

# SiO<sub>2</sub> 的赝晶化及 AlN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜的超硬效应\*

赵文济 孔 明 黄碧龙 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 7 月 21 日收到, 2006 年 8 月 10 日收到修改稿)

采用反应磁控溅射法制备了一系列不同 SiO<sub>2</sub> 层厚度的 AlN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜, 利用 X 射线衍射仪、高分辨透射电子显微镜和微力学探针表征了多层膜的微结构和力学性能, 研究了 SiO<sub>2</sub> 层在多层膜中的晶化现象及其对多层膜生长方式及力学性能的影响. 结果表明, 由于受 AlN 六方晶体结构的模板作用, 溅射条件下以非晶态存在的 SiO<sub>2</sub> 层在其厚度小于 0.6 nm 时被强制晶化为与 AlN 相同的六方结构赝晶体并与 AlN 形成共格外延生长. 由于不同模量的两调制层存在晶格错配度, 多层膜中产生了拉、压交变的应力场, 使得多层膜产生硬度升高的超硬效应. SiO<sub>2</sub> 随层厚的进一步增加又转变为以非晶态生长, 多层膜的外延生长结构受到破坏, 其硬度也随之降低.

关键词: AlN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜, 赝晶化, 应力场, 超硬效应

PACC: 6860, 6855, 6460M

## 1. 引 言

现代加工技术的发展对刀具涂层提出了更高的要求, 需要其同时具有高硬度和高抗氧化温度. 基于两种氮化物以纳米量级交替沉积形成的纳米多层膜硬度升高的超硬效应<sup>[1]</sup>, Sproul 提出了采用两种氧化物制备高硬度纳米多层膜的技术路线<sup>[2]</sup>, 以期满足高速切削和干式切削时刀具刃口高达 1000℃ 对涂层材料提出的苛刻要求. 然而, 按此路线制备的 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米多层膜却未能获得硬度的提高. 分析认为, 由于形成了非晶结构(ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)或是尽管形成共格外延生长结构但两组成物剪切模量差不够大(ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)是这两种氧化物纳米多层膜未能得到强化的原因.

最近, 我们利用纳米多层膜晶体生长的“模板效应”, 使通常为非晶态的 SiO<sub>2</sub> 在 TiN 或 VN 晶体层组成的纳米多层膜中结晶化, 并与 TiN 或 VN 形成共格外延生长结构, 由此获得的 TiN/SiO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>和 VN/SiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>都产生了硬度升高的超硬效应. 值得注意的是, 以上强制非晶 SiO<sub>2</sub> 晶化的 TiN 和 VN 均属 NaCl 结构的立方晶系. 事实上, 以往对陶瓷纳米多层膜材料体系的实验研究和超硬机理微结构模型的理论

分析, 均是在立方晶体结构中展开的.

本文研究了 SiO<sub>2</sub> 在六方纤锌矿结构 AlN(h-AlN)晶体层模板作用下的晶化现象, 以及由此得到的 AlN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜的超硬效应.

六方结构的 AlN 薄膜由于硬度仅为约 20 GPa, 不常单独作为刀具涂层使用, 但由于其具有优异的高温抗氧化性而成为刀具涂层的重要组成部分. 例如, 在 TiN 中加入 Al 形成的 (Al, Ti)N 多元薄膜就具有 35 GPa 的硬度和 800℃ 的抗氧化温度<sup>[5]</sup>, 均远高于 TiN 24 GPa 和 600℃ 的硬度和抗氧化温度. 若能通过超硬效应使 AlN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜获得硬度的提高, 这种采用具优异抗氧化性的 AlN 和 SiO<sub>2</sub> 组成的多层膜将更具应用价值.

