

AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜的外延生长与力学性能^{*}

喻利花 董松涛 董师润 许俊华[†]

(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)

(2007 年 12 月 7 日收到,2008 年 4 月 17 日收到修改稿)

采用射频磁控溅射方法制备单层 AlN, Si₃N₄ 薄膜和不同调制周期的 AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜.采用 X 射线衍射仪、高分辨透射电子显微镜和纳米压痕仪对薄膜进行表征.结果发现,多层膜中 Si₃N₄ 层的晶体结构和多层膜的硬度依赖于 Si₃N₄ 层的厚度.当 AlN 层厚度为 4.0 nm、Si₃N₄ 层厚度为 0.4 nm 时,AlN 和 Si₃N₄ 层共格外延生长,多层膜形成穿过若干个调制周期的柱状晶结构,产生硬度升高的超硬效应.随着 Si₃N₄ 层厚的增加, Si₃N₄ 层逐步形成非晶并阻断了多层膜的共格外延生长,多层膜的硬度迅速降低,超硬效应消失.采用材料热力学和弹性力学计算了 Si₃N₄ 层由晶态向非晶转变的临界厚度.探讨了 AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜出现超硬效应的机理.

关键词: AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜, 外延生长, 应力场, 超硬效应

PACC: 6146, 6855, 6460M, 6860

1. 引言

现代加工技术的发展,对刀具涂层提出了诸如“高速高温”、“高精度”、“高可靠性”、“长寿命”等更高的服役要求,而传统的单一镀层(如 TiN)已不能完全胜任刀具服役条件.纳米结构多层膜利用两种以上的硬质薄膜以纳米级厚度交替生长,薄膜的硬度可达到 40 GPa 以上^[1],并且由于大量界面的存在提高了薄膜的抗裂性,从而为制备高硬度、高韧性和高抗氧化温度的涂层提供了一个很好的技术路线.为此,对纳米结构多层薄膜中存在的超硬效应和理论以及通过合金化提高薄膜的抗高温氧化性能是近年来国际上研究的一个热点^[2-9].虽然人们设计了用来揭示陶瓷纳米结构多层膜硬化效应的各种实验并进行了理论计算,但对纳米结构多层薄膜力学行为的研究多注重于二组元的尺寸相当,即纳米结构多层薄膜的调制比通常为 1:1,硬度异常升高的调制周期的范围通常在 4.0—10.0 nm 之间.当调制周期小于 4.0 nm 时,由于界面的沉积离子溅射、扩散和互溶等效应,硬度异常趋于消失.各种强化理论的提出均是建立在等调制比的基础上,并力图解释硬度异常升高的调制周期的范围为何在 4.0—10.0 nm

之间.

近来的研究表明,在很多材料体系中非平衡相稳定存在于很薄的薄膜和多层膜中,即所谓的外延稳定效应^[10].例如,在 AlN/TiN^[11], AlN/VN^[12], NbN/TiN^[13]和 CrN_{0.6}/TiN^[14,15]纳米多层膜中观察到 AlN, NbN, CrN_{0.6}立方亚稳相结构,而通常沉积条件下 AlN, NbN, CrN_{0.6}为六方结构.在这些纳米多层膜体系中,其组成材料在相同的沉积条件下得到的是单晶或多晶.除此之外,在 TiN/CN_x^[16], ZrN/CN_x^[17], ZrN/Si₃N₄^[18]和 TiN/Si₃N₄^[19-21]纳米多层膜中,单层的 CN_x 或 Si₃N₄ 为非晶结构,但在 TiN 或 ZrN 晶体层模板作用下,当 CN_x 或 Si₃N₄ 在层厚小于 1 nm 时被晶化,纳米多层膜形成共格外延生长结构,并在相应的调制周期存在超硬效应. Söderberg 等^[20,21]通过实验直接观察到 SiN_x 在 1—2 个分子层厚时被晶化为立方结构 SiN.这些结果为设计新纳米结构材料提供了新思路.事实上,以往对纳米多层膜的外延稳定效应的研究,均是选择立方晶体结构材料为模板.

AlN 薄膜具有高热导率,优异的高温抗氧化性及良好的力学性能,已成为刀具涂层的重要组成材料. Si₃N₄ 薄膜具有高硬度、高温稳定性以及低摩擦系数. Si₃N₄ 若能通过 AlN 晶体层的模板作用被晶化,

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50574044)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: junhuaxu01@yahoo.com

AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜中形成外延生长结构,通过超硬效应使 AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜的硬度得到提高.这种由两种具有优异抗氧化性能材料组成的纳米多层膜将更具工程应用价值.为此,本文制备了不同调制周期的 AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜,研究了 AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜的微结构和力学性能,并讨论可能的超硬机理.

2. 实 验

2.1. 薄膜的制备

AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜以及 AlN/Si₃N₄ 单层膜的制备在射频磁控溅射设备上完成.溅射系统如图 1 所示,共有三个射频溅射枪组成,分别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,通过电脑自动控制.基片架与靶间的距离为 60 mm,纯 Al 和 Si 靶分别安装在独立的射频阴极上,溅射靶尺寸直径为 25 mm,厚度为 3 mm.当溅射系统的本底真空优于 5.0×10^{-5} Pa 时,通入高纯的 Ar (99.999%) 和 N₂ (99.999%). Al 和 Si 靶的功率分别为 100 W 时,AlN 和 Si₃N₄ 薄膜的沉积速率均为 8.0 nm/min. AlN/Si₃N₄ 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 μm.沉积之前,通过挡板隔离基片与离子区,Al 和 Si 靶进行 10 min 的预溅射,然后在基片上预先沉积厚度约为 80 nm 的 AlN 衬底层.沉积过程中温度保持在 500 °C,调制周期和调制比通过电脑控制靶前的挡板打开时间获得,所有薄膜均沉积在 Si(100)基片上.

