

AIN 在 AIN/VN 纳米多层膜中的相转变 及其对薄膜力学性能的影响

劳技军 胡晓萍 虞晓江 李戈扬[†] 顾明元

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

(2002 年 11 月 28 日收到 2003 年 1 月 14 日收到修改稿)

采用反应磁控溅射制备了 AIN/VN 纳米多层膜. 研究了多层膜调制周期对 AIN 生长结构的影响以及纳米多层膜的力学性能. 结果表明: 小周期多层膜中的 AIN 以亚稳的立方相(c-AIN)存在并与 VN 形成共格外延生长的超晶格. 薄膜产生硬度和弹性模量升高的超硬效应. 大调制周期下, AIN 从立方结构转变为稳定的六方相(h-AIN), 并使多层膜形成纳米晶的“砖墙”型结构. 讨论认为 VN 的模板作用有利于 c-AIN 的生长, 但不能显著提高其临界厚度.

关键词: 薄膜的力学性能, 外延生长, 亚稳相

PACC: 6860, 6855, 6460M

1. 引 言

纳米多层膜由于具有超硬效应而得到了广泛关注. 两种材料互为基底交替沉积时形成的共格结构被认为是纳米多层膜产生超硬效应的重要原因之一^[1-4]. 作为气相沉积薄膜, 基底材料的晶体结构对薄膜的生长结构有重要影响^[5,6]. 在一些纳米多层膜的共格生长中, 由于前一沉积层的“模板”作用, 另一沉积层可以形成亚稳相并在一定的厚度范围内稳定存在. 仅以 fcc 结构存在的 TiN, 成为最常用的模板层. 在由 TiN 和另一种材料组成的纳米多层膜, 如 TiN/AlN^[7-11], TiN/TaN^[12], TiN/NbN^[13], TiN/CrN_{0.6}^[14] 中, 立方结构的 AIN, TaN, NbN, CrN_{0.6} 亚稳相可以形成, 并分别在其厚度小于 2nm, 6nm, 9nm 和 6nm 时保持立方结构, 使纳米多层膜在相应的调制周期范围内产生硬度异常升高的超硬效应.

NaCl 结构的立方 AIN(c-AIN) 是一种高压相. 室温下需 22GPa 以上的压力, AIN 才能由其稳定的六方结构(h-AIN) 转变为立方结构(c-AIN)^[15], 即使在 1800K 的高温下, 这一转变仍需 14—16.5GPa 的高压才能实现^[16]. 因而研究 c-AIN 的形成条件对于采用气相沉积方法获得亚稳相材料具有一定的代表性.

本文采用具有 NaCl 结构, 且晶格常数比 TiN 更为接近 c-AIN 的 VN 作为模板材料, 制备了一系列不同调制周期的 AIN/VN 纳米多层膜, 研究了 AIN 在 AIN/VN 纳米多层膜中的生长结构及其对薄膜力学性能的影响.

2. 实 验

调制周期从 1—30nm 的一系列 AIN/VN 纳米多层膜和 AIN, VN 单层膜在 ANELVA SPC-350 多靶磁控溅射仪上采用反应溅射方法制备. $\phi 75\text{mm}$ 的 Al 靶(99.99%) 和 V 靶(99.9%) 分别置于可独立控制的射频阴极和直流阴极上. 抛光的单晶硅基片经丙酮和无水乙醇超声波清洗后置于可转动的基片架上, 通过基片在 Al 靶和 V 靶前交替停留获得具有成分调制结构的纳米多层膜. 实验中真空室的背底真空度为 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 镀膜采用 Ar-N₂ 混合气体, 其压强分别为 $P_{\text{Ar}} = 4 \times 10^{-1} \text{ Pa}$, $P_{\text{N}_2} = 0.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$, Al 靶的功率为 75W, V 靶的功率为 420V \times 0.12A. 通过改变基片在靶前停留的时间, 获得不同成分调制周期的一系列 AIN/VN 纳米多层膜. 薄膜的总厚度为 2 μm .

纳米多层膜的调制周期采用小角度 x 射线衍射(XRD) 方法测量. 薄膜的硬度和弹性模量的测量在 Fischerscope H100VP 微力学探针上进行. 采用 Philips

[†] 通信联系人, E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

CM200 高分辨电子显微镜(HRTEM)研究了纳米多层膜的调制结构和晶体结构.

3. 结 果

图 1 示出了部分 AlN/VN 纳米多层膜的小角度 XRD 谱. 图中显示了 AlN/VN 多层膜形成了成分周期变化的调制结构. 根据修正的 Bragg 公式^[17]可由此小角度 XRD 谱得到相应多层膜的调制周期分别为 2.2, 8.2, 13.8nm.