## 2. 实 验

一系列具有不同 SiO<sub>2</sub> 层厚的 AlN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜以及 AlN/SiO<sub>2</sub> 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. Al 靶(纯度为 99.99%)和 SiO<sub>2</sub> 靶(纯度为 99.9%)分别由两个独立的射频阴极控制. 抛光的不锈钢基片在丙酮和无水酒精中经超声波清洗后装入真空室内可转动的基片架上, 基片到靶的距离为 5 cm. 背底真空优于 4

\* 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

$\times 10^{-4}$  Pa 后,高纯 Ar(纯度为 99.999%)和 N<sub>2</sub>(纯度为 99.999%)的混合气体充入真空室中,其分压分别控制为  $3.2 \times 10^{-1}$  Pa 和  $1.2 \times 10^{-1}$  Pa. 制备多层膜前先在基片上沉积一层厚约 80 nm 的 AlN 过渡层,进而采用基片架交替停留在 SiO<sub>2</sub> 靶和 Al 靶前接受 SiO<sub>2</sub> 和反应溅射 AlN 的方法获得具有成分调制结构的纳米多层膜,并通过各靶的溅射功率及基片在靶前停留的时间控制多层膜中 AlN 层和 SiO<sub>2</sub> 层的厚度. 本实验中,各多层膜样品每个调制周期中 AlN 层的厚度( $l_{\text{AlN}}$ )固定为 3.6 nm, SiO<sub>2</sub> 层厚度( $l_{\text{SiO}_2}$ )的变化范围为 0.4—1.2 nm,所有实验薄膜的总厚度均约为 2  $\mu\text{m}$ . 多层膜沉积过程中,基片不加热亦不施加偏压.

在制备多层膜之前,先在不同 N<sub>2</sub> 分压下制备了一系列 SiO<sub>2</sub> 单层膜以研究在 Ar, N<sub>2</sub> 混合气体中溅射 SiO<sub>2</sub> 靶所得薄膜的渗氮情况. 通过对单层膜的成分分析发现在不同 N<sub>2</sub> 分压下制得的 SiO<sub>2</sub> 单层膜均不含氮元素. 这一结果表明,采用反应溅射技术可以制备 AlN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜.

多层膜的微结构分析采用 JEM2100F 场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和 Rigaku D/MAX 2550 VB/PC 型旋转靶 X 射线衍射仪(XRD);利用 Fischerscope H100 VP 微力学探针测量了薄膜的硬度,采用维氏压头. SiO<sub>2</sub> 单层膜的成分分析采用 EDAX DX-4 X 射线能量色散谱仪(EDS).

## 3. 结果

### 3.1. 微结构

由图 1 AlN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜的低角度 XRD 谱可见, SiO<sub>2</sub> 层厚大于 0.4 nm 的各多层膜都呈现出明显的衍射峰,表明这些多层膜都形成了成分周期变化的调制结构,且界面清晰. 采用修正的 Bragg 公式<sup>[6]</sup>可以计算出多层膜的调制周期  $\Lambda$ . 由于本研究中各多层膜样品每个调制周期内 AlN 层的厚度相同,均为 3.6 nm,因而可以确定多层膜中 SiO<sub>2</sub> 调制层的厚度,并标于图 1 中. SiO<sub>2</sub> 层厚减小至 0.4 nm 时,多层膜可能因界面成分混合而很难显示分层结构,但为便于叙述,仍将此样品称为 SiO<sub>2</sub> 层厚为 0.4 nm 的多层膜.

