

# 反应磁控溅射 ZrN/AION 纳米多层膜的 晶体生长和超硬效应\*

刘 艳 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 2 月 22 日收到, 2006 年 4 月 7 日收到修改稿)

采用 Zr 靶和  $Al_2O_3$  靶通过在 Ar/ $N_2$  混合气氛中进行反应磁控溅射的方法制备了不同 AION 调制层厚和不同 ZrN 调制层厚的两个系列的 ZrN/AION 纳米多层膜. 利用 X 射线能量色散谱仪、X 射线衍射仪、高分辨透射电子显微镜和微力学探针研究了多层膜的成分、微结构和力学性能. 结果表明, 在 Ar/ $N_2$  混合气氛中对  $Al_2O_3$  进行溅射的过程中, N 原子会部分取代  $Al_2O_3$  中的氧原子, 形成 AION 化合物. 在 ZrN/AION 纳米多层膜中, 由于受到 ZrN 晶体调制层的模板作用, 溅射条件下以非晶态存在的 AION 层在其厚度小于 0.9nm 时被强制晶化并与 ZrN 层形成共格外延生长. 相应地, 多层膜的硬度明显提高, 最高硬度达到 33.0GPa. 进一步增加多层膜中 AION 调制层的厚度, AION 层形成非晶结构, 破坏了多层膜的共格外延生长, 导致其硬度逐步降低.

关键词: ZrN/AION 纳米多层膜, 外延生长, 非晶晶化, 力学性能

PACC: 6860, 6855, 6460M

## 1. 引 言

上世纪 70 年代以来, 以 TiN 为代表的过渡族金属氮化物薄膜由于具有高硬度、低摩擦系数等优异性能在工具涂层上取得了巨大的成功. 涂层刀具切削效率和使用寿命的显著提高有力地推动了机械制造业的技术进步. 随着高速、干式切削技术的发展, 要求刀具涂层在保证具备高硬度的同时还应具有优良的高温抗氧化性. 目前常用的氮化物涂层, 如 TiN, TiCN 和 TiAlN 等, 其最高抗氧化温度不超过  $800^\circ C$ <sup>[1]</sup>, 而高速切削时刀具前端温度往往高达  $1000^\circ C$  以上, 在此温度下, 氮化物涂层被氧化而失去功效. 另一方面, 氧化物陶瓷(如  $Al_2O_3$ )虽然具有优良的高温稳定性, 但其硬度不够高, 不能单独作为刀具涂层使用. 曾采用在氮化物或碳化物涂层的表面或中间加入约  $0.5\mu m$  厚的  $Al_2O_3$  等氧化物层的办法<sup>[2]</sup>来提高涂层的抗氧化性, 但终因会降低涂层的整体硬度, 收效不甚明显.

自 1987 年发现两种氮化物以纳米量级交替沉

积形成的纳米多层膜具有硬度超过 50GPa 的超硬效应<sup>[3]</sup>后, Sproul<sup>[4]</sup>在 1996 年提出了采用两种氧化物制备纳米多层膜的技术路线, 以期获得同时具有高硬度和高温抗氧化性的涂层材料. 然而, 制备的  $Al_2O_3/ZrO_2$ <sup>[5]</sup>和  $Y_2O_3/ZrO_2$ <sup>[6]</sup>纳米多层膜并未获得硬度增高的超硬效应. 分析认为, 两种氧化物的剪切模量差不多, 或沉积时形成非晶态结构是它们不能产生超硬效应的原因.

最近, 我们采用氮化物晶体层强制氧化物层晶化的技术路线, 成功地制备了具有超硬效应的 TiN/ $SiO_2$ <sup>[7]</sup>和 TiN/ $Al_2O_3$ <sup>[8]</sup>纳米多层膜. 研究表明, 通常为非晶的  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  调制层在厚度小于 1nm 时因 TiN 晶体层的模板作用而晶化, 并与 TiN 模板层形成共格外延生长, 多层膜相应地获得高达 44.5GPa 和 37.9GPa 的高硬度.

然而, 上述研究中, TiN,  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  均是采用化合物靶在 Ar 气氛中通过射频溅射获得的. 由于陶瓷靶溅射速率低, 这种制备纳米多层膜的方法难以在工业生产中推广应用.

