

# TiN/TiB<sub>2</sub> 异结构纳米多层膜的共格生长与力学性能<sup>\*</sup>

魏 仑 梅芳华 邵 楠 董云杉 李戈扬<sup>†</sup>

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

(2004 年 10 月 26 日收到, 2005 年 3 月 3 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 TiB<sub>2</sub> 调制层厚度的 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜. 利用 x 射线衍射仪、高分辨电子显微镜和微力学探针研究了 TiB<sub>2</sub> 层厚变化对多层膜生长结构和力学性能的影响. 结果表明, 在 fcc-TiN 层 (111) 生长面的模板作用下, 原为非晶态的 TiB<sub>2</sub> 层在厚度小于 2.9nm 时形成 hcp 晶体态, 并与 fcc-TiN 形成共格外延生长, 其界面共格关系为  $\{111\}_{\text{TiN}} // \{0001\}_{\text{TiB}_2}$ ,  $110_{\text{TiN}} // 11\bar{2}0_{\text{TiB}_2}$ . 由于共格界面存在晶格失配度, 多层膜中形成拉、压交变的应力场, 导致多层膜产生硬度和弹性模量升高的超硬效应, 最高硬度和弹性模量分别达到 46.9GPa 和 465GPa. 继续增加 TiB<sub>2</sub> 层的厚度, TiB<sub>2</sub> 形成非晶态并破坏了与 TiN 层的共格外延生长, 多层膜形成非晶 TiN 层和非晶 TiB<sub>2</sub> 层交替的调制结构, 其硬度和弹性模量相应降低.

关键词: TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜, 共格生长, 晶体化, 力学性能

PACC: 6860, 6855, 6460M

## 1. 引 言

两种材料以纳米量级交替沉积形成的纳米多层薄膜因具有超硬效应而得到广泛的关注和研究. 对多层膜的超硬效应已有多种理论解释, 如调制层材料的模量差异引起位错移动界面受阻的模量差理论<sup>[1]</sup>, 因共格生长调制层的晶格常数差异而产生的交变应力场理论<sup>[2]</sup>和经典的 Hall-Petch 理论<sup>[3]</sup>等. 这些理论和大量实验研究表明, 两调制层在小周期时形成共格外延生长的结构是纳米多层膜产生硬度异常升高的重要微结构特征. 由两种晶体结构相同、晶格常数相近的材料组成的同结构共格外延生长纳米多层膜已得到较多的研究<sup>[4-5]</sup>, 而对由两种不同晶体结构的材料在特定晶面形成共格外延生长的纳米多层膜的研究相对较少, 且不充分. 已有的研究<sup>[6-8]</sup>发现, 这类异结构共格外延生长的纳米多层膜不仅会产生超硬效应, 并且具有硬度增量更大和高硬度的调制周期范围更宽的明显优势.

另一方面, 纳米多层膜的交替生长方式还会产生一种“模板”效应, 在此效应下, 具有多型性转变的

调制层可在另一晶体调制层的模板作用下以亚稳态生长并在多层膜中稳定存在. 例如, 通常在 22GPa 以上高压才能形成的立方氮化铝(c-AlN)会因立方结构 TiN 晶体的影响而稳定地存在于 TiN/AlN 和 VN/AlN 等纳米多层膜中, 并使多层膜产生超硬效应<sup>[9-11]</sup>. 纳米多层膜晶体生长的模板效应还体现在非晶层的晶化方面. 研究发现在 TiN/CN<sub>x</sub><sup>[12-14]</sup>, ZrN/CN<sub>x</sub><sup>[15]</sup>, TiN/SiC<sup>[16]</sup>和 TiN/SiO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>纳米多层膜中, 由于 TiN 或 ZrN 的模板作用, 原为非晶态的 CN<sub>x</sub>、SiC 和 SiO<sub>2</sub> 在厚度小于约 1nm 时呈现晶体态, 并与 TiN 或 ZrN 形成共格外延生长, 多层膜的硬度和弹性模量相应地得到明显提高. 本文报道了 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜中, 原为非晶态的 TiB<sub>2</sub> 在晶体态 TiN 层的模板效应下晶化、多层膜形成 fcc-TiN 和 hcp-TiB<sub>2</sub> 共格外延生长结构以及多层膜力学性能随此微结构改变而变化的结果.