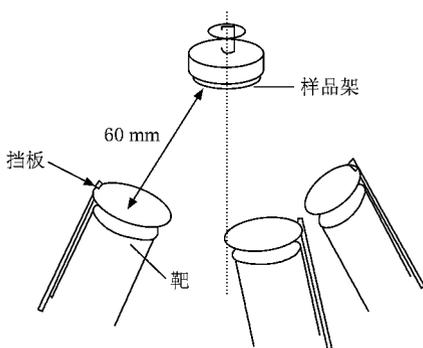


图 1 磁控溅射系统示意图

2.2. 薄膜的表征

单层膜和多层膜的晶体结构分析在 RAD-C 型

X 射线衍射(XRD)仪上进行,采用 CuKα 线,在 40 kV,35 mA 下操作,掠入射角为 1°,扫描速度为 0.5°/min.多层膜的调制周期和界面粗糙度在 Rigaku ATX-G2 型高分辨 X 射线反射(XRR)仪上分析.采用 18 kW CuKα 旋转阳极源,X 射线束通过变频的 Gα(220)单色仪单色化.入射和反射光束通过宽为 0.05 mm、高为 2.0 mm 的狭缝校准,反射束的密度通过闪烁计数器测定.镜反射率曲线用 $\theta-2\theta$ 扫描模式纪录.多层膜的截面形貌在日立 H-9000 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)上分析,在 300 kV 的加速电压下操作.

硬度测试在商用 ENT-1100a 型纳米压痕仪上完成.采用贝科维奇金刚石压头(三棱锥),负载和位移的精度分别为 0.02 μN 和 0.3 nm.纳米压痕仪的基本原理可见文献[22].压痕模型通过以 3×3 序列的压痕程序自动完成.一般情况下,当压痕的深度小于薄膜厚度的 10% 时,薄膜的力学性能可认为不受基底的影响^[23,24].在我们实验中,通常硬度和弹性模量值均在确定的 70.0—90.0 nm 压痕深度下获得,确保了薄膜的力学性能测试不受基底的影响.

3. 结果及讨论

3.1. 结构分析

AlN 和 Si₃N₄ 单层膜的 XRD 分析结果表明,AlN 薄膜具有(002)和(103)择优取向的纤锌矿 w-AlN 结构(图 2),而 Si₃N₄ 为非晶结构. AlN 的晶格常数 $a = 0.3111$ nm, $c = 0.4972$ nm,与粉末衍射卡片数据基本相同.图 2 同时显示了 AlN 层厚保持为 4.0 nm、具有不同 Si₃N₄ 层厚的 AlN/Si₃N₄ 多层膜的 XRD 谱, Si₃N₄ 层厚度分别为 0.4,0.7,1.0 和 4.0 nm.由图 2 可以看出,随着 Si₃N₄ 层厚度的减小,(002)和(103)峰强增加,衍射峰的半高宽减小.根据 Scherrer 公式可知,多层膜中晶粒尺寸随 Si₃N₄ 层厚的减小而增大. Scherrer 公式可表示为

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

这里 D 为所规定晶面族法向的晶粒尺寸, λ 为入射 X 射线的波长, β 为峰的半高宽, K 为 Scherrer 常数, θ 为衍射角.

图 3 是调制周期为 5.0 nm 的 AlN/Si₃N₄ 多层膜的小角 XRR 谱.具有成分交替变换调制结构的多层膜样品,可以视为一个以调制周期为晶面间距的大

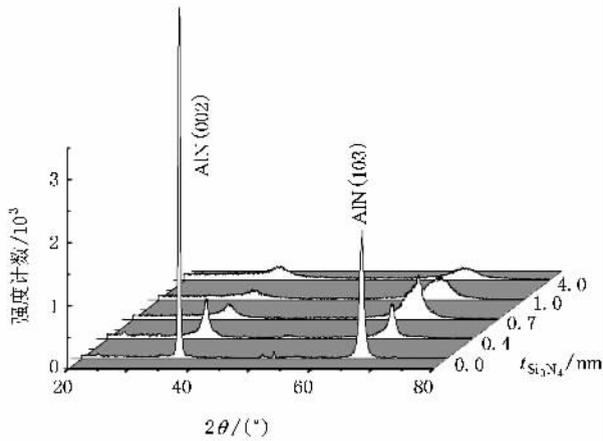


图2 单层 AlN 薄膜和 AlN/Si₃N₄ 多层膜的 XRD 谱

晶体.其调制界面与晶体的晶面一样,会对 X 射线产生衍射.由于调制周期比晶体的晶面间距大得多,故调制界面产生的衍射峰在低衍射角度时能观察到.根据 Bragg 公式^[25]可计算出纳米多层膜的调制周期,而小角度 XRR 谱能提供多层膜的界面状态,界面的明锐(sharpness)程度则可以采用 $\Delta/4n_{\max}$ 来估算^[26],其中 Δ 是调制周期, n_{\max} 是可见峰形的最多个数.从小角度 XRR 出现的峰形及可见的个数,可以推测 AlN/Si₃N₄ 多层膜的界面宽度小于 0.15 nm,界面十分明晰、尖锐.