为了获得高沉积速率的氮化物/氧化物纳米多

\* 国家自然科学基金(批准号 50571062)资助的课题.

† 通讯联系人 E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

层膜,本文研究了在 Ar, N<sub>2</sub> 混合气氛中采用反应溅射方法制备 ZrN/AlON 纳米多层膜的技术以及多层膜的生长结构与力学性能.

## 2. 实验方法

实验薄膜采用 ANELVA SPC-350 多靶磁控溅射仪制备. Zr 靶(纯度为 99.9%)安装在直流阴极上, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化合物靶(纯度为 99.99%)安装在射频阴极上. 抛光的不锈钢基片在丙酮和无水酒精中经超声清洗并干燥后装入真空室内可转动的基片架上. 基片到靶的距离为 5cm. 真空室背底真空优于  $4 \times 10^{-4}$  Pa 后,高纯 Ar(纯度为 99.999%)和 N<sub>2</sub>(纯度为 99.999%)作为溅射气体和反应气体充入真空室中,其分压分别为  $3 \times 10^{-1}$  Pa 和  $2 \times 10^{-2}$  Pa. 为了提高薄膜的结合力,在制备多层膜前先在基片上沉积一层厚约 150 nm 的 ZrN 过渡层. 溅射沉积多层膜时,基片架交替停留在 Zr 靶和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 靶前接受沉积材料,通过调节 Zr 靶和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 靶的功率以及基片在靶前停留的时间来控制多层膜中 ZrN 层和 AlON 层的厚度. 本实验中,分别制备了在一个调制周期中固定 ZrN 层厚度( $l_{ZrN}$ )为 2.3nm, AlON 层厚度( $l_{AlON}$ )变化范围为 0.3—2.2nm 以及另一个固定 AlON 层厚度为 0.5nm, ZrN 层厚度变化范围为 2.3—31nm 的两个纳米多层膜系列,所有实验薄膜总厚度均控制在 2 $\mu$ m. 镀膜过程中基片不施加负偏压,亦不加热.

此外,在不同 N<sub>2</sub> 分压( $0-1.6 \times 10^{-1}$  Pa)下溅射沉积了一系列 AlON 单层膜,以确定反应溅射中 N<sub>2</sub> 分压对 AlON 层中 N 含量的影响.

多层膜的微结构分析采用 Rigaku D/MAX 2550 VB/PC 型旋转靶 X 射线衍射仪(XRD)使用 Cu 靶,功率为 40kV  $\times$  100mA)和 Philips CM200-FEG 场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM);薄膜的组分采用 EDAX DX-4 能量色散谱仪(EDS)分析;利用 Fischerscope H100VP 微力学探针测量了薄膜的硬度.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. AlON 的形成

在采用金属 Zr 靶和氧化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 靶在 Ar, N<sub>2</sub> 混合气氛中通过反应溅射制备纳米多层膜的过程中,

除了会产生众所周知的溅射金属 Zr 与 N<sub>2</sub> 反应在基片上形成 ZrN 薄膜的化学过程外,溅射过程中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子(或离子)中的氧原子也会部分被氮原子所取代,图 1 示出了不同氮分压下溅射所得的薄膜中氮含量变化的 EDS 分析结果.

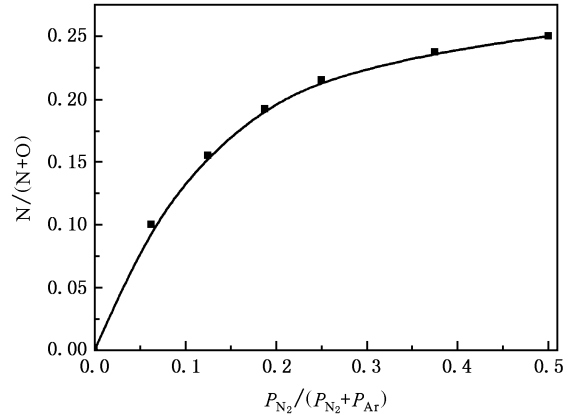
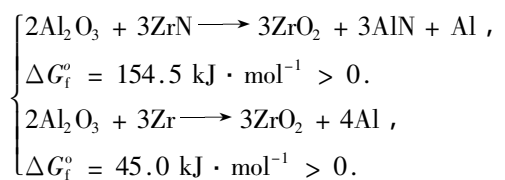