## 2. 实 验

一系列具有不同 TiB<sub>2</sub> 层厚的 TiN/TiB<sub>2</sub> 多层膜和 TiN、TiB<sub>2</sub> 单层膜在日本 ANELVA 公司生产的

<sup>\*</sup> 上海市纳米技术专项基金(批准号: No. 0352nm084)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

SPC-350 多靶磁控溅射仪上制备,该多靶溅射仪具有三个独立控制的阴极.  $\varnothing 75\text{mm}$  的 TiN 化合物靶 (99.9%) 和 TiB<sub>2</sub> 化合物靶 (99.9%) 分别由两个射频阴极控制,  $\varnothing 75\text{mm}$  的金属 Ti 靶 (99.99%) 则由直流阴极控制. 由  $0.5\mu\text{m}$  金刚石粉抛光的不锈钢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. 溅射气体采用 Ar (99.999%), 溅射气压为  $1.6 \times 10^{-1}\text{Pa}$ , 基片温度保持在室温. 在沉积多层膜前, 先在不锈钢基片上沉积约 100nm 的金属 Ti 以提高薄膜的结合力. 通过控制 TiN 和 TiB<sub>2</sub> 靶的溅射功率和基片在靶前的停留时间来改变多层膜的调制层厚度. 所有薄膜的总厚度均约为  $2\mu\text{m}$ .

多层膜的微结构分析采用 Rigaku Dmax-rC 型 x 射线衍射仪 (XRD) 和 JEM2100F 场发射高分辨透射电镜 (HRTEM) 进行, 采用 Fischerscope H100VP 微力学探针测量了薄膜的硬度和弹性模量.

### 3. 实验结果

#### 3.1. 多层膜的生长结构

图 1 为 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜的小角度 XRD 衍射谱. 由图可见不同 TiB<sub>2</sub> 层厚的纳米多层膜均出现两个以上的衍射峰, 且衍射峰尖锐, 说明 TiN/TiB<sub>2</sub> 多层膜形成了良好的成分调制结构. 根据相邻衍射峰的角度差, 利用修正的 Bragg 公式<sup>[18]</sup>可以准确地计算出各纳米多层膜的调制周期  $\Delta$ . 由于各多层膜样品中 TiN 调制层的厚度相同, 根据 HRTEM 观察结果 (见下文) 可以确定所有多层膜样品调制层的厚度: TiN 调制层的厚度 ( $l_{\text{TiN}}$ ) 均约为 2.4nm, 而 TiB<sub>2</sub> 调制层的厚度 ( $l_{\text{TiB}_2}$ ) 为 0.3nm 至 5.6nm 不等.

图 2 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜和 TiN、TiB<sub>2</sub> 单层膜的 XRD 谱显示 fcc 结构的 TiN 单层膜具有 (111) 晶面择优取向, 而 TiB<sub>2</sub> 单层膜未出现明显的衍射峰, 呈现非晶特征. 对于 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜, 当 TiB<sub>2</sub> 层厚较小时, 其 XRD 谱主要呈现 TiN (111) 的衍射峰, 随着 TiB<sub>2</sub> 层厚度的增加, TiN (111) 衍射峰强度降低, 同时在其两侧出现了因调制结构而产生的“卫星峰”. 当 TiB<sub>2</sub> 层厚度增加到 1.8nm 后, 多层膜的 XRD 谱上出现了明显的 TiB<sub>2</sub> (0001) 衍射峰, 其两侧同样出现了卫星峰. 根据 TiN (111) 和 TiB<sub>2</sub> (0001) 卫星峰的峰位也可计算出多层膜的调制周期和其他调制结

