了 AlN/BN 单层膜及 AlN/BN 纳米多层膜.采用 X 射线衍射仪、高分辨率透射电子显微镜和纳米压痕仪对薄膜结构进行表征.分析表明:单层膜 AlN 为 w-AlN 结构,BN 为非晶相. AlN/BN 多层膜中 BN 的结构与 BN 层厚有关.当 BN 层厚小于 0.55 nm 时,由于 AlN 层模板的作用,BN 发生了外延生长,BN 与 AlN 的结构相同;当 BN 层厚大于 0.74 nm 时,BN 为非晶. AlN/BN 多层膜的硬度也与 BN 层的厚度有关.当 BN 层厚为 1—2 个分子层时, AlN/BN 多层膜具有超硬效应;当 BN 层厚增加到 0.74 nm 时, AlN/BN 多层膜的超硬效应消失.计算了多层膜中 BN 结构转变的临界厚度.讨论了 AlN/BN 多层膜的硬化机理.晶态 BN 与 AlN 层之间的界面协调应力和模量差异是多层膜硬度提高的主要原因.

关键词: AlN/BN 多层膜, BN 结构, 超硬效应

PACC: 6146, 6855, 6460M, 6860

## 1. 引 言

纳米结构多层膜因其性能的异常效应而受到广泛的关注.理论和实验表明,纳米结构多层膜的生长方式对其性能有着决定性的作用.近年来,许多学者研究了纳米多层膜的非平衡生长方式,即在制备薄膜时以一晶态调制层为模板,使另一调制层强制形成与模板同结构的晶体.例如在陶瓷纳米多层膜方面, AlN, NbN 及 CrN<sub>0.6</sub> 的稳定结构是六方结构,但在 AlN/TiN, AlN/VN, NbN/TiN 和 CrN<sub>0.6</sub>/TiN 超晶格薄膜中<sup>[1-5]</sup>, AlN, NbN, CrN<sub>0.6</sub> 与 TiN 或 VN 发生了同结构的外延生长而呈立方结构.在金属超晶格薄膜中也开展了大量的研究工作,如 Ti 的稳定结构为密排六方,但在 Ti/Pd 和 Ti/V 超晶格薄膜中, Ti 分别与 Pd 和 V 发生了同结构外延生长而呈面心立方和体心立方结构<sup>[6,7]</sup>.在陶瓷/非晶态多层膜方面也进行了研究,如在通常的沉积条件下 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的稳定结构为非晶,文献[8,9]分别用 TiN 和 ZrN 做模板制备了 TiN/CN<sub>x</sub> 和 ZrN/CN<sub>x</sub>,结果表明,在适宜的制备条件下 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 成为晶体,同时多层膜出现了硬度的异常提高现象,最大硬度值为 40—45 GPa.这表明高硬度可

能与形成 β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶体有关,它的力学性能与金刚石相似<sup>[10]</sup>.李戈扬等<sup>[11-13]</sup>研究了 ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN/SiO<sub>2</sub>, TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等体系,结果表明,在一定的厚度范围内非晶的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 ZrN 及 TiN 模板的作用下发生了晶化,并且多层膜的硬度发生了异常升高的现象.

到目前为止,人们在多层膜的非平衡生长及性能研究中,主要研究了调制层之间的错配度较小的纳米多层膜的情况,本文研究了错配度较大的 AlN/BN 纳米多层膜的微结构和力学性能.

## 2. 实 验

### 2.1. 薄膜的制备

薄膜的制备是在射频磁控溅射设备上完成.所使用的射频磁控溅射仪有三个射频溅射枪,均被安装在水冷的靶支架上,三个不锈钢挡板分别安放在三个靶前面,通过电脑进行自动控制.基片架与靶间的距离为 60 mm.溅射靶直径为 25 mm,厚度为 3 mm. AlN/BN 多层膜制备采用纯 Al 和 B 靶.当溅射系统的本底真空度高于 5.0 × 10<sup>-5</sup> Pa 时,通入高纯

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 5057404)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: junhuaxu01@yahoo.com

的 Al(99.999%) 气和  $N_2$ (99.999%) 气, 对 Al 和 B 靶的溅射功率达到 100 W 时, AlN 和 BN 薄膜的沉积速率分别为 8.0 和 1.5 nm/min. AlN/BN 多层膜的厚度通过增加多层膜的调制周期数获得, 总厚度为 1.0  $\mu\text{m}$ . 沉积过程中温度保持在 500  $^{\circ}\text{C}$ . 沉积之前, 通过挡板隔离基片与离子区, 对 Al 和 B 靶进行 10 min 的预溅射. 所有多层膜均沉积在 Si(100) 基片上, 所有样品的 AlN 衬底层厚度均为 80 nm. 调制周期和调制比通过电脑控制基片在靶前的停留时间实现.