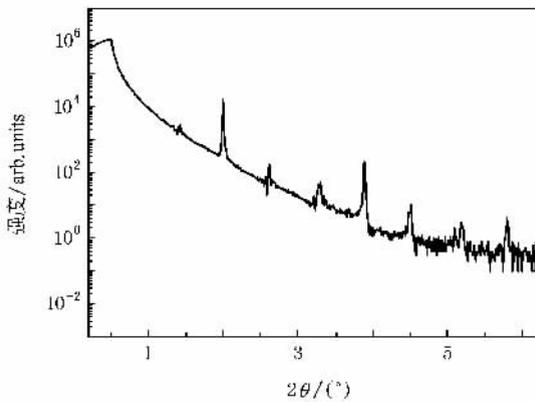


图3 调制周期为 5.0 nm 的 AlN/Si₃N₄ 多层膜的 XRR 谱

图 4(a)是 AlN/Si₃N₄ 多层膜的截面 HRTEM 图,其中 AlN 和 Si₃N₄ 的层厚分别为 4.0 和 0.4 nm.从图 4(a)可以发现,在典型的柱状晶晶内部分,AlN 与 Si₃N₄ 形成穿过若干个调制周期的柱状晶, Si₃N₄ 层在 AlN 晶体层模板作用下晶化,并与其共格外延生长形成共格界面,在其界面没有错位位错形成.由于 AlN 与 Si₃N₄ 的电子散射因子不同,所以尽管 Si₃N₄

层只有 0.4 nm 厚,但在 HRTEM 图中仍可辨,浅色的是 Si₃N₄ 层,深色的是 AlN 层.从以上分析可以确定, Si₃N₄ 层在多层膜中形成了外延六方结构的亚稳相.图 4(b)为薄膜的选区电子衍射(SAED)图样,图中显示出一系列典型的纤锌矿结构,并且标出了 w-AlN 的 (100) (102) (103) (002) 和 (110) 环.

随着 Si₃N₄ 层厚的增加, Si₃N₄ 层逐渐转变为非晶,破坏了多层膜中的外延生长结构,共格界面和柱状晶消失. AlN 层的生长由于受到非晶的 Si₃N₄ 层的阻断使 AlN 晶体被限制,只能在 AlN 层的宽度范围内生长. AlN 层在非晶层上沉积时重新形核,进而生成纳米晶,如图 5 所示.

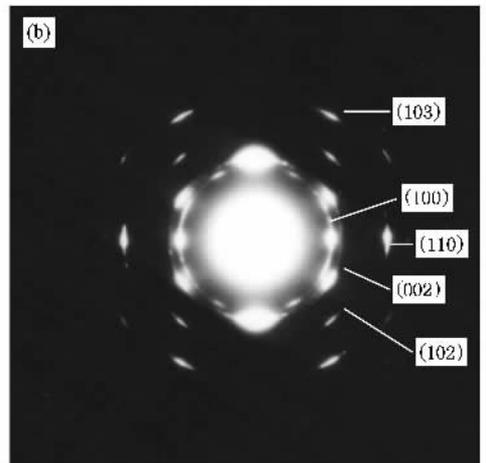
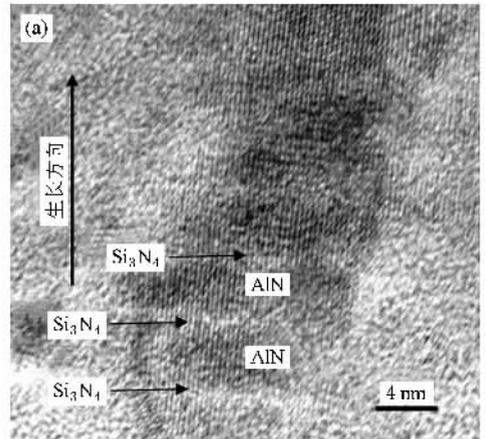


图4 AlN(4.0 nm)/Si₃N₄(0.4 nm)多层膜的 HRTEM 图像及 SAED 花样 (a)HRTEM 图像 (b)SAED 花样

3.2. 多层膜生长结构的讨论

以上 HRTEM 对多层膜截面样品的研究表明:当 Si₃N₄ 膜厚为 4.0 nm 时, Si₃N₄ 层为非晶,它阻断 AlN 柱状晶生长,形成非晶/纳米晶多层膜.当 Si₃N₄

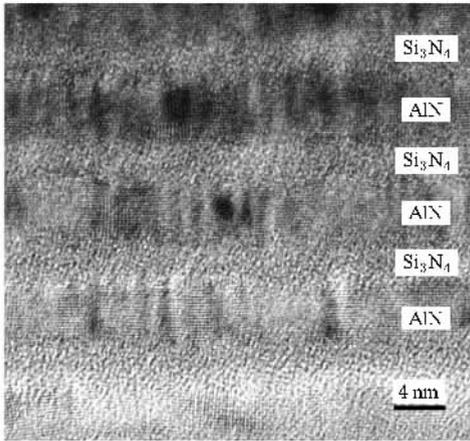


图5 调制周期为 8.0 nm 的 AlN/Si₃N₄ 多层膜的 HRTEM 图像

膜厚为 0.4 nm 时 Si₃N₄ 层被晶化,并与 AlN 层形成共格界面,进而促进 AlN 层的晶体生长,使多层膜形成晶体完整性良好具有强烈择优取向的柱状晶。