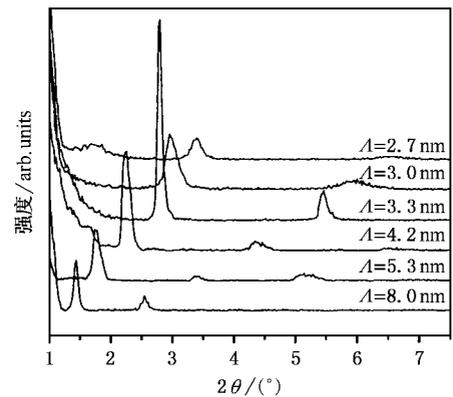


图 1 纳米多层膜的小角度 XRD 谱

构参数, 与根据小角 XRD 计算的结果相同. 进一步增加 TiB<sub>2</sub> 层的厚度到 5.6nm, 多层膜 XRD 谱中 TiB<sub>2</sub> (0001) 和 TiN (111) 衍射峰同时大大减弱为漫散峰, 多层膜呈现纳米晶或非晶的结构特征. 值得注意的是, 由 XRD 谱还可发现, TiN (111) 衍射峰的峰位随 TiB<sub>2</sub> 层厚的增加发生一定偏移: 当 TiB<sub>2</sub> 层厚小于 0.9nm 时峰位向低角方向偏移, 表明其晶面间距有增大的倾向, 超过 0.9nm 后, TiN (111) 衍射峰又向高角偏移, 表明晶面间距减小.

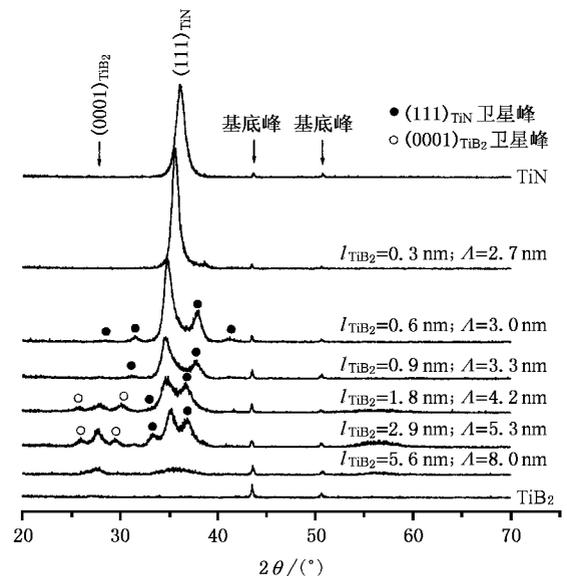


图 2 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜和 TiN、TiB<sub>2</sub> 的 XRD 谱

图 3 示出了 TiN (2.4nm) / TiB<sub>2</sub> (2.9nm) 多层膜垂直截面的高分辨透射电镜像 (HRTEM). 图中左上角的低倍像表明多层膜呈现成分周期变化的调制结构, 其中浅色区为 TiB<sub>2</sub> 层, 深色区为 TiN 层, 其层厚

比约为 1.2:1, 调制层间界面较为平直, 成分混合区较窄. 由 HRTEM 高倍像可以看出, 多层膜的点阵排列呈现 fcc-TiN 和 hcp-TiB<sub>2</sub> 共格外延生长的特征: TiB<sub>2</sub> 层(浅色区)的晶格像呈现矩形点阵排列, 标定为 hcp-TiB<sub>2</sub> 晶体中垂直于(0001)生长密排面的(10 $\bar{1}$ 0)晶面, 而与其共格生长的 TiN 层(深色区)的晶格像呈现等腰三角形排列(顶角约为 76°), 标定为 fcc-TiN 生长方向(111)晶带族的(1 $\bar{1}$ 0)晶面. 据此并结合图 2 XRD 分析结果可以确定, 多层膜形成了 TiN(111)与 TiB<sub>2</sub>(0001)面的共格外延生长, 具有图 4 所示  $\{111\}_{\text{TiN}} // \{0001\}_{\text{TiB}_2}$ ,  $110_{\text{TiN}} // 11\bar{2}0_{\text{TiB}_2}$  的共格关系.