图 1 AlON 薄膜中的 N 含量随混合气氛中 N<sub>2</sub> 分压的变化

可见在较低 N<sub>2</sub> 分压的混合气氛中溅射所得的薄膜内就有少量 N 存在,并且,随着混合气氛中氮分压的提高,薄膜中的氮含量有所提高,但增幅减缓,即使混合气氛中氮分压达到气体总压的  $\frac{1}{2}$ ,薄膜中的 N 含量也仅占 N + O 总含量的  $\frac{1}{4}$ . 在制备多层膜时所用的  $2 \times 10^{-2}$  Pa 的氮分压(为气体总压的 0.06)下所沉积的 AlON 薄膜中 N/(N + O) 原子比约为  $\frac{1}{10}$ . XRD 分析表明,本文制备的 AlON 薄膜以非晶态存在,与 Xiao 等<sup>[10]</sup>采用 CVD 方法沉积的 AlON 薄膜结果相同. 大量研究<sup>[9,10]</sup>表明,当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中氧原子部分被氮原子取代后,由 AlN 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶而成的 AlON 材料的力学性能优于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并且其抗氧化温度高达 1200 $^{\circ}$ C.

另一方面,在 ZrN 和 AlON 互为基底形成多层膜时,两者界面上有可能发生以下反应<sup>[11]</sup>:



位于 ZrN 和 AlON 界面上的反应可以近似认为处于热力学平衡态,其吉布斯自由能远大于零表明两调制层间不会发生反应.

### 3.2. 不同 AION 调制层厚的多层膜

#### 3.2.1. 多层膜的微结构分析

图 2 示出了 ZrN(2.3nm)/AION(0.5nm)多层膜的 TEM 像.由图 2(a)可见多层膜呈现出柱状晶生长的特征,这种柱状晶结构是由 ZrN 和 AION 两层材料交替生长所形成的,贯穿了数十个调制周期.由于两种材料电子密度的差异,柱状晶中的 ZrN 层呈现深色条纹,而 AION 为浅色条纹.图 2(b)为图 2(a)中方

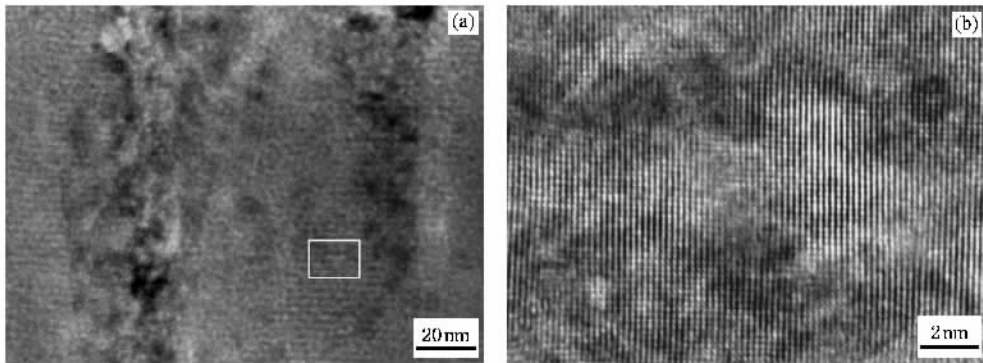


图 2 ZrN(2.3nm)/AION(0.5nm)纳米多层膜的截面 HRTEM 像 (a)低倍 (b)高倍

图 3 给出了具有不同 AION 调制层厚 ZrN/AION 纳米多层膜的低角度 XRD 谱.图中除 AION 层厚为 0.3nm 的样品外,各多层膜都产生了低角度衍射峰,表明薄膜内形成了明显的成分调制结构.采用修正的 Bragg 公式<sup>[12]</sup>可以由以上低角度 XRD 谱计算出各多层膜的调制周期  $\Delta$ .结合 EDS 分析得到的 Zr/Al 比以及 HRTEM 观察结果可以计算出各薄膜中 AION 层的厚度,并标于图 3 中.图中 AION 层厚为 0.3nm 的多层膜样品的低角度 XRD 谱中没有出现明显的衍射峰,是由于 AION 层太薄而分层结构不明显所致,但为便于叙述,仍标为  $l_{\text{AION}} = 0.3\text{nm}$ .