## 2.2. 薄膜的表征

使用 RAD-C 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对单层膜和多层膜进行了晶体结构分析, 采用  $\text{CuK}\alpha$  线, 在 40 kV 和 35 mA 下操作. 掠入射角为  $1^{\circ}$ , 扫描速度为  $0.5^{\circ}/\text{min}$ .

使用日立 H-9000 型高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 对多层膜的截面形貌和微结构进行分析, 加速电压为 300 kV.

硬度测试在 ENT-1100a 型纳米压痕仪上完成, 设备装配一个金刚石的 Berkovich 压头(三棱锥), 负载和位移的精度分别为  $0.02 \mu\text{N}$  和 0.3 nm. 纳米压痕仪的基本原理可见文献 [14]. 在硬度测试前, 我们用石英玻璃作为参考材料来确定载荷结构柔度和压头面积函数. 石英玻璃的弹性模量和硬度分别为 77.0 和 9.8 GPa. 压痕模型通过以  $3 \times 3$  序列的压痕程序自动完成. 一般而言, 只要压痕的深度小于薄膜厚度的 10%, 测试结果不受基片的影响 [15, 16]. 在我们实验中, 硬度和弹性模量值均在 70.0—90.0 nm 压痕深度下获得, 确保了薄膜的力学性能不受基片的影响.

## 3. 结果及讨论

### 3.1. 结构分析

单层膜 XRD 分析表明 BN 为非晶, AlN 为晶态. 图 1 为 AlN 单层膜和 AlN/BN 多层膜的 XRD 谱, 多层膜中 AlN 层厚为 4.0 nm, BN 层厚分别为 0.32, 0.45, 0.55 和 0.74 nm. 分析表明 AlN 为密排六方 (hcp) 结构 (002) (103) 择优取向, AlN 的晶格常数  $a = 0.3111 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4972 \text{ nm}$ , 与文献 [17, 18] 的报道值 (见表 1) 基本相同. AlN/BN 多层膜为 (103) 择优取向, 且随着 BN 层厚的减小, 多层膜的 (103) 择优取

向更加强烈.

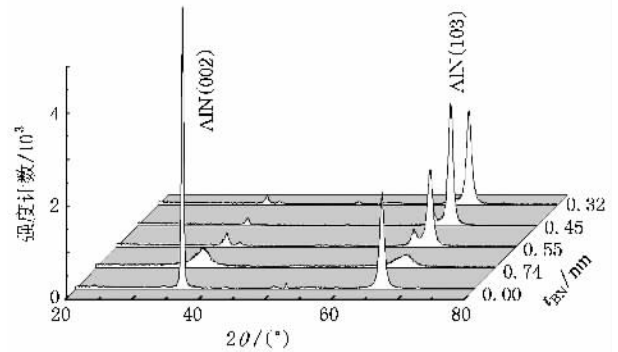


图 1 500  $^{\circ}\text{C}$  制备的单层 AlN 薄膜及 AlN/BN 多层膜的 XRD 谱

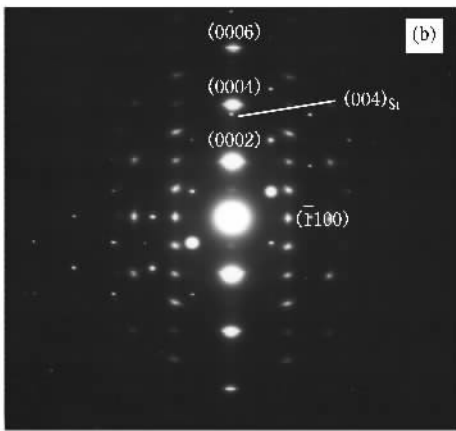
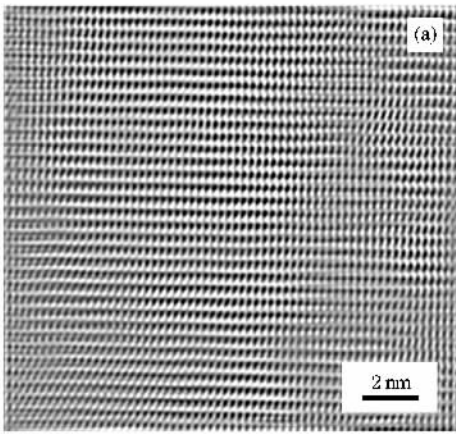
表 1 文献 [17, 18] 给出的 BN 和 AlN 的力学性能及晶格常数