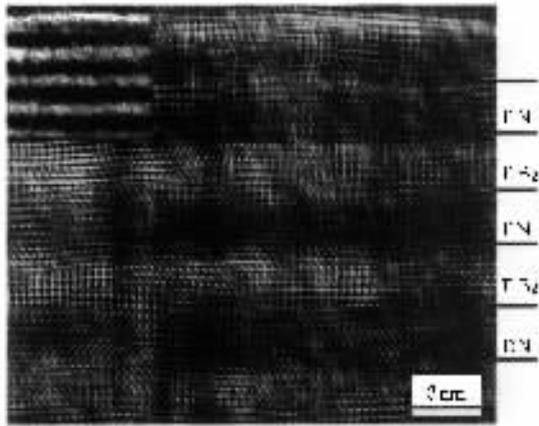


图 3 TiN(2.4nm)/TiB<sub>2</sub>(2.9nm) 纳米多层膜截面的 HRTEM 像

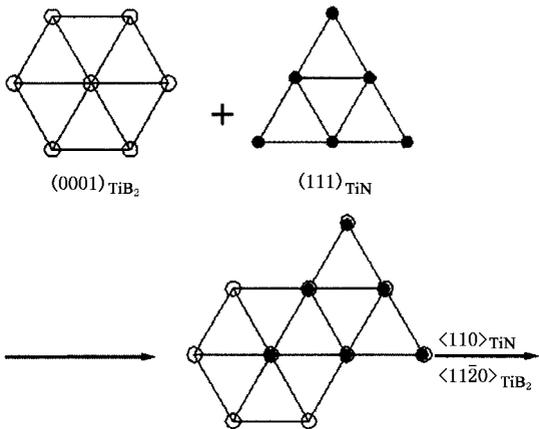


图 4 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜共格界面取向关系示意图

根据 fcc-TiN 的晶格常数  $a_{\text{TiN}} = 0.424\text{nm}$  和 hcp-TiB<sub>2</sub> 的晶格常数  $a_{\text{TiB}_2} = 0.303\text{nm}$ ,  $c_{\text{TiB}_2} = 0.323\text{nm}$  可知  $(111)_{\text{TiN}}$  和  $(0001)_{\text{TiB}_2}$  共格界面上最近邻 Ti 原子

间距存在约 1% 的晶格失配度, 所以多层膜共格生长时会产生晶格失配应力, 造成 HRTEM 像中 TiN 和 TiB<sub>2</sub> 层晶格条纹的弯曲以及前述 XRD 谱中 TiN(111)衍射峰的偏移. 此外, 在 HRTEM 像中还可以在调制层界面附近观察到刃型位错的存在, 位错的产生既可源于共格生长中由于存在晶格失配度而导致的畸变能积累, 亦可源于 TiB<sub>2</sub> 层增厚后生长的非晶化倾向. 然而, 不论其产生原因如何, 位错的形成都会减小多层膜共格外延生长的畸变能.