由图 4 ZrN 单层膜和具有不同 AION 调制层厚的纳米多层膜的 XRD 谱可见 ZrN 单层膜的 XRD 谱呈现出强度不高的 NaCl 结构(111)和(200)衍射峰,表明 ZrN 薄膜在这两个位向上择优生长,并且晶粒较细小. ZrN 与 AION 交替沉积形成多层膜后,多层膜的(200)衍射峰明显增强,并在 AION 层厚为 0.5nm 时达到最高值,该值高达 ZrN 单层膜(200)衍射峰强度的 5 倍以上;与此同时,多层膜的(111)衍射峰强度相应降低.表明在 ZrN 晶体层的模板效应下 AION 层发生晶化并与 ZrN 层形成共格外延生长.另外,薄膜的 XRD 谱中并无新的衍射峰出现,形

框区域的 HRTEM 像,图中的矩形晶格标定为与 NaCl 结构 ZrN 薄膜的(100)择优取向晶面相垂直的(001)晶面.尽管由于衬度差不够,该高分辨像中不能清楚地显示出多层膜的成分调制结构,但从视域尺寸上可以发现图中的晶格条纹已穿越了多个 ZrN, AION 层及其界面,表明多层膜中的 AION 层在 ZrN 晶体层的模板作用下晶化,并与 ZrN 形成共格外延生长的柱状晶.但由于 AION 层厚仅为 0.5nm,仅由 HRTEM 的观察结果难以直接确定其晶体结构.

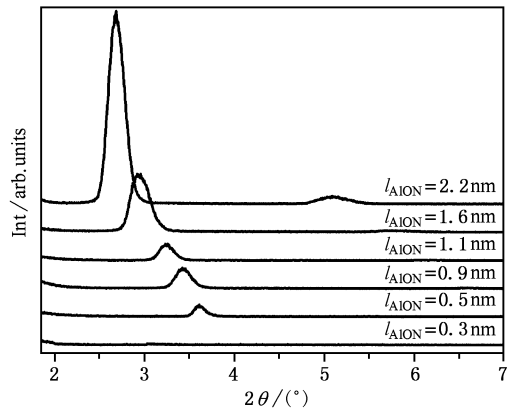


图 3 不同 AION 调制层厚的纳米多层膜的低角度 XRD 谱

成的多层膜仍保持与 ZrN 单层膜相同的 NaCl 结构.结合 HRTEM 观察结果,可以认为 AION 被晶化为 NaCl 结构的质晶.进一步增加 AION 层的厚度,多层膜的(200)衍射峰强度逐步降低,而(111)衍射峰强度相应略有增强.当 AION 层厚增加至 2.2nm 时,多层膜的(200)衍射峰强度已减小到与 ZrN 单层膜衍射峰相当的水平,表明随着 AION 层厚的增加,ZrN 晶体层的模板效应消失,AION 层逐步非晶化,其与 ZrN 晶体层之间的共格外延生长遭到破坏.最终多层膜中形成晶态 ZrN 与非晶 AION 交替生长的层状

结构.