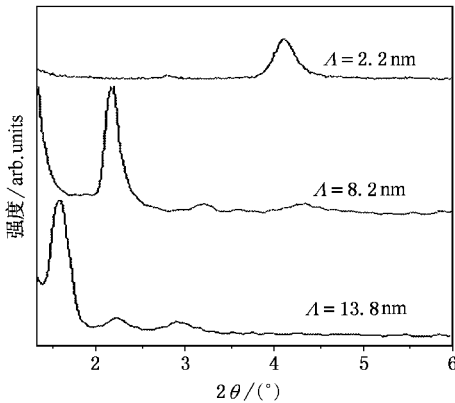


图 1 部分多层膜的小角度 XRD 衍射谱

薄膜硬度和弹性模量的测量采用微力学探针的两步压入法^[18]进行. 通过较大载荷(200mN)的压入试验确定了薄膜硬度不受基体变形影响的压入载荷范围, 进而选取 15mN 的小载荷测量各薄膜的力学性能. 薄膜的弹性模量采用 Oliver 公式^[19]计算得到.

图 2 示出了 AlN/VN 纳米多层膜的硬度和弹性模量随调制周期的变化, 同时给出了 AlN 和 VN 单层膜的硬度和弹性模量. 由图可见, 在大调制周期时

AlN/VN 纳米多层膜的硬度和弹性模量位于 AlN 和 VN 单层膜硬度和弹性模量之间, 并与按混合法则计算所得的数值相当. 随调制周期的减小, 纳米多层膜的硬度和弹性模量均呈单调上升趋势. 当调制周期减小到 10nm 以下时, 纳米多层膜的硬度和弹性模量的增幅明显增大, 并在调制周期为 1.0nm 时分别达到其最高值, $H_v = 33.4\text{GPa}$ 和 $E = 377.8\text{GPa}$.

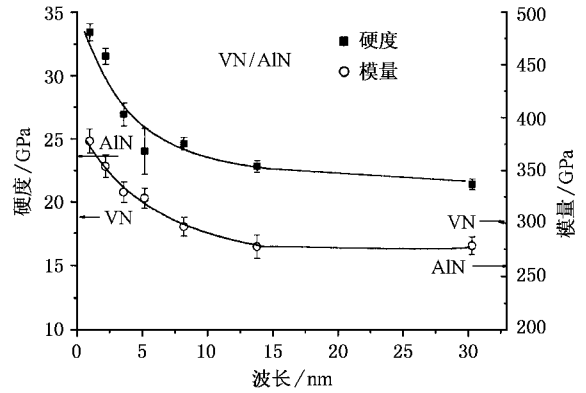


图 2 AlN/VN 纳米多层膜硬度和弹性模量随调制周期的变化

采用 HRTEM 研究了调制周期为 3.6nm 和 13.8nm 两种 AlN/VN 纳米多层膜的微结构. 图 3(a) 示出了调制周期为 3.6nm 的 AlN/VN 纳米多层膜的 TEM 像和选区电子衍射(E D)花样. 由图可见, AlN 层(浅色)和 VN 层(深色)的厚度比约为 1:2, 两调制层形成柱状生长, 选区电子衍射花样表明薄膜为单一的 fcc 结构. 图 3(b) 的 HRTEM 像和单晶电子衍射示出了纳米多层膜(001)晶面的晶格穿过多个调制层共格外延生长. 由此可见, 在小调制周期的 AlN/VN 纳米多层膜中, AlN 以亚稳的立方结构存在并与 VN 形成共格外延生长的多晶超晶格.