根据以上微结构的观察结果, 我们可以描述 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜的生长方式随 TiB<sub>2</sub> 层厚度增加而改变的过程: 初期沉积的 TiB<sub>2</sub> 单独沉积时形成非晶态; 当其沉积于结晶良好的 TiN(111)密排面上时, 由于 TiN 晶体的模板效应, TiB<sub>2</sub> 层晶化形成 hcp 结构并与 TiN 形成共格外延生长, 以降低体系的界面能. 此时多层膜因存在晶格失配度而产生共格应力, 其中 TiN 层受到拉应力, TiB<sub>2</sub> 层受到压应力, 从而造成 TiN 层晶面间距增大, 这就是前述 XRD 谱中(111)晶面衍射峰向低角度方向移动的原因. 随着 TiB<sub>2</sub> 层厚的增加, 一方面, 因 TiN 层晶体模板作用的逐步减弱, 而新沉积的 TiB<sub>2</sub> 分子在其本身生长面上具有非晶化倾向, 导致晶体缺陷的产生; 另一方面, 随 TiB<sub>2</sub> 层厚度增加而增大的共格畸变能需要形成晶体缺陷进行释放, 也导致多层膜中位错等晶体缺陷的产生. 晶体缺陷形成后部分释放了多层膜的共格畸变能, 所以 XRD 谱上 TiN(111)衍射峰又向高角度方向移动. 进一步增加 TiB<sub>2</sub> 层厚度至 5.6nm 后, 新沉积的 TiB<sub>2</sub> 层逐步形成非晶态, 从而破坏了 TiN 层与 TiB<sub>2</sub> 的共格外延生长. 并且, 由于此时 TiN 层在非晶态的 TiB<sub>2</sub> 层上形成晶体态也需要一定厚度的调整区, 而 2.4nm 的单层厚度难以满足这一要求, 因而, 多层膜在 TiB<sub>2</sub> 层厚度超过 5.6nm 后形成了非晶 TiN 和非晶 TiB<sub>2</sub> 交替生长的调制结构.

### 3.2. 多层膜的力学性能

准确测量高硬度薄膜的力学性能是非常困难的. 本文采用力学探针两步压入法<sup>[19]</sup>测量 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜的硬度和弹性模量: 首先采用 25mN 大载荷进行第一步压入, 根据薄膜/基体复合体受载硬度 HU(亦称广义硬度 Universal Hardness<sup>[20]</sup>)随压入载荷变化的曲线, 可以确定薄膜硬度不受基体变形影响的压入载荷应小于约 12mN, 所以在第二步压入

试验中选择 10mN 的载荷. 根据第二步压入薄膜的加卸载曲线, 由 Oliver 公式<sup>[20]</sup> 计算得到各薄膜样品的卸载硬度 HV 和弹性模量 E.

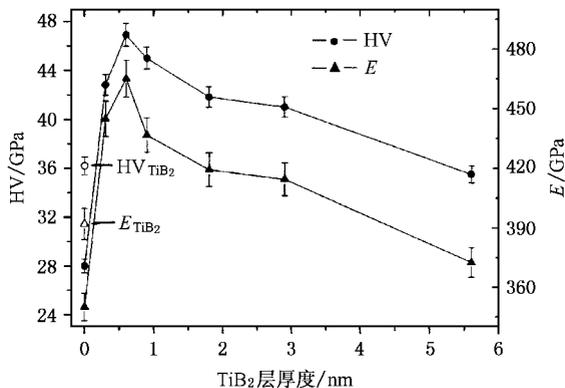


图 5 纳米多层膜的硬度与弹性模量随 TiB<sub>2</sub> 厚度变化的曲线

图 5 为 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜的硬度和弹性模量随 TiB<sub>2</sub> 厚度变化的曲线, 同时示出了 TiN 和 TiB<sub>2</sub> 单层膜的硬度和弹性模量. 图中, TiN 的硬度约为 28.0GPa, 弹性模量为 350GPa; TiB<sub>2</sub> 的硬度约为 36.2GPa, 弹性模量 390GPa. 在 TiN 中插入仅 0.3nm 的 TiB<sub>2</sub> 层形成多层膜后, 薄膜的硬度和弹性模量就迅速升高, 并在 TiB<sub>2</sub> 层厚为 0.6nm 时分别达到最高值 46.9GPa 和 465GPa, 多层膜呈现硬度与弹性模量异常升高的超硬效应. 随 TiB<sub>2</sub> 厚度继续增加, 多层膜的硬度与弹性模量略有降低, 但在 TiB<sub>2</sub> 层厚为 2.9nm 时仍明显高于 TiN 和 TiB<sub>2</sub> 单层膜的硬度和弹性模量. 当 TiB<sub>2</sub> 层厚度增大到 5.6nm 时, 多层膜的硬度和弹性模量明显降低, 并趋向于 TiN, TiB<sub>2</sub> 单层膜按混合法则计算得到的结果.