	硬度/GPa	模量/GPa	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$
h-BN	11.5—12.9	200—253	0.2504	0.6660
c-BN	57.6	794—900	0.3615	—
w-BN(块体)	27.0	790—831	0.2553	0.4228
w-AlN	26.0	240	0.3111	0.4979

对 AlN 和 BN 层厚分别为 4.0 和 0.32 nm 的 AlN/BN 纳米结构多层膜的 HRTEM 分析表明, 多层膜呈柱状晶, 图 2(a) 是经快速傅里叶变换 (FFT) 后的形貌图. 从图 2(a) 可以看出, BN 以 AlN 为模板产生了同结构的共格外延生长, 形成了纤锌矿 w-BN 晶体结构. 此时的 BN 的晶格常数与 AlN 的晶格常数一样, 在其界面上没有形成位错. 薄膜的选区电子衍射 (SAED) 花样 (图 2(b)) 是以电子束沿  $\text{Si}[110]$  晶向拍摄的, 显示了一系列典型的纤锌矿结构, 具有很强的  $(0002)_{\text{w-AlN}} // (002)_{\text{Si}}$  结构的 AlN 布拉格反射. 多层膜的晶格常数  $a = 0.3081 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4930 \text{ nm}$ , 这是以单晶 Si 反射作为内标获得的. 这个值介于表 1 所列的 w-AlN ( $a = 0.3111 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4979 \text{ nm}$ ) 和 w-BN ( $a = 0.2553 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4228 \text{ nm}$ ) 之间.

图 3 是 AlN/BN 纳米结构多层膜在 AlN 和 BN 层厚分别为 5.45 和 0.55 nm 时的 HRTEM 照片经 FFT 后的形貌图, 结果与图 2(a) 类似. 这表明当 BN 层厚达到 0.55 nm 时, BN 与 AlN 还是同结构共格外延生长.

图 4(a) 为 AlN 和 BN 的层厚分别为 4.0 和 0.74 nm 的 AlN/BN 纳米结构多层膜的 HRTEM 形貌图. 从图 4(a) 可以看出, 薄膜由纳米晶组成, 且没有柱状晶存在. 该薄膜的 SAED 图样 (图 4(b)) 确认了 AlN 相的纤锌矿结构, 图中已标示出了 w-AlN 的 (100),



域 I 中没有观察到 BN 的晶格条纹,表明 BN 变成了非晶. AlN 层的生长由于受到非晶的 BN 层阻断,使 AlN 晶体被限制在 AlN 层的宽度范围内.在区域 II 中能观察到 BN 的晶格条纹,但发生了扭曲,并且在界面处出现了位错.这表明当 BN 层厚度大于 0.74 nm 时, BN 不是在 w-AlN 之上进行相同结构的外延生长,此时 AlN 层在这样的非晶层 BN 上沉积的结果是重新形核,从而生成纳米晶.比较图 2 和图 5 可以认为,多层膜的生长方式与 BN 层厚有关,即 BN 是以 AlN 为模板产生相同结构的外延生长还是以非晶的方式生长与 BN 层的厚度有关.

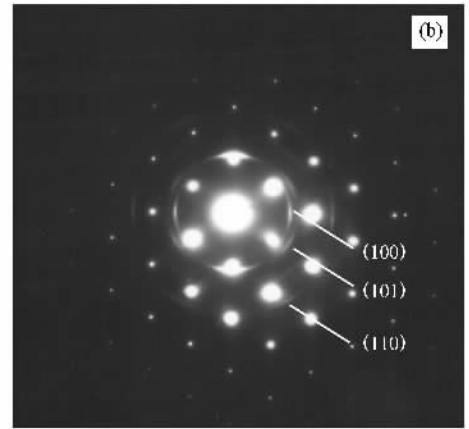
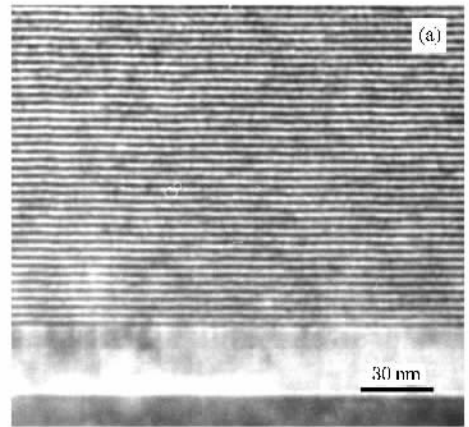