对于 AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜的这种生长方式,我们可以从热力学方面进行讨论。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,基底表面结构对其有着重要的影响。AlN 和 Si₃N₄ 交替沉积形成多层膜时,由于受到纤锌矿结构 AlN 表面“模板”作用的影响,非晶态 Si₃N₄ 可以在沉积初期以某种与 AlN 晶体结构相匹配的晶态形式存在,并与 AlN 形成共格界面以降低体系的界面能。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,在 AlN/TiN^[11], AlN/VN^[12], NbN/TiN^[13], CrN_{0.6}/TiN^[14,15] 中,AlN, NbN, CrN_{0.6} 在通常沉积条件下为六方结构,而在 VN 或 TiN 模板作用下晶化为立方亚稳相结构,多层膜实现共格外延生长。

非晶 Si₃N₄ 层在纳米多层膜中被强制晶化的现象在 ZrN/Si₃N₄^[18] 和 TiN/Si₃N₄^[19-21] 纳米多层膜体系中也有报道。在这两种体系中, Si₃N₄ 层厚小于 1.0 nm 时, Si₃N₄ 层在 NaCl 结构的 ZrN 或 TiN 晶体层模板作用下晶化。ZrN/Si₃N₄ 纳米多层膜中呈(200)择优取向,而 TiN/Si₃N₄ 纳米多层膜中呈(111)晶面择优取向,并且 Si₃N₄ 分别与它们形成共格外延生长。在我们的实验中发现, AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜呈(103)和(200)择优取向,并与其共格外延生长形成共格界面,在其界面没有错配位错形成。Si₃N₄ 层既可以与立方结构的 TiN 和 ZrN 形成共格结构,亦可

以与六方结构的 AlN 形成共格外延生长的现象表明, Si₃N₄ 层可以被不同晶体结构模板层强制晶化为与其结构相同的晶态。

下面对 Si₃N₄ 层晶化的临界厚度进行计算。为了使纳米多层膜总的吉布斯自由能降至最低,多层膜会在界面处发生晶格协调应变,以避免由于形成无协调应变的界面而具有更高的能量,因为协调或半协调应变的界面能量要比没有协调的界面能量低得多。我们的实验结果显示:当 Si₃N₄ 层厚度 $t_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ 小于临界厚度 t_c , Si₃N₄ 层会以 w-AlN 为模板转化为晶态而稳定下来。当 $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} > t_c$ 时,晶态的 Si₃N₄ 向非晶态转化。假定 Si₃N₄ 层在 w-AlN 模板之上进行的外延生长得以保持,则其必要条件是

$$E_T^{w\text{-Si}_3\text{N}_4} < E_T^{a\text{-Si}_3\text{N}_4}, \quad (2)$$

其中 $E_T^{w\text{-Si}_3\text{N}_4}$ 为单位面积的 w-Si₃N₄ 层发生晶化所需的总能量, $E_T^{a\text{-Si}_3\text{N}_4}$ 为单位面积的非晶 Si₃N₄ 层在 w-AlN 层之间生长所需的总能量。

当 $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} < t_c$ 时,总能量由下式给出:

$$E_T^{w\text{-Si}_3\text{N}_4} = 2E_1^{w\text{-Si}_3\text{N}_4/w\text{-AlN}} + E_b^{w\text{-Si}_3\text{N}_4} t + E_s t, \quad (3)$$

其中 $E_1^{w\text{-Si}_3\text{N}_4/w\text{-AlN}}$ 为晶化的 w-Si₃N₄/w-AlN 的界面能, $E_b^{w\text{-Si}_3\text{N}_4}$ 为 w-Si₃N₄ 膜的体积能,而 E_s 为在 w-Si₃N₄ 层中的协调应变能。

当 $t_{\text{Si}_3\text{N}_4} > t_c$ 时, Si₃N₄ 转变为非晶,此时的能量由下式给出:

$$E_T^{a\text{-Si}_3\text{N}_4} = 2E_1^{a\text{-Si}_3\text{N}_4/w\text{-AlN}} + E_b^{a\text{-Si}_3\text{N}_4} t, \quad (4)$$

其中 $E_1^{a\text{-Si}_3\text{N}_4/w\text{-AlN}}$ 为非晶 Si₃N₄/w-AlN 界面能, $E_b^{a\text{-Si}_3\text{N}_4}$ 为非晶 Si₃N₄ 层的体积能。

由(3)(4)式可求出 Si₃N₄ 的临界厚度

$$t_c = \frac{\chi(E_1^{a\text{-Si}_3\text{N}_4/w\text{-AlN}} - E_1^{w\text{-Si}_3\text{N}_4/w\text{-AlN}})}{E_b^{w\text{-Si}_3\text{N}_4} - E_b^{a\text{-Si}_3\text{N}_4} + \frac{1}{2} Y \epsilon^2}, \quad (5)$$