## 4. 讨 论

对于纳米多层膜的超硬效应, 尽管自从 Koehler 提出多层结构超硬材料的模量差强化理论<sup>[1]</sup>后, 又发展了多层膜的交变应力场模型<sup>[2]</sup>和 Hall—Petch 强化理论<sup>[3]</sup>, 但是这些基于位错运动在界面受阻的理论解释都要求多层膜具有如下的几个材料性质和微结构的要点: 由不同剪切模量的两种材料组成的多层膜的调制层应该足够薄, 使得位错不能在其中一层内(特别是低模量层内)增殖和运动; 更为重要的是, 多层膜必须形成成分调制结构, 且具有共格界面.

根据图 2TiN/TiB<sub>2</sub> 多层膜 XRD 谱中 TiN(111) 衍射峰峰位的移动, 可以得到多层膜中 TiN 层(111) 晶面间距随 TiB<sub>2</sub> 调制层厚度变化的关系. 如图 6 所示, 在 TiN 层中插入 TiB<sub>2</sub> 层形成纳米多层膜后, 两调制层间的共格界面引起共格应变, 使得 TiN(111) 晶面间距逐渐增大. 并在 TiB<sub>2</sub> 层厚度为 0.6—0.9nm 时达到最大值 0.258nm, 进一步增加 TiB<sub>2</sub> 层的厚度, 由于多层膜中晶体缺陷增多, 共格界面受到破坏, 共格应变能释放, TiN(111) 晶面间距又逐渐恢复. 当 TiB<sub>2</sub> 层厚度增至 5.6nm 后, TiN 层形成了非晶态, 所以不能给出其晶面间距. 显然, 对比图 5 和图 6 不难发现, 纳米多层膜中 TiN(111) 晶面间距的变化与薄膜的硬度之间存在着很好的对应关系, 而 TiN(111) 晶面间距的变化正是多层膜共格界面完整程度及应力状态的反映. 据此, TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜的微结构与力学性能随 TiB<sub>2</sub> 层厚的变化可分为三个阶段, 如表 1 所示.

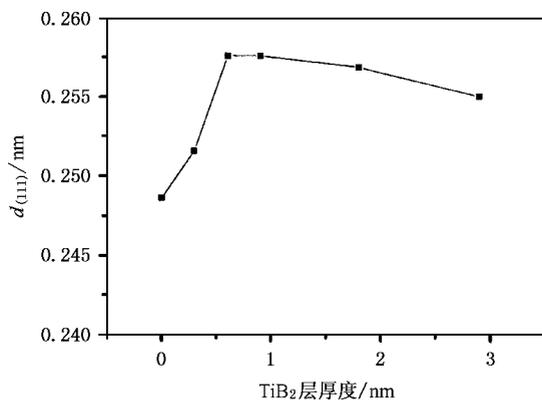


图 6 纳米多层膜中 TiN(111) 晶面间距随 TiB<sub>2</sub> 层厚度变化的曲线

表 1 纳米多层膜微结构与力学性能随 TiB<sub>2</sub> 层厚度的变化

TiB <sub>2</sub> 层/nm	微结构特征	力学性能
0.3—0.9	1. 形成异结构共格外延生长 2. 晶体完整性好 缺陷少 3. 产生拉、压交变应力场	产生超硬效应, 硬度和弹性模量达到最高值
0.9—2.9	1. 仍为异结构共格外延生长 2. 晶体缺陷增多 3. 拉、压交变应力场强度降低	仍具有超硬效应, 但硬度和弹性模量略有降低
> 2.9	1. 共格外延生长受到破坏 2. 形成非晶 TiN 和非晶 TiB <sub>2</sub> 的调制结构 3. 拉压交变应力场消失	超硬效应消失, 硬度和弹性模量趋于混合法则计算值