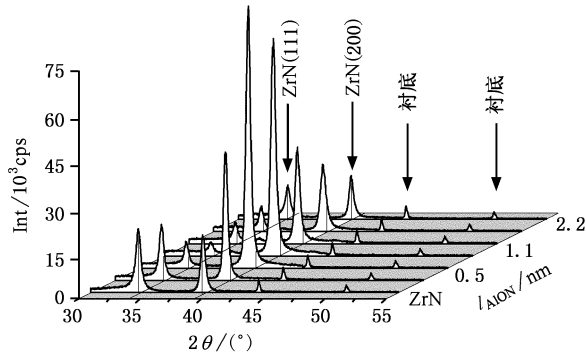


图4 不同 AION 层厚多层膜( $l_{\text{ZrN}} = 2.3\text{nm}$ )和 ZrN 单层膜的 XRD 谱

仔细观察图 4 还可以发现:与 ZrN 单层膜或 AION 层厚超过 1.6nm 的多层膜相比较,两调制层间形成共格外延生长的多层膜(AION 层厚在 0.3—1.6nm 范围内)的衍射峰呈现出向低角度移动的特征.这种衍射峰峰位的移动对应于相应的晶面间距的变化,图 5 示出了 ZrN(200)晶面间距随 AION 调制层厚度变化的关系.随着 AION 层厚度的增加,ZrN(200)晶面间距增大,并在 AION 层厚为 0.5—0.9nm 时晶面间距达到最大值.之后随着 AION 层厚的继续增加,ZrN 的晶面间距逐渐回复正常.这一现象表明,在 AION 晶化并与 ZrN 形成共格外延生长的同时,由于两层材料存在晶格错配度,ZrN 晶体受到拉伸应力,相应地,AION 层会受到压缩应力,纳米多层膜中形成了周期与其成分调制周期相同的拉、压交替的交变应力场.之后,随着 AION 的非晶化,多层膜的共格界面受到破坏,其共格应力也逐渐消失.

### 3.2.2. 多层膜生长结构的讨论

ZrN/AION 纳米多层膜中,AION 层在厚度小于约 1nm 时,由于 ZrN 晶体层的模板作用晶化为 NaCl 结构的赝晶体.非晶层晶化现象在  $\text{TiN}/\text{CN}_x$ <sup>[13,44]</sup>,  $\text{TiN}/\text{SiC}$ <sup>[15]</sup>,  $\text{TiN}/\text{TiB}_2$ <sup>[16]</sup>,  $\text{TiN}/\text{SiO}_2$ <sup>[7]</sup> 以及  $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[8]</sup> 等体系中也均有报道.原以非晶态存在的  $\text{CN}_x$ , SiC,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在晶体层 TiN 的模板作用下被强制晶化,并与模板层材料形成共格外延生长的结构.尤其在  $\text{TiN}/\text{SiO}_2$  和  $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米多层膜中,氧化物与本文中的 AION 一样晶化成 NaCl 结构的赝晶.所不同的是,以上两个多层膜体系中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层在 NaCl 结构的 TiN(111)择优取向晶面上被晶化,而本文中 AION 非晶层则在同为 NaCl 结构的 ZrN 的(200)晶面上被晶化.气相沉积薄膜在以原子态或分

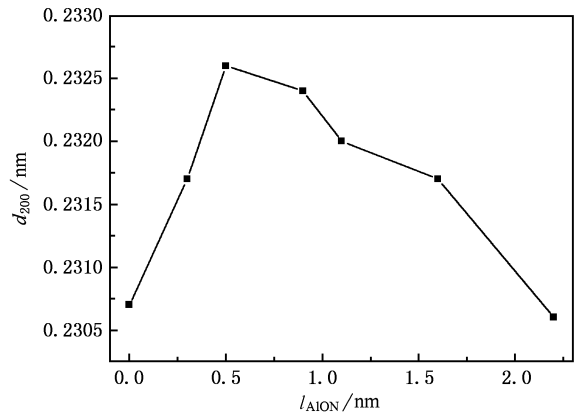


图5 ZrN/AION 多层膜中 ZrN(200)晶面间距随 AION 层厚变化的曲线

子态初期形核生长时,基片的表面状态对其生长结构有着重要的影响.多层膜中,由于受到 NaCl 结构 ZrN 层表面的模板作用,非晶态 AION 在沉积初期形成与 ZrN 晶体结构相匹配的晶态(赝晶),并与 ZrN 形成共格界面以降低体系的能量.然而,随着 AION 层厚度的增加,模板层的作用逐渐减弱,后沉积的 AION 粒子在同质表面上生长,又逐步形成非晶态,并且破坏了多层膜的共格外延生长结构.