其中 Y 为 Si₃N₄ 的杨氏模量, ϵ 为 Si₃N₄ 层内的应变,而 $\frac{1}{2} Y \epsilon^2$ 为单位体积 Si₃N₄ 内应变能。这里我们忽略了 w-AlN 的应变能,因为其产生的协调应变是很微弱的。在 Si₃N₄ 层开始沉积时,体积能对总能量的贡献有限,因为此时膜层的厚度 t 还很小,总能量主要来源于界面能。由于 w-Si₃N₄ 在 w-AlN 层上进行外延生长时,相应的界面能应该比纳米协调的 a-Si₃N₄/w-AlN 界面的能量低得多。作为假设,取

$$E_1^{w\text{-Si}_3\text{N}_4/w\text{-AlN}} \approx 0,$$

$$(E_b^{w\text{-Si}_3\text{N}_4} - E_b^{a\text{-Si}_3\text{N}_4}) t \approx 0,$$

则(5)式简化为

$$t_c = \frac{4E_T^{a-Si_3N_4/w-AlN}}{Y\epsilon^2} \quad (6)$$

而外延薄膜的错配度可由下式给出:

$$f = \frac{a_t - a_s}{a_s} \quad (7)$$

其中衬底晶格常数 a_s 与外延薄膜晶格常数 a_t 如具有大致的倍数关系,需要在较小的晶格常数前乘以相应的倍数进行错配度的计算^[27].

多层膜中 A 层薄膜的应变可由下式计算得到:

$$\epsilon_A = \frac{f}{1 + \frac{G_A t_A}{G_B t_B}} \quad (8)$$

其中 G_A 和 G_B 分别为多层膜中 A 层薄膜和 B 层薄膜的剪切模量, t_A 和 t_B 分别为 A 层薄膜和 B 层薄膜的厚度^[28].

AlN 和 Si₃N₄ 的晶格常数、弹性模量分别为 $a_{AlN} = 0.3111$ nm 和 $a_{Si_3N_4} = 0.7765$ nm, 246 和 235 GPa. 泊松比 $\nu_{AlN} = \nu_{Si_3N_4} = 0.25$. 利用 $G = E/(2(1 + \nu))$ 估算剪切模量, $G_{AlN} = 98.4$ GPa, $G_{Si_3N_4} = 94.0$ GPa. 薄膜层厚 $t_{AlN} = 4.0$ nm, $t_{Si_3N_4} = 0.4$ nm. 将这些参量值代入(7), (8)式后可以计算出 Si₃N₄ 层的应变 $\epsilon \approx -18.14\%$.

由典型的非共格界面能约为^[29]1 J/m², $\gamma_{Si_3N_4} = 235$ GPa, $\epsilon \approx -18.14\%$, 代入(6)式可求得临界厚度 $t_c \approx 0.52$ nm.

应当注意的是,在计算临界厚度时 Si₃N₄ 的杨氏模量是按非晶 Si₃N₄ 薄膜的值估算的,由于 AlN/Si₃N₄ 多层膜中 w-Si₃N₄ 层的厚度仅为 2 个分子层厚,考虑到纳米多层膜中晶化 w-Si₃N₄ 的实际模量与非晶 Si₃N₄ 的弹性模量存在一定的偏差,这会造成计算得到的临界厚度与实际临界厚度有少量偏差.更为主要的是,我们选择的 1 J/m² 的协调界面能作为非晶 Si₃N₄ 与 w-AlN 层之间的界面能,而 Madan^[11]等曾计算过非共格界面 w-AlN/TiN 的界面能约为 3 J/m².因此,低估 a-Si₃N₄/w-AlN 之间的界面能可能会导致临界厚度的计算值变小.若按 Madan^[11]的界面能(约 3 J/m²)估算,可求得理论上临界厚度 t_c 的最大值约为 1.56 nm.以上的计算表明, w-Si₃N₄ 晶格能生长主要是由于比较低的协调界面能.在 w-Si₃N₄ 层产生应变能是个关键因素,它导致了 Si₃N₄ 晶体层向非晶的转变.由截面 HRTEM 分析结果可知,当 Si₃N₄ 层厚小于临界厚度 t_c 时, Si₃N₄

层在 AlN 晶体层模板作用下形成共格外延生长.

近来李戈扬等^[18,30-34]在 ZrN/Si₃N₄, TiN/Si₃N₄, AlN/SiO₂, VN/SiO₂, ZrN/AlON, TiN/Al₂O₃ 等体系中均发现,当非晶层厚度小于 1.0 nm 时被强制晶化并与模板层形成共格外延生长.上述临界厚度的理论计算较好地解释了非晶层在一定厚度下晶化的实验现象.

3.3. 力学性能

图 6 为 AlN 层厚保持 4.0 nm 时多层膜的硬度和弹性模量与 Si₃N₄ 层厚的关系.从图 6(a)可以看出,在 Si₃N₄ 层厚度为 0.4 nm 时多层膜硬度值最大为 37 GPa,约为 AlN 和 Si₃N₄ 混合法则计算值的 1.4 倍.随着 Si₃N₄ 层厚度的增加,多层膜的硬度迅速降低,最小值约为 32 GPa,比单层膜的硬度高一些.从图 6(b)可以看出:当 Si₃N₄ 层厚度小于 1.0 nm 时, AlN/Si₃N₄ 多层膜的弹性模量随着 Si₃N₄ 层厚度的减