显然,  $f_{cc}$ -TiN/ $hcp$ -TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜在 TiB<sub>2</sub> 层厚度较小时完全满足多层膜的强化条件, 性质不同的 TiN 和 TiB<sub>2</sub> 层共格生长时因存在晶格失配度而形成拉、压交变的应力场. 这种应力场将会对位错穿过界面的运动产生巨大的阻力, 使多层膜得到了强化<sup>[21]</sup>. 另外,  $f_{cc}$ -TiN 和  $hcp$ -TiB<sub>2</sub> 具有不同的滑移系, 这样位错穿过共格界面时将形成转向, 同样会增加其移动阻力<sup>[6,7]</sup>, 也使多层膜强化. 随着 TiB<sub>2</sub> 厚度的增加, 多层膜中逐步产生位错等晶体缺陷, 破坏了共格结构, 释放了其共格畸变能, 从而多层膜的超硬效应逐步降低. 至 TiB<sub>2</sub> 的层厚增加到产生非晶后, 多层膜的共格界面完全破坏, 其硬度因而明显降低. 因此, 尽管研究<sup>[8,22]</sup>表明非晶态的 TiB<sub>2</sub> 晶化后硬度会有明显提高, 但 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜所呈现的超硬效应不仅仅源于 TiB<sub>2</sub> 调制层在 TiN 模板层上产生晶化后带来的力学性能提高, 更在于两调制层形成了异结构共格界面和外延生长的结构特征.

## 5. 结 论

采用溅射法制备的 TiN/TiB<sub>2</sub> 纳米多层膜由于 TiN(111)晶面的模板效应, 可使原为非晶态的 TiB<sub>2</sub> 在小于 2.9nm 的层厚时, 形成  $hcp$  结构的晶体态, 并与 TiN 形成共格外延生长, 其共格关系为  $\{111\}_{TiN} // \{0001\}_{TiB_2}$ ,  $110_{TiN} // 11\bar{2}0_{TiB_2}$ . 共格生长的多层膜中因晶格失配度形成的拉、压交变的应力场以及  $f_{cc}$ -TiN 和  $hcp$ -TiB<sub>2</sub> 滑移系的不同, 产生硬度和弹性模量升高的超硬效应, 最高硬度和弹性模量分别达到 46.9GPa 和 465GPa. 随 TiB<sub>2</sub> 厚度的增加, 多层膜中逐步产生晶体缺陷, 降低了其交变应力场的强度, 薄膜硬度略有降低. 继续增加 TiB<sub>2</sub> 层的厚度到 5.6nm 以后, TiB<sub>2</sub> 形成非晶态, 破坏了多层膜的共格外延生长, 多层膜形成非晶 TiN 和非晶 TiB<sub>2</sub> 交替的调制结构, 其硬度和弹性模量明显降低.