图 2 AlN(4.0 nm)/BN(0.32 nm)多层膜显微形貌及电子衍射花样 (a)截面 HRTEM 图像 (b) SAED 花样

图 4 AlN(4.0 nm)/BN(0.74 nm)多层膜显微形貌及电子衍射花样 (a)截面 HRTEM 图像 (b) SAED 花样

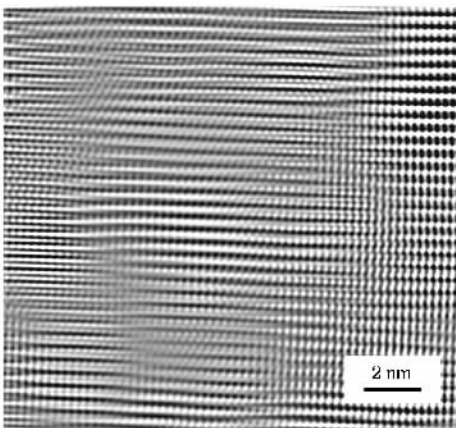


图 3 AlN 和 BN 的层厚分别为 5.45 和 0.55 nm 的 AlN/BN 多层膜的 HRTEM 图像

已有研究证实极少量的 B 可溶进 AlN 中或少量的 Al 可溶进 BN 中<sup>[19-21]</sup>. Polyakov 等<sup>[22]</sup>报道了单相的 Al<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>N 膜只有在 x 不高于 0.01 时才能形成.现在我们考虑溶质浓度对晶格常数的影响.作一个粗略的估算,假定遵从维加德定律(Vegard's law)<sup>[23]</sup>,当约 1%的 B 或 Al 置换式地溶于 AlN 或 BN 层时, w-AlN 的晶格常数仅下降了 0.15%,而 w-BN

(101)和(110)环.为了了解 AlN 层和 BN 层的界面情况,在高倍率下对该试样进行了观察(图 5),表明部分 BN 层转变为非晶,部分 BN 层尽管没有变成非晶,但在界面上晶格条纹发生了扭曲.如在图 5 的区

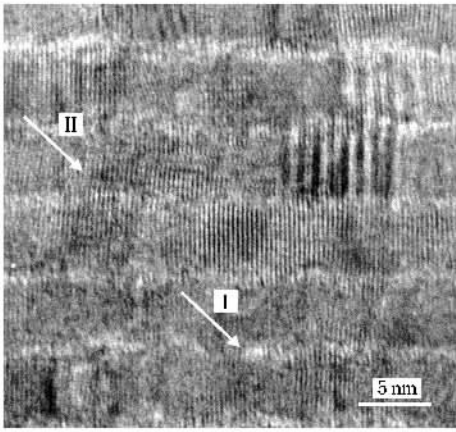


图5 AlN 和 BN 的层厚分别为 4.0 和 0.74 nm 的 HRTEM 图像

的晶格常数也仅上升了 0.17%。HRTEM 分析显示 BN 与 AlN 呈外延生长时, w-BN 的晶格常数与 w-AlN 的晶格常数相同。本文分析结果及表 1 显示单层 AlN、BN 和 AlN/BN 纳米结构多层膜的  $c$  值分别为 0.4972、0.4228 和 0.493 nm, 与单层膜相比较, 纳米结构多层膜中的 AlN 的晶格常数下降了 0.8%, 而 BN 的晶格常数则上升了 16%。这表明 w-BN 与 w-AlN 晶格常数相同并不是由界面混溶所致, 而是由于共格外延生长时在 BN 层和 AlN 层产生的协调应变所致。上述数据表明, 协调应变主要在 w-BN 层中产生。

### 3.2. BN 层晶化的临界厚度计算

为了使薄膜总的吉布斯自由能降至最低, 多层膜生长过程中的不同时期会以不同的方式生长。薄膜在生长过程中, 能量的变化包括界面能、体积能及应变能。每层的生长初期都是界面能占主导, 因此会在界面处发生晶格共格, 以免由于形成非共格界面而具有更高的能量。随着厚度的增加, 体积能和应变能也会随之增加, 当生长到一定厚度时, 体积能和应变能便占主导。此时, 共格外延生长受到破坏, 薄膜会以自身的平衡态进行生长。上述结果表明, 当 BN 层厚度小于临界值  $t_c$  时, w-BN 会以 w-AlN 为模板产生外延生长, 形成晶态而稳定下来; 当 w-BN 层厚度  $t_{w-BN}$  超过  $t_c$  时, w-BN 晶体向非晶的 BN 转化。根据 AlN/BN 多层膜体系自由能的变化, 我们可以得到 BN 层的临界厚度(计算过程见文献[24])

$$t_c = \frac{2E_1^{a-BN/w-AlN} - 2E_1^{w-BN/w-AlN}}{E_B^{w-BN} - E_B^{a-BN} + 0.5Y\epsilon^2}, \quad (1)$$