XRD 分析表明,本文沉积条件下所得的 SiO<sub>2</sub> 单

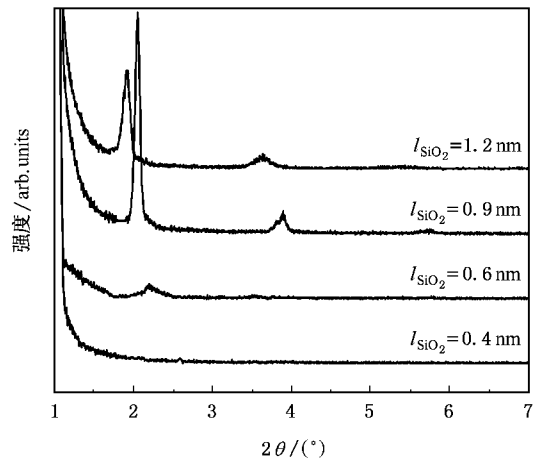


图 1 不同 SiO<sub>2</sub> 层厚多层膜的低角度 XRD 谱

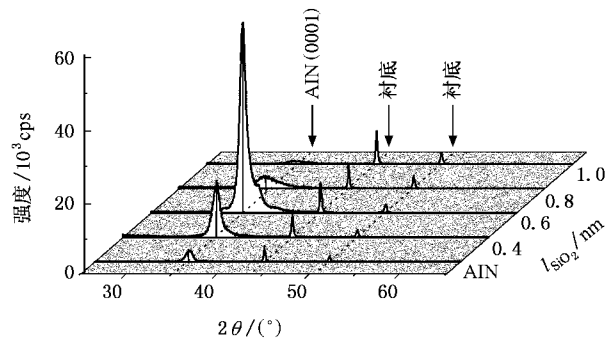


图 2 不同 SiO<sub>2</sub> 层厚的多层膜及 AlN 单层膜的 XRD 谱

层膜以非晶态形式存在(未示出). 图 2 的 XRD 谱显示, AlN 单层膜呈现出强度不高的六方结构(0001)衍射峰. 插入 SiO<sub>2</sub> 调制层形成多层膜后,其(0001)衍射峰迅速增强,并在 SiO<sub>2</sub> 层厚为 0.6 nm 时达到 AlN 单层膜相应衍射峰强度的十余倍,结合随后的 HRTEM 分析可知,这种衍射峰强度大幅升高的原因是多层膜中的 SiO<sub>2</sub> 层产生了晶化并与 AlN 的(0001)面形成共格外延生长. 然而,进一步增加 SiO<sub>2</sub> 层的厚度到 0.9 nm 后,多层膜(0001)衍射峰的强度迅速减弱并宽化,表明此时 SiO<sub>2</sub> 层随厚度的增加又转变为以非晶态生长,从而阻断了多层膜的共格外延生长,多层膜形成纳米晶 AlN 与非晶 SiO<sub>2</sub> 交替的调制结构.

图 3 示出了 AlN(3.6 nm)/SiO<sub>2</sub>(0.6 nm)多层膜截面的 HRTEM 像. 图 3(a)的低倍像显示多层膜形成了良好成分周期变化的调制结构,其调制层较平直,界面清晰,图中浅色衬度条纹对应于 SiO<sub>2</sub> 层,深

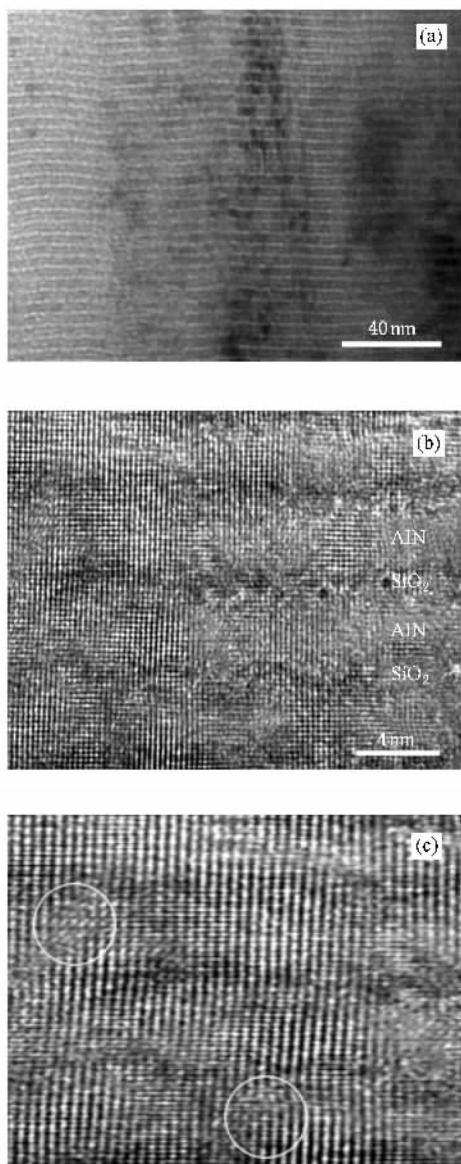


图 3 AlN (3.6 nm)/SiO<sub>2</sub> (0.6 nm) 多层膜低倍 (a) 和高倍 (b) 截面 HRTEM 像以及 (b) 图局部经纵向压缩后的放大像 (c)