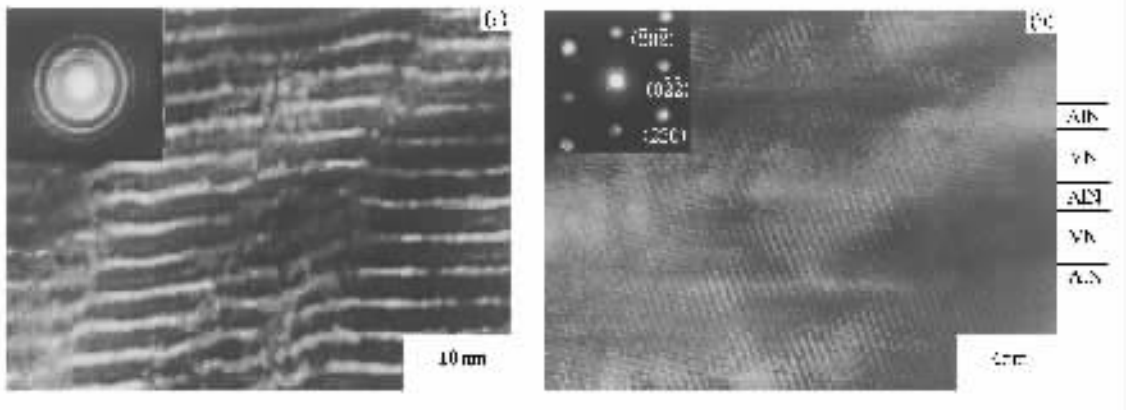


图 3 小调制周期纳米多层膜的 TEM 像(a) HRTEM 像(b)和 E D 花样

图 4 示出了调制周期为 13.8nm 的纳米多层膜的截面 HRTEM 像和电子衍射花样,由图 4(a)可见,大调制周期的 AlN/VN 纳米多层膜呈现一种“砖墙”型结构.由于受到浅色 AlN 层的阻碍,图中深色的 VN 层的生长受到限制,其晶粒受限于调制层的宽度,每一次新沉积的 VN 层均需重新在 AlN 表面形

核,且晶粒不能穿过 AlN 层生长.图 4(b)的多晶电子衍射表明 AlN/VN 纳米多层膜中存在 fcc 和 hcp 两种晶体,纳米多层膜的“砖墙”型结构显然是 h-AlN 的出现阻碍了 VN 晶体与 c-AlN 晶体的共格外延生长所致.

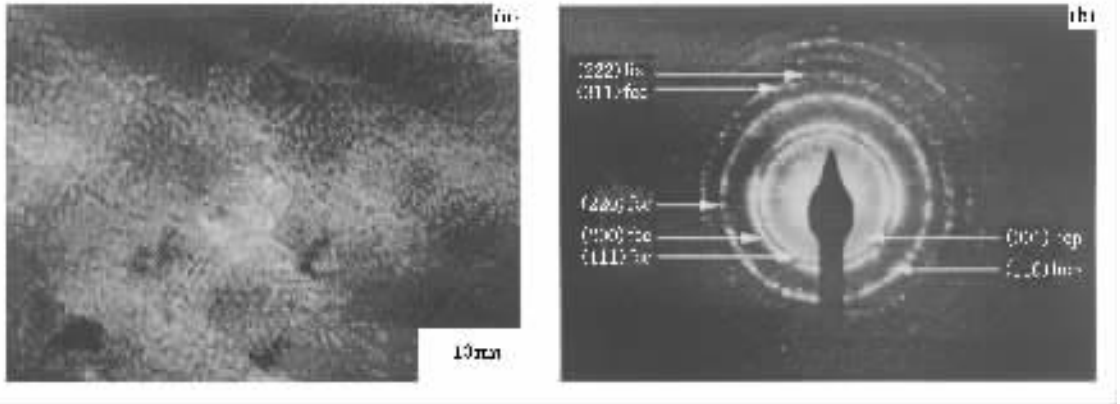


图 4 大调制周期纳米多层膜的 HRTEM 像(a)和 E D 花样(b)

4. 讨 论

对于纳米多层膜中的 AlN 在小调制周期时能够以亚稳的立方结构(c-AlN)生长,而在大调制周期时又形成稳定六方结构(h-AlN)的现象,可以从热力学上作如下定性的解释:h-AlN 和 c-AlN 在具有“模板”效应的立方结构表面生长时,其能量表达式分别为

$$E_T^h = E_i^h + tE_b^h$$

$$E_T^c = E_i^c + tE_b^c$$

式中 E_T^h 和 E_T^c 分别为单位面积 h-AlN 和 c-AlN 在 AlN 层厚度为 t 时的总能量; E_i^h 和 E_i^c 分别为单位面积 h-AlN 和 c-AlN 与立方结构模板之间的界面能; E_b^h 和 E_b^c 分别为单位面积、单位厚度 h-AlN 和 c-AlN 的体积能.

图 5 示意地表示了不同结构 AlN 在立方结构“模板”表面生长时其总能量 E_T^h , E_T^c 随厚度 t 的变化.图中两条直线 $E_T^h = E_i^h + tE_b^h$ 和 $E_T^c = E_i^c + tE_b^c$ 在纵轴 AlN 层总能量 E_T 坐标轴上的截距分别为 h-AlN 和 c-AlN 与立方结构“模板”间的界面能 E_i^h 和 E_i^c .虽然界面能在薄膜初始沉积时会随膜厚的增加而增大,但其将迅速达到稳定值,为简明,本文将其视为常数.当 AlN 层在“模板”表面初期沉积成膜时,由于 t 很小,AlN 的体积能对其总能量影响不大,总