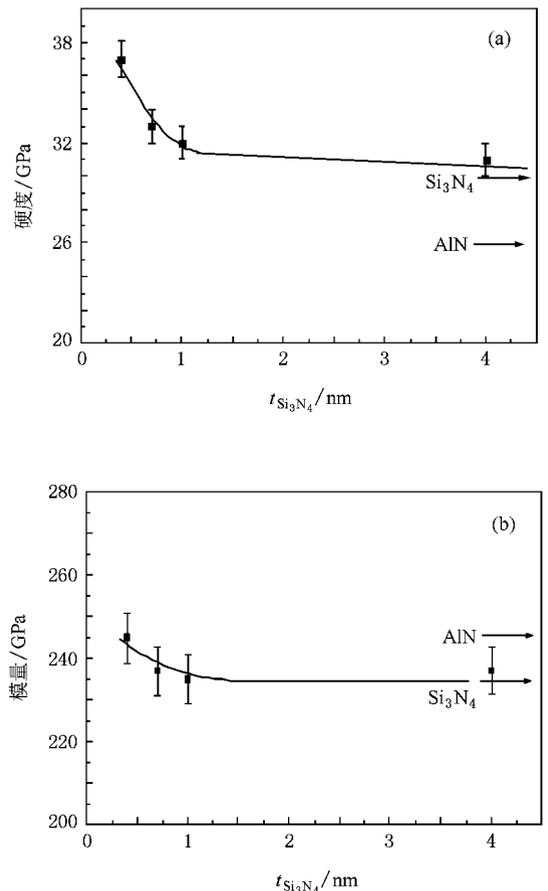


图 6 AlN 层厚度为 4.0 nm 时 AlN/Si₃N₄ 多层膜的性能与 Si₃N₄ 层厚的关系 (a)硬度与 Si₃N₄ 层厚的关系 (b)弹性模量与 Si₃N₄ 层厚的关系

小而增加,在 0.4 nm 时获得最大弹性模量(245 GPa)与单层膜 AlN 的弹性模量相当.当 Si_3N_4 层厚度大于 1.0 nm 后,多层膜弹性模量随着 Si_3N_4 层厚度的增加而减小并逐渐接近 Si_3N_4 层的弹性模量.

3.4. 超硬机理讨论

自从 1987 年 Helmersson 等^[9]首次报道在超晶格 TiN/VN 薄膜中发现超硬效应以来,已经提出几种理论来解释超硬效应的机制,如弹性模量差异致硬、协调应变致硬、Hall-Petch 强化、Orowan 模型、结构势垒致硬以及固溶体强化^[1-7, 35-37]等.上述机制在一定程度上成功地解释了实验现象,一般认为大周期多层膜的超硬现象可用 Hall-Petch 模型解释,而小调制周期时多层膜的机械性能受剪切模量差异、协调应变、穿过界面的结构差异以及层内的晶粒大小等因素的影响.在我们实验中,当 Si_3N_4 层晶化为六方结构的赝晶体时,随着 Si_3N_4 层厚度的减小,多层膜硬度迅速增加.对于这些超硬机理,我们认为主要由弹性模量差异、交变应力场和应变强化等三方面因素的影响.

3.4.1. 弹性模量差异的影响

根据 Koehler 理论^[38],硬度异常是由超晶格层之间的模量差异引起的.本实验制备的晶体 AlN 和非晶 Si_3N_4 单层膜的弹性模量分别为 246 和 235 GPa.当 AlN 和 Si_3N_4 层厚均为 4.0 nm 时,AlN/ Si_3N_4 多层膜中 Si_3N_4 层为非晶态(图 5),多层膜各层之间的弹性模量差异很小,以致于硬度的增加很小.这与图 6(a)中调制周期为 8.0 nm 时多层膜硬度增加不大的实验结果相一致.而随着 Si_3N_4 层厚度的减小,硬度逐渐增加,当层厚小于 0.7 nm 时多层膜的硬度迅速增加,在 0.4 nm 达到最大值(37 GPa). Hultman 等^[21]在研究 TiN/ Si_3N_4 多层膜时发现,当 Si_3N_4 层厚度只有若干个分子层时被晶化为 c-SiN,并且其弹性模量减小,由两者的弹性模量差异引起的硬度增加值约为 8 GPa.他们的研究表明弹性模量差异引起的硬度增加值不能完全解释实验中的硬度增加,还要考虑别的超硬机理.在 AlN/ Si_3N_4 多层膜中,我们推测 Si_3N_4 层晶化为六方结构的赝晶体后,其弹性模量可能不同于非晶的 Si_3N_4 ,由于 AlN 层与晶化 Si_3N_4 层之间存在弹性模量差异从而使得硬度上升.因此,我们认为 AlN 和 Si_3N_4 间弹性模量差异可能是产生超硬效应的原因之一.