色条纹为 AlN 层. 从图中可以观察到柱状晶生长的特征. 图 3(b) 的高倍像显示了多层膜中垂直于 *h*-AlN 六方晶体 (0001) 生长面的 (11 $\bar{2}$ 0) 晶面. 图中矩形的晶格条纹不但在平行于生长方向的 AlN 层中保持连续并在垂直于多层膜的生长方向连续穿越多个调制周期和它们的界面, 表明多层膜中的 SiO<sub>2</sub> 层在此厚度下为晶态, 并与 AlN 层形成共格外延生长结构. 结合图 2 多层膜 XRD 谱中未发现任何 SiO<sub>2</sub> 衍射峰的结果, 可以认为 SiO<sub>2</sub> 在此厚度下形成了与 *h*-AlN 结构相同的孪晶体.

仔细观察图 3(b) 还可发现, 晶格条纹在穿越

SiO<sub>2</sub> 层时常呈现弯曲. 将图 3(b) 的左半边放大一倍并在高度方向压缩 50% (宽度方向不压缩) 得到的图 3(c) 可以更清楚地显示这种晶格条纹的弯曲. 此外, 图中还可以发现由晶格失配累积而形成的刃型位错 (如图 3(c) 中的圆圈区域内). 以上观察表明, 尽管在 AlN 层晶体结构的模板作用下, SiO<sub>2</sub> 层形成了与 *h*-AlN 结构相同的孪晶体, 但由于这种孪晶体的原子处于非平衡位置, 其恢复到平衡位置的趋势将对共格生长的 AlN 层产生应力, 多层膜中因而产生拉压交替的应力场以及为松弛应力而产生的失配位错.

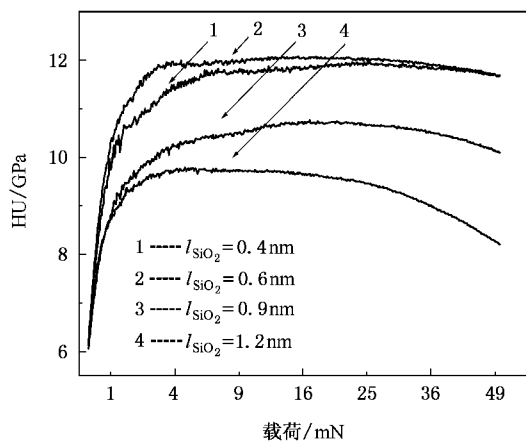


图 4 不同 SiO<sub>2</sub> 层厚多层膜受载硬度与载荷的关系

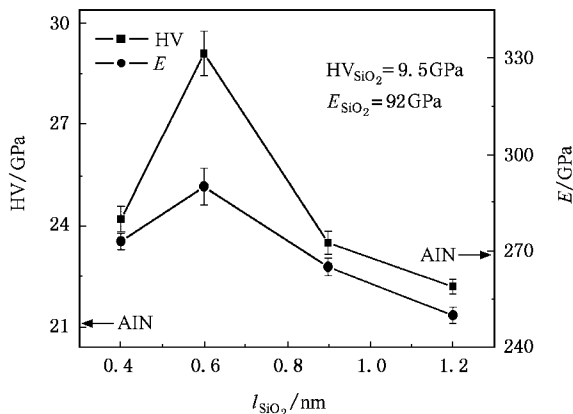


图 5 多层膜的硬度和弹性模量随 SiO<sub>2</sub> 层厚度变化的关系

### 3.2. 力学性能

为了准确测量多层膜的硬度, 实验中采用了一种基于微力学探针的两步压入法<sup>[7]</sup>. 第一步压入试验时采用足够大的压入载荷 (50 mN), 通过膜/基复合体的加载曲线转换后可得到的受载硬度 HU (亦

称广义硬度 universal hardness<sup>[8]</sup>)随压入载荷的变化曲线,如图 4 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 3 mN 后的一定压入载荷范围内形成一个高硬度平台区,若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 20 mN 载荷对复合膜进行第二步的小载荷压入试验. 通过所得的加卸载曲线可以由 Oliver-Pharr 公式<sup>[9]</sup>计算出薄膜的卸载硬度 HV 和弹性模量  $E$ .