式中  $E_1^{w-BN/w-AlN}$  为 w-BN 层与 w-AlN 层之间的协调界

面能,  $E_B^{w-BN}$  为 w-BN 层的体积能,  $E_1^{a-BN/w-AlN}$  为非晶 BN 层与 w-AlN 层之间的界面能,  $E_B^{a-BN}$  为非晶 BN 层的体积能,  $Y$  为 w-BN 的杨氏模量,  $\epsilon$  为 w-BN 层内的应变, 而  $0.5Y\epsilon^2$  为单位体积 w-BN 的应变能。这里我们忽略了 w-AlN 应变能, 因为其产生的协调应变是很微小的。

在 BN 层刚开始沉积时, 膜层的厚度  $t$  还很小, 体积能对总能量的贡献有限, 总能量主要来源于界面能。由于 w-BN 在 w-AlN 层上进行外延生长, 相应的协调界面能比 a-BN/w-AlN 界面能低得多。作为一个假设, 取  $E_1^{w-BN/w-AlN} \approx 0$ ,  $(E_B^{w-BN} - E_B^{a-BN})t \approx 0$ , 则(1)式有如下形式:

$$t_c = \frac{4E_1^{a-BN/w-AlN}}{Y\epsilon^2}. \quad (2)$$

由典型的非共格界面能约为<sup>[25]</sup>  $1 \text{ J/m}^2$ ,  $Y_{w-BN} = 800 \text{ GPa}$ ,  $\epsilon \approx 16\%$ , 可求得临界厚度为 0.2 nm。应当注意的是, 计算值比实验值(0.55 nm)小得多。计算薄膜的临界厚度时我们采用的是 w-BN 杨氏模量的最大值, 而此时的晶态 BN 为类 w-BN 结构, 因此纳米结构多层膜中 w-BN 的实际模量远比 800 GPa 小。如果用最大杨氏模量值的一半进行计算, 则膜厚度的临界值将会翻倍, 会更接近于实验值。此外, 我们以  $1 \text{ J/m}^2$  左右的非共格界面能作为非晶 BN 与 w-AlN 层之间的界面能。Madan 等<sup>[1]</sup>曾计算过 w-AlN/TiN 的非共格界面能约为  $3 \text{ J/m}^2$ , 因此, 低估了 a-BN/w-AlN 之间的界面能也会导致临界厚度的计算值变小。以上的计算表明, w-BN 晶格能生长主要是由于比较低的协调界面能。产生于 w-BN 中的应变能是个关键因素, 是它导致了 BN 由晶态向非晶态的转变。

### 3.3. 力学性能及硬化机理

#### 3.3.1. 硬度及硬化机理

图 6(a) 所示为 AlN 层厚度保持在 4.0 nm 时 BN 层厚度与 AlN/BN 多层膜硬度的关系。单层膜 AlN 和 BN 的硬度分别为 26 和 4 GPa, 而多层膜的硬度与 BN 层厚度有关。当 BN 层厚度在 0.32 与 0.55 nm 之间时, 多层膜的硬度约为 38 GPa, 该硬度值是对 AlN 和 h-BN 用混合法则计算值的 1.5 倍左右。当 BN 层厚度增加到 0.74 nm 时, 多层膜硬度迅速下降至 27.0 GPa, 与 AlN 单层膜的硬度比较接近。

图 6(b) 所示为 BN 层厚分别保持在 0.32 和 0.55 nm 时, AlN 层厚度与 AlN/BN 多层膜硬度的关系。实验结果表明, 当 AlN 层的厚度在 2.0—6.0 nm