此外,多层膜的 XRD 分析还表明,AION 层晶化并与 ZrN 层共格外延生长的 ZrN/AION 多层膜的(200)衍射峰强度显著强于 ZrN 单层膜,表明多层膜的晶体完整性明显优于 ZrN 单层膜.体现了纳米多层膜中晶体生长的相互促进作用,即非晶层被晶体相模板层强制晶化后,又反过来促进模板相晶体完整性的提高.气相沉积薄膜的生长过程中,到达生长表面的粒子(原子、分子及其团簇)的迁移能力对薄膜生长的晶体完整性有重要影响,沉积粒子的迁移能力强,就可以由较低势场的亚稳位置越过能垒到达具有更低势场的稳定位置,从而提高薄膜的晶体完整性.而沉积粒子的迁移能力不但与其剩余的能量以及基片温度有关,还受生长表面的性质和结构的影响.ZrN/AION 纳米多层膜中,在晶化为 NaCl 结构的 AION 表面上沉积的 ZrN 粒子的迁移能力要优于其沉积在同质材料(ZrN)上,由此形成的共格外延生长的多层膜晶体完整性优于 ZrN 单层薄膜.

### 3.2.3. 多层膜的力学性能

为了准确测量 ZrN/AION 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<sup>[17]</sup>.第一步压入试验时采用足够大的压入载荷(50mN),通过膜/基复合体的加载曲线转换后得到卸载硬度 HU(亦

称广义硬度 Universal Hardness<sup>[18]</sup>随压入载荷的变化曲线,如图 6 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 4mN 后的一定压入载荷范围内形成一个高硬度平台区,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 10mN 对复合膜进行小载荷压入试验.通过加卸载曲线可以由 Oliver-Pharr 公式<sup>[19]</sup>计算出薄膜的卸载硬度 HV.

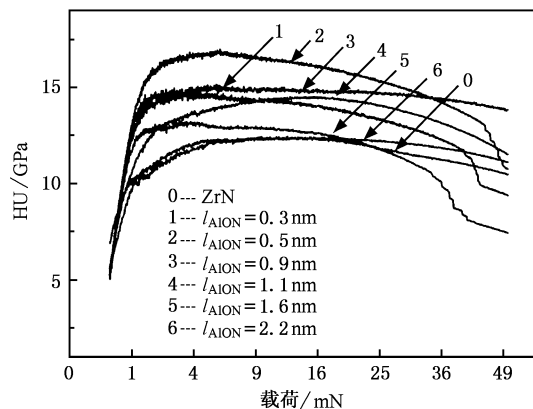


图 6 ZrN 单层膜和不同 AION 层厚的纳米多层膜卸载硬度与载荷的关系

图 7 示出了多层膜硬度随 AION 层厚变化的曲线. ZrN 单层膜的硬度为 23.8GPa. 多层膜的硬度随 AION 层厚度的增加而迅速上升,并在 AION 层厚为 0.5nm 时达到最高值 33GPa. 进一步增加 AION 层厚,多层膜的硬度值逐步下降,到 AION 层厚达到 2.2nm 时,多层膜的硬度已经降低到与 ZrN 单层膜相当的水平.

现有对多层膜的超硬效应的解释,如调制层材

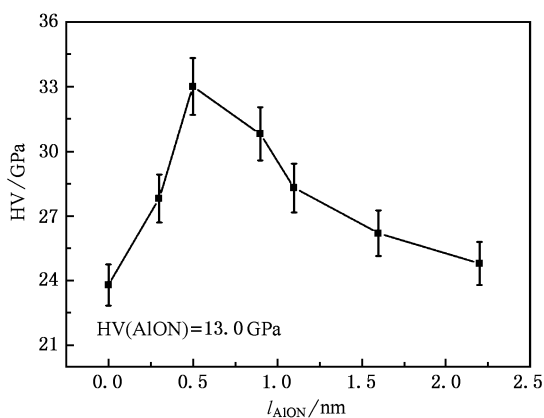


图 7 纳米多层膜的硬度随 AION 层厚度变化的关系

料的模量差异引起的位错移动界面受阻理论(模量差异理论)<sup>[20]</sup>、因共格外延生长的调制层晶格常数差异而产生的交变应力场理论<sup>[21]</sup>和经典的 Hall-Petch 理论<sup>[22]</sup>等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模量差;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)两调制层应该形成具有明锐成分差异的共格界面.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.显然,以上对 ZrN/AION 纳米多层膜微结构的研究表明,当 AION 层厚度小于约 1nm 时,多层膜满足以上强化的条件,呈现出高的硬度.随着厚度的增加,AION 层形成了非晶态,多层膜的共格界面亦受到破坏,加之低硬度的非晶 AION 含量增加,薄膜的力学性能随之降低.