能量主要由 AlN 与模板间的界面能控制.由于共格界面的界面能小于非共格界面的界面能(即 $E_i^c < E_i^h$),此时 c-AlN 的总能量要小于 h-AlN 的总能量($E_T^c < E_T^h$).因此 AlN 以立方结构在模板表面共格生长,使小调制周期的纳米多层膜形成立方结构的多晶超晶格.由于 c-AlN 的体积能远大于 h-AlN,故随 AlN 层厚度 t 的增大,h-AlN 和 c-AlN 间的体能量差迅速增大,即 $tE_b^c > tE_b^h$.而界面能 E_i^h 和 E_i^c 并不随 AlN 层厚度的继续增加而变化.两条直线 E_T^h 和 E_T^c 由于斜率不同在横坐标 t_0 处相交.从体系能量的角度考虑,AlN 在立方结构表面应以图 5 中两条直线相交后所得的实线所表示的结构生长,以满足体系能量最低原则:即膜厚 $t < t_0$ 时,AlN 以 c-AlN 形式存在,而 $t > t_0$ 时,AlN 以 h-AlN 的结构生长.实际上随着厚度 t 的增大,由 c-AlN 转变为 h-AlN 时还将产生新的界面,从而增加体系的总能量.因此,c-AlN 可以稳定存在的厚度 t 可能要比 t_0 略大,但不会改变其趋势.

由以上分析可知,纳米多层膜中亚稳相形成的条件是体系形成具有低界面能的共格界面.而亚稳相存在的临界厚度则主要与其亚稳相与稳定相的体积能之差确定.亚稳相与稳定相体积能的差越大,则纳米多层膜中亚稳相能够存在的临界厚度就越小.与前期对 AlN/TiN 纳米多层膜的研究^[7-11]相比,本

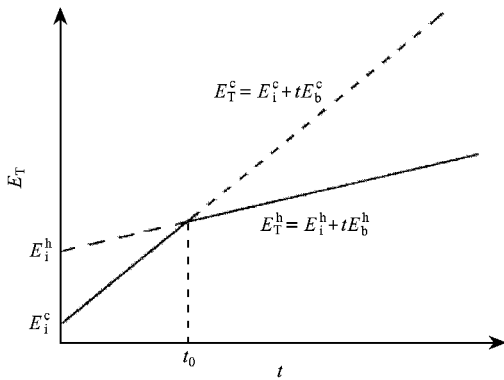


图5 c-AlN和h-AlN总能量随AlN厚度 t 的变化

文采用与TiN同为fcc结构的VN作为模板,其晶格常数与c-AlN更为接近($a_{\text{TiN}} = 0.424\text{nm}^{[10]}$, $a_{\text{VN}} = 0.414\text{nm}^{[20]}$, $a_{\text{c-AlN}} = 0.404\text{—}0.412\text{nm}^{[7,10]}$),从而有利于c-AlN的形成和生长.但由于亚稳的c-AlN和稳定相h-AlN的体积能差别很大,故采用VN作为模板虽然可以降低c-AlN与模板层的界面能而使c-AlN的临界厚度增加,但其增量将十分有限.

对于AlN/VN纳米多层膜的力学性能,可以发现其硬度和弹性模量在调制周期约为10nm(相应的AlN层厚度约为3nm)时开始迅速升高,并随调制周期的减小而单调的上升.产生这一现象的原因可能有两个方面:一方面,c-AlN与VN由于形成共格界面,产生晶格畸变,在纳米多层膜中产生交变应力场并阻碍位错的运动,使薄膜得到强化^[12,21].这是通常的共格应变理论对纳米多层膜超硬效应的解释.

另一方面,c-AlN的形成也是AlN/VN纳米多层膜硬度升高的重要原因之一.研究^[15,22]表明,随着h-AlN向c-AlN的转变,AlN会有18%的体积减小,其弹性模量亦有约30%的提高(由205GPa上升到270GPa).因而AlN/VN纳米多层膜的硬度和弹性模量也会产生明显的升高.此外,本研究中AlN/VN纳米多层膜在13.8nm的调制周期下,虽然晶粒细化至10nm以下,但其硬度未能提高,而小调制周期时晶粒因共格生长而长大并使纳米多层膜获得超硬效应的实验结果,对采用Hall-petch公式对纳米多层膜超硬效应的解释则提供了一个反例.