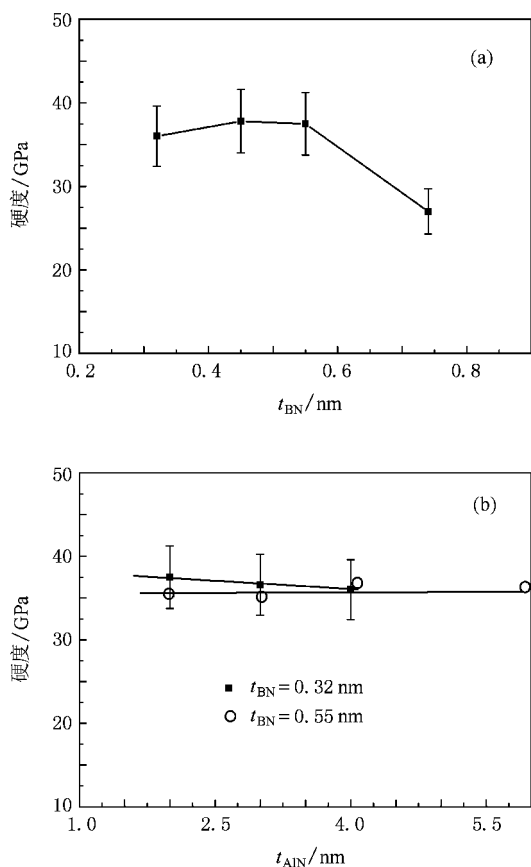


图 6 AlN/BN 多层膜的硬度与 BN 层厚  $t_{BN}$  及 AlN 层厚  $t_{AlN}$  的关系 (a) AlN 层厚  $t_{AlN}$  保持 4.0 nm 时 AlN/BN 多层膜的硬度与 BN 层厚  $t_{BN}$  的关系 (b) BN 的层厚  $t_{BN}$  分别保持在 0.32 和 0.55 nm 时 AlN/BN 多层膜的硬度与 AlN 层厚  $t_{AlN}$  的关系

之间, BN 层的厚度在 0.32—0.55 nm 之间时, 多层膜的硬度稳定在一个比较高的值, 比 AlN 单层膜的硬度高 10 GPa 左右。

综上所述可知, 只有当 BN 层厚度很小时, 即只有 1—2 个分子层厚度时, AlN/BN 多层膜中才会出现超硬效应. 这样的现象显然与文献 [6, 7] 中调制比约为 1 的多层膜体系中发生的超硬效应不一样。

下面我们根据 BN 层厚度来讨论可能的硬化机理。

当 BN 层的厚度小于 0.55 nm 时, AlN/BN 多层膜的最大硬度值为 38 GPa, 是 AlN 和 h-BN 或 c-BN 薄膜通过混合法则计算值的 1.5 或 1.35 倍. 目前还没有文献报道过 w-BN 薄膜的硬度. 根据 Edgar 等 [17] 的报道, 单相 AlN 与纤锌矿 BN 的合金薄膜的硬度值在 20—25 GPa 之间, 冲击波合成的 w-BN 的硬度值为 27 GPa [18]. 因此, AlN/BN 纳米结构多层膜的硬度增加, 不能用像在 TiN/CN<sub>x</sub> 和 ZrN/CN<sub>x</sub> 体系中

形成较硬的晶体层来解释. 据报道, 在 TiN/CN<sub>x</sub> 和 ZrN/CN<sub>x</sub> 多层膜中 TiN 和 ZrN 提供晶格错配结构的模板来满足  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶体的生长, 预测它具有与金刚石相当的硬度. TiN/CN<sub>x</sub> 和 ZrN/CN<sub>x</sub> 超晶格高硬度的原因之一是由于较高硬度晶体  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶核的形成 [8, 9].

综上所述, 我们认为在 AlN/BN 纳米结构多层膜中硬度增加的原因主要是由于 w-BN 和 w-AlN 界面间的协调应力和 w-BN 和 w-AlN 间弹性模量差异所致。

显微结构分析表明, w-BN 以 AlN 为模板发生了外延生长. AlN/BN 多层膜的晶格常数介于 AlN 与 BN 之间, 更接近 AlN 的晶格常数. 根据 BN 块体材料的数据可知, AlN 与 BN 的晶格错配近 20%, 但我们认为实际的错配度应小于 20%. 主要原因是 BN 的厚度很小 (只有 1—2 个分子层), 小于一个完整 w-BN 晶胞的厚度, 因此多层膜中的 BN 层并没有形成完整的晶胞. 从键的结合角度考虑, AlN 中部分 Al 同时会与 BN 中的 N 结合. 可以称此 w-BN 为类 w-BN 结构. 由于离子轰击效应, 极少量的 Al 会置换 BN 中的 B, 结果是增大了 BN 的晶格常数. w-BN 层与 w-AlN 层界面间存在协调应力, Cahn [26] 的协调应力模型可以用来解释硬度的增加。

表 1 所列的 w-BN 和 w-AlN 的模量分别为 800 和 240 GPa. 由于 Al 离子取代多层膜中 w-BN 晶格中 B 的位置, w-BN (AlBN) 层真正的弹性模量应该小于 800 GPa. 尽管这样, 根据 Koehler [27] 模型, w-BN 和 w-AlN 间大的模量差异也是硬度增加的原因之一。

微结构分析显示, 在 AlN/BN 多层膜中, 当 BN 厚度大于 0.74 nm 时 BN 变成了非晶, AlN 层为多晶结构. BN 和 AlN 之间没有由晶格错配产生的协调应变场. 力学性能的结果也表明, AlN 单层膜的弹性模量和 h-BN 单层膜的弹性模量之间的差异较小. 因此, 在这里不存在 Cahn 的协调应力模型和 Koehler 的弹性模量差模型的作用, 故多层膜的硬度与 AlN 单层膜硬度较接近。