### 3.3. 不同 ZrN 调制层厚的多层膜

基于上述结果,选择  $l_{AION}$  固定在 0.5nm(此时多层膜形成的共格外延生长状态最好)制备了一系列不同  $l_{ZrN}$  的纳米多层膜,用以研究 ZrN 层厚度变化对多层膜生长结构和力学性能的影响.由图 8 可见,当  $l_{ZrN}$  在 2.2—3.9 nm 范围内变化时,多层膜衍射峰的强度变化不大,仍呈现强烈的(200)择优取向.但是当  $l_{ZrN}$  进一步增加时,多层膜衍射峰的强度逐步减弱并呈现宽化.表明随着 ZrN 厚度的增加,多层膜因异质材料共格外延生长而产生的晶体生长互促效应的消失,其良好的晶体完整性受到破坏.相应地,多层膜的硬度也由于共格界面的消失而逐步降低,如图 9 所示.

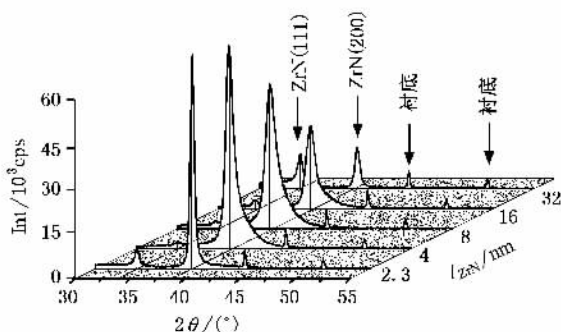


图 8 不同 ZrN 层厚的多层膜的 XRD 谱 ( $l_{AION} = 0.5\text{nm}$ )

以上结果表明,对于 ZrN/AION 多层膜,硬度对于作为模板层的 ZrN 层的厚度并不敏感,其厚度为

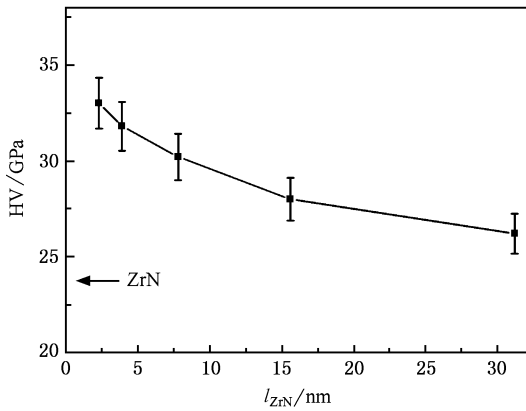


图9 纳米多层膜的硬度随 ZrN 层厚度变化的关系

8nm 时,多层膜的硬度仍保持在 30GPa 以上.而另一方面,为了得到高硬度,氧化物调制层的厚度必须控制在小于 0.9nm 的水平上.因而只要提高氮化物的沉积速率就可以显著提高这类多层膜的生产效率.本文在 Ar, N<sub>2</sub> 混合气氛中通过直流阴极反应溅射所得的 ZrN 层具有很高的沉积效率,而射频溅射所得

的 AlON 层也不会明显降低多层膜的抗氧化能力.与以往采用化合物靶溅射得到的 TiN/SiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>,TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[8]</sup>纳米多层膜相比,这种采用反应溅射制备高硬度氮化物/氧化物纳米多层膜的工艺方法因其沉积效率高而具有相当的工业应用前景.