5. 结 论

在VN的模板作用下,AlN在小周期的AlN/VN纳米多层膜中以亚稳的立方结构与VN形成外延生长.随纳米多层膜调制周期的增加,亚稳的c-AlN转变为稳定态的六方结构,破坏了AlN/VN纳米多层膜的共格生长,纳米多层膜形成纳米晶的“砖墙”型结构.在力学性能方面,AlN/VN纳米多层膜硬度和弹性模量呈现随调制周期减小单调上升的趋势,当调制周期小于8—10nm时其增速明显增大并在调制周期为1.0nm时达到最高硬度33.4GPa和最高弹性模量377.8GPa. AlN/VN纳米多层膜的力学性能在小调制周期时硬度与弹性模量的升高和较高弹性模量的亚稳c-AlN的形成,及其与VN以共格状态生长有关.

- [1] Veprek S 1999 *J. Vac. Sci. Technol.* A **17** 2401
- [2] Sproul W D 1996 *Science* **273** 889
- [3] Koehler J S 1970 *Phys. Rev.* B **2** 547
- [4] Xu J H, Kamiko M, Zhou Y M, Yamamoto R, Li G Y and Gu M Y 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3674
- [5] Wu Y Z, Ding H F, Jing C, Wu D, Liu G L, Dong G S and Jing X F 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 461 (in Chinese) [吴义政、丁海峰、敬超、吴镒、刘国磊、董国胜、金晓峰 1998 物理学报 **47** 461]
- [6] He X C, Shen H S, Zhang Z M, Wan Y Z and Shen T 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 532 (in Chinese) [何贤昶、沈荷生、张志明、万永中、沈挺 2000 物理学报 **49** 532]
- [7] Setoyama M, Nakayama A, Tanaka M, Kitagawa N and Nomura T 1996 *Surf. Coat. Technol.* **86-87** 225
- [8] Wang Y Y, Wong M S, Chia W J, Rechner J and Sproul W D 1998 *J. Vac. Sci. Technol.* A **16** 3341
- [9] Wong M S, Hsiao G Y and Yang S Y 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133-134** 160
- [10] Madan A, Kim I W, Cheng S C, Yashar P, Dravid V P and Barnett S A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1743
- [11] Li G Y, Shi X R, Wu L, Xu J H, Rong Y H and Zhang H J 1999 *Journal of Materials Engineering* **11** 6 (in Chinese) [李戈扬、施晓蓉、吴亮、许俊华、戎咏华、张慧娟 1999 材料工程 **11** 6]
- [12] Nordin M and Erisson F 2001 *Thin Solid Films*. **385** 174
- [13] Larsson M, Hollman P, Hedengvist P, Hogmark S, Wahlstrom U and Hultman L 1996 *Surf. Coat. Technol.* **86-87** 351
- [14] Yashar P, Chx X, Barnett S A, Hogmark S, Wahlstrom U and Hultman L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 987

- [15] Veno M , Onodera A , Shimomura O and Takemura K 1992 *Phys. Rev. B* **45** 10123
- [16] Ravindra P , Amin S , Max S and Jaffe J E 1993 *J. Mater. Res.* **8** 1922
- [17] Kim C , Qadri S B , Scanlon M R and Cammarata R C 1994 *Thin Solid Films* **240** 52
- [18] Tian J W , Han Z H , Lai Q X , Yu X J and Li G Y 2003 *Chinese Journal of Mechanical Engineering* **39**(6)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**(6)71]
- [19] Oliver W C and Pharr G M 1992 *J. Mater Res.* **7** 1564
- [20] Barnett S A and Shinn M 1994 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** 481
- [21] Li G Y , Han Z H , Tian J W , Xu J H and Gu M Y 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 674
- [22] Christensen N E and Gorczyca I 1993 *Phys. Rev. B* **47** 4307

Phase transformation of AlN in AlN/VN nanomultilayers and its effect on the mechanical properties of films

Lao Ji-Jun Hu Xiao-Ping Yu Xiao-Jiang Li Ge-Yang Gu Ming-Yuan

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

(Received 28 November 2002 ; revised manuscript received 14 January 2003)

Abstract

AlN/VN nanomultilayers were prepared by reactive magnetron sputtering method. The effect of modulation period on the microstructure and mechanical properties of AlN/VN nanomultilayers were studied in this work. The results show that AlN exists in metastable cubic structure (c-AlN) at small modulation period and forms coherent epitaxial grown superlattice with VN. At larger modulation periods , AlN transforms from cubic structure to stable hexagonal structure (h-AlN) , and the nanomultilayers form a " brick-wall " structure with nanometer grains. The discussion shows that the template effect of VN is beneficial to the growth of c-AlN , but cannot increase its critical thickness remarkably.

Keywords : mechanical properties of films , epitaxial growth , metastable phase

PACC : 6860 , 6855 , 6460M