### 3.3.2. 弹性模量

图 7 (a) 和 (b) 分别为 AlN 层厚度保持在 4.0 nm 时 AlN/BN 多层膜的弹性模量与 BN 层厚的关系和 BN 的厚度保持在 0.55 nm 时 AlN/BN 多层膜的弹性模量与 AlN 层厚的关系. 单层膜 AlN 和 BN 的弹性模量分别为 246.0 和 110.0 GPa. 由图 7 (a) 可见, 当 AlN 的厚度保持 4.0 nm, BN 的厚度从 0.32 到 0.74

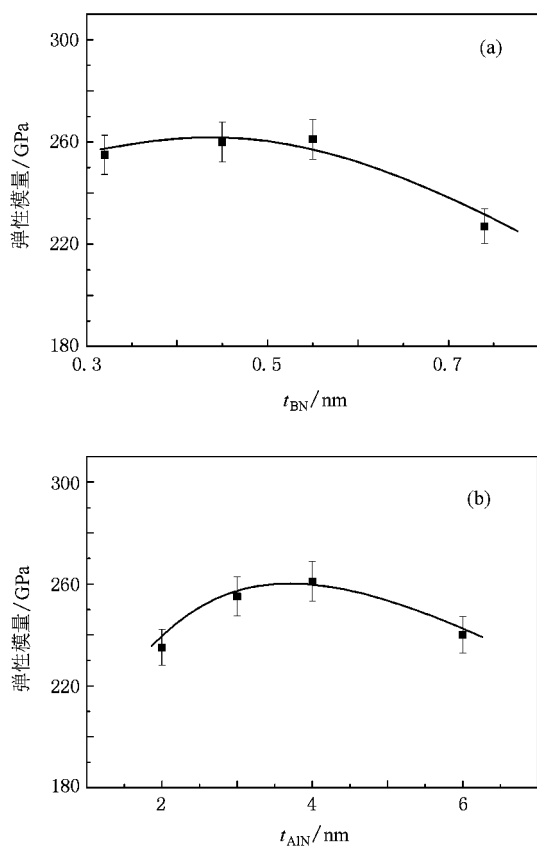


图7 AlN/BN多层膜的弹性模量与BN层厚 $t_{BN}$ 及AlN层厚 $t_{AlN}$ 的关系 (a)AlN层厚 $t_{AlN}$ 保持4.0 nm时AlN/BN多层膜的弹性模量与BN层厚 $t_{BN}$ 的关系 (b)BN的层厚 $t_{BN}$ 保持在0.55 nm时AlN/BN多层膜的弹性模量与AlN层厚 $t_{AlN}$ 的关系

nm变化时,多层膜的弹性模量与AlN单层膜相比变

化很小,最多相差10 GPa左右,约有10%的变化。由图7(b)可见,当BN的厚度保持在0.55 nm,BN的厚度从2.0到6.0 nm变化时,多层膜的弹性模量变化也很小。由此可知,多层膜的弹性模量没有发生类似硬度的变化,这说明AlN/BN多层膜在一定的条件下发生了超硬效应,但没有发生超模效应。

## 4. 结 论

本文研究了BN厚度对AlN/BN多层膜微结构与力学性能的影响。微结构分析表明,多层膜结构与BN层的厚度有关,当BN厚度小于0.55 nm时,BN以AlN为模板,发生了与AlN相同结构的共格外延生长,此时BN为晶态的w-BN结构,而当BN厚度大于0.74 nm时BN转为自身稳定的非晶结构。多层膜的硬度也与BN层的厚度有关,当AlN层厚度为若干纳米且BN层厚度为1—2个分子层时发生超硬效应。当AlN层厚度保持在4.0 nm且BN层厚度在0.32—0.55 nm范围时多层膜的硬度在35.0—38.0 GPa之间,最大硬度值是AlN和h-BN或c-BN薄膜通过混合法则计算值的1.5或1.35倍,为AlN和块体w-AlN用混合法则计算值的1.46倍;当BN厚度增加到0.74 nm时,多层膜的硬度迅速降至27.0 GPa,与AlN单层膜的硬度比较接近。分析认为,晶态的w-BN层与w-AlN之间协调应力和弹性模量的差异是硬度增加的主要原因。