3.4.2. 交变应力场的影响

从先前对超硬效应的研究表明,形成共格界面是超硬多层膜的一个特征.例如, Söderberg 等^[20, 21]研究结果表明,当 Si_3N_4 层厚小于 1.0 nm 时,在 TiN 层的模板作用下被晶化而形成共格界面,硬度值得到很大提高,并通过实验观察到 Si_3N_4 在 1—2 个分子层厚时为立方结构的 SiN.从图 5 可以发现,在 AlN 与 Si_3N_4 层间共格外延生长而形成共格界面,界面处未发现位错,此时 Si_3N_4 在 AlN 晶体层模板作用下晶化为六方结构的亚稳相,两者之间存在晶格错配而产生拉压交变应力场.根据多层膜的交变应力场强化理论^[39, 40],位错在穿过不同调制层时不仅会受到因两层间剪切模量不同而造成位错线能量变化势垒的阻碍,也要受到共格生长多层膜中因交变应力场所形成势垒的阻碍.许俊华等^[6]在研究 NbN/TaN 异结构多层膜时,定量地计算了交变应力场对超硬效应的贡献,发现协调应变对纳米多层膜硬度增加作用比较大.赵文济等^[31]在研究 AlN/ SiO_2 纳米多层膜时,由于 SiO_2 层晶化后很难计算晶格错配度,只是理论上得出硬度增量与晶格错配度的线性关系,结果表明错配度为 2%—3% 时交变应力场对多层膜的硬度增加起重要作用.由此可知, AlN/ Si_3N_4 多层膜硬度升高的原因很大一部分应当来自于交变应力场的贡献.当 Si_3N_4 层厚度超过 0.7 nm 时 Si_3N_4 层形成非晶,共格界面被破坏并阻止了多层膜的共格外延生长,多层膜的超硬效应消失,使得薄膜的硬度降低,如图 6(a)所示.

3.4.3. 应变强化的影响

硬度测试分析结果表明,当多层膜中的 Si_3N_4 层形成非晶时,AlN/ Si_3N_4 多层膜的硬度比混合法则计算值和单层 AlN, Si_3N_4 膜的硬度高.我们认为这可能与 AlN/ Si_3N_4 多层膜中 Si_3N_4 层一定程度的硬化有关.在 AlN/ Si_3N_4 多层膜中位错运动沿着 AlN 滑移面移动,作用到非晶 Si_3N_4 层使其变形.随着非晶层变形的增加,其反抗变形力也相应地增加,从而使 Si_3N_4 层得到一定程度的硬化. AlN 以具有形成滑移带趋势的平面方式变形,导致 Si_3N_4 层以更大程度的变形来适应这种滑移方式,使得 Si_3N_4 层硬化效果加强.因此, Si_3N_4 层的结构柔性会局部耗尽,需要更大的力使 Si_3N_4 层变形,进而导致多层膜的硬度增加^[19].

从以上分析可知,由 AlN 和非晶或六方晶体的

Si₃N₄ 组成的纳米多层膜的硬度比单层的 AlN 或 Si₃N₄ 的硬度都要高. 当 Si₃N₄ 层厚度小于 0.7 nm 时, 与 AlN 有较大性质差异的 Si₃N₄ 得到晶化, 并与 AlN 外延生长形成共格界面, 从而使多层膜产生超硬效应. 而随着 Si₃N₄ 层厚度的增加, Si₃N₄ 层逐渐变为非晶态, 共格界面被破坏, AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜的超硬效应消失.

4. 结 论

采用射频磁控溅射法制备了 AlN/Si₃N₄ 多层膜, 研究了调制周期和 Si₃N₄ 层厚度对多层膜结构与力学性质的影响. XRD 分析表明: 纤锌矿结构的 AlN 单层膜具有(002)择优取向, 而 Si₃N₄ 单层膜为非晶相. Si₃N₄ 层厚小于 1.0 nm 时, 多层膜具有(103)和(002)择优取向, 随着 Si₃N₄ 层厚的减小得到强化.

HRTEM 研究表明: 当 Si₃N₄ 层厚为 0.4 nm 时 Si₃N₄ 与 AlN 共格外延生长, 形成穿过若干个调制周期的柱状晶结构. 纳米压痕仪测试结果显示: AlN/Si₃N₄ 多层膜的硬度依赖于 Si₃N₄ 层的厚度, 当 Si₃N₄ 层厚度为 1—2 个分子层时, AlN/Si₃N₄ 的硬度值达到最大(约 37.0 GPa), 是由 AlN 和 Si₃N₄ 膜的混合法则计算值的 1.4 倍. 随着 Si₃N₄ 层厚的增加, Si₃N₄ 层逐步形成非晶态, 阻断了多层膜的共格外延生长, 共格界面被破坏, 多层膜硬度便迅速减小. 理论计算和实验结果证实了 w-AlN 层和 w-Si₃N₄ 层界面之间的界面能和应变能之间的平衡是导致 Si₃N₄ 层晶态到非晶态转变的内在因素. 当 Si₃N₄ 层厚度小于 0.7 nm 时, 晶态的 Si₃N₄ 层与 w-AlN 之间协调应力和弹性模量的差异是纳米多层膜产生超硬效应的主要原因.