## 4. 结 论

反应磁控溅射所得的 ZrN/AlON 纳米多层膜中,射频溅射 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 靶所得的 AlON 薄膜中氮含量小于非金属总量的 10%;多层膜中,在 ZrN 的模板作用下,AlON 层在厚度为 0.3—0.9nm 范围内晶化,并以孪晶形式与 ZrN 层共格外延生长,促进了 ZrN/AlON 纳米多层膜的晶体完整性.与之相应的是,多层膜的硬度得到明显提高,其最高硬度达到 33GPa.随着自身厚度的进一步增加,AlON 层转变为非晶结构,阻断了纳米多层膜的共格外延生长,多层膜的硬度亦随之急剧降低.

- [ 1 ] Paldey S , Deevi S C 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **342** 58
- [ 2 ] Layous A A , Freinkel D M , Israel R 1992 *Surf. Coat. Technol.* **56** 89
- [ 3 ] Helmersson U , Todorova S , Barnett S A 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 481
- [ 4 ] Sproul W D 1996 *Science* **273** 889
- [ 5 ] Sproul W D 1996 *Surf. Coat. Technol.* **86-87** 170
- [ 6 ] Yashar P , Barnett S A , Hultman L *et al* 1999 *J. Mater. Res.* **14** 3614
- [ 7 ] 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 ]
- [ 8 ] Wei L , Kong M , Dong Y S *et al* 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 074302
- [ 9 ] Xiao W D , Jiang X 2004 *J. Cryst. Grow.* **264** 165
- [ 10 ] Wang X D , Wang F M , Li W C 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **342** 245
- [ 11 ] Knacke O , Kubaschewski K , Hesselmann K 1991 *Thermochemical properties of inorganic substances II* 2nd ( Springer-Verlag Berlin Heidelberg ) pp. 2103 2409
- [ 12 ] Kim C , Qadri S B , Scanlon M R *et al* 1994 *Thin Solid Films* **240** 52
- [ 13 ] Li D , Chu X , Cheng S C *et al* 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 203
- [ 14 ] 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 ]
- [ 15 ] Lao J J , Kong M , Zhang H J , Li G Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1961 (in Chinese) [ 劳技军、孔 明、张慧娟、李戈扬 2004 物理学报 **53** 1961 ]
- [ 16 ] Wei L , Mei F H , Shao N , Li G Y , Li J G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4846 (in Chinese) [ 魏 仑、梅芳华、邵 楠、李戈扬、李建国 2005 物理学报 **54** 4846 ]
- [ 17 ] Tian J W , Han Z H , Lai Q X *et al* 2004 *Surf. Coat. Technol* **176** 267
- [ 18 ] Germany Normal. DIN 50359-1 : 1997-10.
- [ 19 ] Oliver W C , Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [ 20 ] Koehler J S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 547
- [ 21 ] Kato M , Mori T , Schwartz L H 1980 *Acta Metall.* **28** 285
- [ 22 ] Anderson P M , Li C 1995 *Nanostructure Mate.* **5** 349

# Crystal growth and superhardness effects of ZrN/AION nanomultilayers synthesized by reactive magnetron sputtering \*

Liu Yan Dong Yun-Shan Yue Jian-Ling Li Ge-Yang<sup>†</sup>

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

( Received 22 February 2006 ; revised manuscript received 7 April 2006 )

## Abstract

Two series of ZrN/AION nanomultilayers were synthesized by reactively sputtering zirconium and aluminum oxide targets in the gaseous mixture of argon and nitrogen. The thickness of ZrN layers was fixed in one of the series and the thickness of AION layers in the other. The composition, microstructure and mechanical properties of films were characterized by X-ray energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy and nanoindentation. The investigation results indicate that during the process of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> target sputtering in the mixed atmosphere, part of oxygen atoms in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were replaced by nitrogen atoms, leading to the formation of aluminum oxynitride, AION. Under the influence of the "template effects" of ZrN layers, the AION layers that used to exist as amorphous under sputtering conditions were forced to crystallize and grew epitaxially with the ZrN layers when the thickness of AION was limited to less than 0.9 nm. Correspondingly, the hardness of multilayers was remarkably enhanced to its maximum value of 33.0GPa. A further increase in the thickness of AION layers led to the crystalline AION layers transforming into amorphous. The epitaxial growth of multilayers was blocked, accompanied by the decline of hardness.

**Keywords** : ZrN/AION nanomultilayers, epitaxial growth, forced crystallization of amorphous, superhardness

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

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

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