- [1] Koehler J S 1970 *Phys. Rev. B.* **2** 547
- [2] Andson P M and Li C 1995 *Nanostructure Mater.* **5** 349
- [3] Kato M, Mori T and Schwartz L H 1980 *Acta Metall.* **28** 285
- [4] Helmersson U, Todorova S, Barnett S A, Sundgren J E, Markert L C and Greene J E 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 481
- [5] Yashar P C and Sproul W D 1999 *Vacuum* **55** 179
- [6] Xu J H, Kamiko M, Zhou Y M, Lu G H, Yamamoto R, Yu L H and Kojima I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1189
- [7] Xu J H, Kamiko M, Zhou Y M, Yamamoto R, Li G Y and Gu M Y 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3674
- [8] Barnett S A, Madan A, Kim I and Martin K 2003 *MRS Bulletin* **28** 169
- [9] Kim I W, Quan Li, Marks L D and Barnett S A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 892
- [10] Lao J J, Huo X P, Yu X J, Li G Y and Gu M Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2259 (in Chinese) [劳技军、胡晓萍、虞晓江、李戈扬、顾明元 2003 物理学报 **52** 2259]
- [11] Li G Y, Lao J J, Tian J W, Han Z H and Gu M Y 2003 *J. Appl. Phys.* **95** 92
- [12] Wu D W, Fu D J, Mao X W, Ye M S, Peng Y G and 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]
- [13] Li D, Chu X, Cheng S C, Lin X W, David V P, Chung Y W, Wong M S and Sproul W D 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 203
- [14] Li D, Lin X W, Cheng S C, David V P, Chung Y W, Wong M S and Sproul W D 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1211
- [15] Wu M L, Lin X W, David V P, Chung Y W, Wong M S and Sproul W D 1997 *Thin Solid Films* **308** 113
- [16] Lao J J, Kong M, Zhang H J and Li G Y 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 1961 [劳技军、孔明、张慧娟、李戈扬 2004 物理学报 **53** 1961]
- [17] Wei L, Mei F H, Shao N, Li G Y and Li J G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1742 [魏 仑、梅芳华、邵楠、李戈扬、李建国 2005 物理学报 **54** 1742]
- [18] Kim C, Qadri S B, Scanlon M R and Cammarata R C 1994 *Thin Solid Films* **240** 52
- [19] Tian J W, Han Z H, Lai Q X, Yu X J, Li G Y and Gu M Y 2004 *Surf. Coat. Technol.* **176** 267
- [20] Oliver W C and Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [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] Wong M S and Lee Y C 1999 *Surf. Coat. Technol.* **120** 194

# The coherent growth and mechanical properties of non-isostructural TiN/TiB<sub>2</sub> nanomultilayers<sup>\*</sup>

Wei Lun Mei Fang-Hua Shao Nan Dong Yun-Shan Li Ge-Yang<sup>†</sup>

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

( Received 26 October 2004 ; revised manuscript received 3 March 2005 )

## Abstract

TiN/TiB<sub>2</sub> nanomultilayers with different TiB<sub>2</sub> layer thickness were prepared using multi-target magnetron sputtering method. The effects of TiB<sub>2</sub> layer thickness on the growth structure and mechanical properties of nanomultilayers were studied by X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy and nanoindentation respectively. The results reveal that the normally amorphous TiB<sub>2</sub> layers crystallize in close-packed hexagonal structure when its thickness is less than 2.9 nm due to the template effect of cubic TiN layers. Coherent growth is found between TiN and TiB<sub>2</sub> layers with the orientation relationship of  $\{111\}_{\text{TiN}}//\{0001\}_{\text{TiB}_2}$ ,  $110_{\text{TiN}}//11\bar{2}0_{\text{TiB}_2}$ . Because of the lattice misfit, an alternating tensile/compressive stress field develops in the nanomultilayers, which leads to the anomalous enhancement of hardness and elastic modulus. Maximum hardness and elastic modulus of 46.9 and 465 GPa are obtained at TiB<sub>2</sub> layer thickness of 0.6 nm. With increasing TiB<sub>2</sub> layer thickness, amorphous TiB<sub>2</sub> forms and blocks the coherent growth of the multilayers. Consequently, the hardness and elastic modulus of the films decrease gradually.

**Keywords** : TiN/TiB<sub>2</sub> nanomultilayers, coherent growth, crystallization, mechanical properties

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

<sup>\*</sup> Project supported by Shanghai Nanoscience Foundation ( Grant No. 0325nm084 ).

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