- [1] Sproul W D 1996 *Science* **273** 889
- [2] Chu X, Barnett S A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4403
- [3] Ni W Y, Cheng Y T, Lukitsch M J, Weiner A M, Lev L C, Grummon D S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4028
- [4] Veprek S, Reiprich S, Li S Z 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2640
- [5] Xu J H, Li G Y, Gu M Y 2000 *Thin Solid Films* **370** 45
- [6] Xu J H, Yamamoto R, Li G Y, Gu M Y 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3674
- [7] Xu J H, Yu L H, Azuma Y, Fujimoto T, Umehara H, Kojima I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4139
- [8] Xu J H, Kamiko M, Zhou Y M, Lu G H, Yamamoto R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1189
- [9] Helmersson U, Todorova S, Barnett S A, Sundgren J E, Market L C, Greene J E 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 481
- [10] Yashar P C, Sproul W D 1999 *Vacuum* **55** 179
- [11] Madan A, Kim I W, Cheng S C, Yashar P, Dravid V P, Barnett S A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1743
- [12] Hu X, Yu X, Lao J, Li G, Gu M 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 2411
- [13] Li G Y, Lao L J, Tian J, Han Z, Gu M 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 92
- [14] Chu X, Wong M S, Sproul W D, Barnett S A 1993 *Surf. Coat. Technol.* **57** 13
- [15] Yashar P, Chu X, Barnett S A, Rechner J, Wang Y Y, Wong M S, Sproul W D 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 987
- [16] 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
- [17] 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
- [18] Dong Y S, Zhao W J, Yue J L, Li G Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 121916
- [19] Söderberg H, Odén M, Molina-Aldareguia J M, Hultman L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 114327
- [20] Söderberg H, Odén M, Larsson T, Hultman L, Molina-Aldareguia J M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 191902
- [21] Hultman L, Bareño J, Flink A, Söderberg H, Larsson K, Petrova V, Odén M, Greene J E, Petrov I 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155437
- [22] Oliver W C, Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [23] Cammarata R C, Schlesinger T E, Kim C, Qadri S B, Edelstein A S 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 1862
- [24] Boyer H E 1987 *Hardness Testing* (Metals Park: ASM International)
- [25] Kim C, Qadri S B, Scanlon M R, Cammarata R C 1994 *Thin Solid Films* **240** 52
- [26] Soe W H, Yamamoto R 1997 *Mater. Chem. Phys.* **50** 176
- [27] Wu Z Q, Wang B 2005 *Film Growth* (Beijing Science Press) p122 (in Chinese)[吴自勤、王兵 2005 薄膜生长(北京: 科学出版社)第 122 页]
- [28] Douglas J P 2004 *Semicond. Sci. Technol.* **19** R75
- [29] Schaffer J P, Saxena A, Antolovich S D, Sanders T H Jr, Warner S B 1995 *The Science and Design of Engineering Materials* (Chicago: Irwin)
- [30] Zhao W J, Kong M, Wu X Y, Li G Y 2007 *Acta Metal. Sin.* **43** 154 (in Chinese)[赵文济、孔明、乌晓燕、李戈扬 2007 金属学报 **43** 154]
- [31] Zhao W J, Kong M, Huang B L, Li G Y 2007 *Acta Phys Sin.* **56** 1574 (in Chinese)[赵文济、孔明、黄碧龙、李戈扬 2007 物理学报 **56** 1574]

- [32] Yue J L , Kong M , Zhao W J , Li G Y 2007 *Acta Phys Sin.* **56** 1568
(in Chinese)[岳建岭、孔 明、赵文济、李戈扬 2007 物理学报 **56** 1568]
- [33] Liu Y , Dong Y S , Yue J L , Li G Y 2006 *Acta Phys Sin.* **55** 6013
(in Chinese)[刘 艳、董云杉、岳建岭、李戈扬 2006 物理学报 **55** 6013]
- [34] Kong M , Wei L , Dong Y S , Li G Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 770
(in Chinese)[孔 明、魏 仑、董云杉、李戈扬 2006 物理学报 **55** 770]
- [35] Mirkarimi P B , Hultman L , Barnett S A 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 2654
- [36] Shinn M , Hultman L , Barnett S A 1992 *J. Mater. Res.* **7** 901
- [37] Chu X , Wong M S , Sproul W D 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 1604
- [38] Koehler J S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 547
- [39] Cahn J W 1963 *Acta Metal.* **11** 1275
- [40] Kato M , Mori T , Schwartz L H 1980 *Acta Metal.* **28** 285

Epitaxial growth and mechanical properties of AlN/Si₃N₄ nanostructured multilayers^{*}

Yu Li-Hua Dong Song-Tao Dong Shi-Run Xu Jun-Hua[†]

(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 7 December 2007 ; revised manuscript received 17 April 2008)

Abstract

Monolithic AlN , Si₃N₄ films and AlN/Si₃N₄ multilayers with different modulation periods were prepared by reactively magnetic sputtering. The films were characterized by X-ray diffraction , high-resolution transmission electron microscopy and nanoindentation. The results showed that the crystal structure of Si₃N₄ layers in the multilayers and the hardness of AlN/Si₃N₄ multilayers depend on the thickness of Si₃N₄ layer. When the thickness of AlN is 4.0 nm and that of Si₃N₄ layer is 0.4 nm , Si₃N₄ layers grew epitaxially with AlN and form strong columnar crystals which extend over several modulation periods. A large degree of hardness enhancement of the multilayer was produced. The microstructure of Si₃N₄ changes from crystalline to amorphous as Si₃N₄ thickness increases , leading to blocking of the epitaxial growth and the superhardness effect disappears. The critical thickness of Si₃N₄ layers , which marks the change from crystalline to amorphous , has been calculated through thermodynamic and elastic considerations. The hardening mechanisms of AlN/Si₃N₄ multilayers are discussed.

Keywords : AlN/Si₃N₄ nano-multilayers , epitaxial growth , stress field , superhardness effect

PACC : 6146 , 6855 , 6460M , 6860

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50574044).

[†] Corresponding author. E-mail : junhuaxu01@yahoo.com