[1] Madan A, Kim I W, Cheng S C, Yashar P, Dravid V P, Barnett S A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1743  
 [2] Hu X, Yu X, Lao J, Li G, Gu M 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 2411  
 [3] Li G Y, Lao L J, Tian J, Han Z, Gu M Y 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 92  
 [4] Chu X, Wong M S, Sproul W D, Barnett S A 1993 *Surf. Coat. Technol.* **57** 13  
 [5] Yashar P, Chu X, Barnett S A, Rechner J, Wang Y Y, Wong M S, Sproul W D 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 987  
 [6] Xu J H, Kamiko M, Zhou Y M, Lu G H, Yamamoto R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1189  
 [7] Xu J H, Kamiko M, Sawada H, Zhou Y M, Yamamoto R, Yu L H, Kojima I 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 2584  
 [8] Li D, Chu X, Cheng S C, Lin X W, Dravid V P, Chung Y W, Wong M S, Sproul W D 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 203

[9] Wu M L, Guruz M U, Dravid V P, Chung Y W, Anders S, Freire F L Jr, Mariotto G 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2692  
 [10] Wu M L, Lin X W, Dravid V P, Chung Y W, Wong M S, Sproul W D 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 946  
 [11] Zhao W J, Dong Y S, Yue J L, Li G Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6013 (in Chinese)[赵文济、董云杉、岳建岭、李戈扬 2007 物理学报 **56** 6013]  
 [12] 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]  
 [13] Wei L, Kong M, Dong Y S, Li G Y 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 074302  
 [14] Oliver W C, Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564  
 [15] Cammarata R C, Schlesinger T E, Kim C, Qadri S B, Edelstein A S 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 1862  
 [16] Boyer H E 1987 *Hardness Testing* (Metals Park: ASM International)

- [ 17 ] Edgar J H , Smith D T , Eddy C R , Carosella C A , Sartwell B D 1997 *Thin Solid Films* **298** 33
- [ 18 ] Sawai S , Kondo K I 1989 *Rep. Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Technol.* **14** 61
- [ 19 ] Teles L K , Scollaro L M R , Leite J R , Furthmuller J , Bechstedt F 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1177
- [ 20 ] Turkevich V , Taniguchi T , Andreev A , Itsenko P 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 64
- [ 21 ] Feldermann H , Ronning C , Hofsass H , Huang Y L , Seibt M 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3248
- [ 22 ] Polyakov A Y , Shin M , Qian W , Skowronski M , Greve D W , Wilson R G 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 1715
- [ 23 ] Vegard L 1921 *Zeitschrift fur Physik* **5** 17
- [ 24 ] Yu L H , Dong S T , Dong S R , Xu J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5151 ( in Chinese ) [ 喻利花、董松涛、董师润、许俊华 2008 物理学报 **57** 5151 ]
- [ 25 ] Schaffer J P , Saxena , Antolovich S D , Sanders T H Jr , Warner S B 1995 *The Science and Design of Engineering Materials* ( Chicago : Irwin )
- [ 26 ] Cahn W 1963 *Acta Metall.* **11** 1275
- [ 27 ] Koehler J S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 547

## Microstructure and mechanical properties of AlN/BN nanostructured multilayers<sup>\*</sup>

Yu Li-Hua Dong Shi-Run Xu Jun-Hua<sup>†</sup>

( Key Laboratory of Advanced Welding Technology of Jiangsu Province , School of Materials Science and Engineering , Jiangsu University of Science and Technology , Zhenjiang 212003 , China )

( Received 12 January 2008 ; revised manuscript received 4 August 2008 )

### Abstract

Monolithic AlN , BN films and AlN/BN multilayers were prepared by reactive magnetic sputtering. The films were characterized by X-ray diffraction , high-resolution transmission electron microscopy and nanoindentation. Results showed that the w-AlN phase and amorphous BN films structure exist in AlN and BN monolithic films. The crystal structure of BN layers in the multilayers depends on the thickness of BN layers. When the thickness of BN is less than 0.55 nm , BN layers grew epitaxially with AlN under the influence of the “ template effect ” of w-AlN layers and form the same structure as AlN. When the thickness of BN is larger than 0.74 nm , BN layers are amorphous. The hardness of AlN/BN multilayers also depends on the thickness of BN layers. When the thickness of BN is 1—2 molecular mono-layers , the superhardness enhancement of the multilayer is observed. The superhardness effect disappears when the thickness of BN is larger than 0.74 nm. The critical thickness of BN layers marking the change from the crystalline to the amorphous structure has been calculated. The hardening mechanism of AlN/BN multilayers has been discussed. The main reason of the superhardness enhancement of the multilayer is the stress and modulus difference between the layers of BN and AlN.

**Keywords** : AlN/BN nano-multilayers , BN structure , superhardness effect

**PACC** : 6146 , 6855 , 6460M , 6860

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50574044 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : junhuaxu01@ yahoo. com