由图 5 多层膜硬度和弹性模量随 SiO<sub>2</sub> 层厚度变化的曲线可见,AlN 单层膜的硬度为 21 GPa,弹性模量 270 GPa,非晶 SiO<sub>2</sub> 单层膜的硬度为 9.5 GPa,弹性模量 92 GPa. 在 AlN 中插入 SiO<sub>2</sub> 调制层后,所形成多层膜的硬度和弹性模量随即得到提高,并在 SiO<sub>2</sub> 层厚为 0.6 nm 时达到最大值 29.1 GPa 和 290 GPa. 而后随着 SiO<sub>2</sub> 层厚的进一步增加,多层膜的硬度迅速下降,并逐步趋向 AlN 单层膜的硬度,弹性模量亦下降到低于 AlN 单层膜的值. 多层膜弹性模量的变化趋势虽然与硬度相似,但其相对 AlN 单层膜的最大增量仅为 7.4%,而多层膜的最大硬度增量达到 38.6%. 结合微结构分析可以发现,多层膜硬度与弹性模量的升高与其 SiO<sub>2</sub> 层的晶化有很好的对应关系.

## 4. 讨 论

### 4.1. 生长结构

以上多层膜中 SiO<sub>2</sub> 层在很小厚度时被强制晶化的现象与纳米多层膜特殊生长方式下的热力学和动力学条件有关. 在热力学方面,由于 AlN 晶体层的“模板效应”,初期沉积于其上的异质材料(SiO<sub>2</sub>)具有与晶体层(AlN)形成共格界面而呈现晶体态的倾向,以利于体系能量的降低. 当然,这种共格界面的形成还需要动力学条件的配合. 众所周知,气相沉积薄膜生长中最重要的动力学条件是沉积粒子在薄膜生长面上的移动性<sup>[10]</sup>,沉积粒子的移动能力强,它们就可以在薄膜的生长面上克服能量势垒从较低势能的亚稳位置迁移到更低势能的稳定位置,从而使所形成薄膜的晶体完整性得以提高. 沉积粒子的移动能力不但与其到达薄膜生长面后的剩余能量以及基片的温度等因素有关,还与生长面的性质密切相关. 通常沉积在异质材料生长面上的粒子都有较

强的移动能力,从而为纳米多层膜每个周期 SiO<sub>2</sub> 层初期沉积时创造了晶化的动力学条件,多层膜形成了共格外延生长结构. 但是,异质表面对沉积粒子迁移能力提高的作用具有短程性,仅能影响到初期沉积的几个分子层. 因而这种异质生长面的影响随 SiO<sub>2</sub> 层厚度的增加而迅速减小并消失,新沉积的 SiO<sub>2</sub> 粒子沉积于同质材料的生长面,其移动性迅速降低,难以获得足够的能量迁移到继续以晶态生长的平衡位置,从而导致 SiO<sub>2</sub> 层又转变为以非晶态生长,多层膜的共格外延生长结构因而遭到破坏.

非晶的 SiO<sub>2</sub> 层在纳米多层膜中被强制晶化的现象在 TiN/SiO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>和 VN/SiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>纳米多层膜体系中也有报道. 在这两个体系中,由于 NaCl 结构的 TiN 或 VN 晶体层的模板效应, SiO<sub>2</sub> 层在小于 1 nm 的厚度下被晶化. 有趣的是,在 TiN/SiO<sub>2</sub> 多层膜中, SiO<sub>2</sub> 在 TiN 的(111)择优取向面上晶化,而在 VN/SiO<sub>2</sub> 体系中, SiO<sub>2</sub> 则晶化于 VN 的(200)晶面,并且, SiO<sub>2</sub> 分别与它们形成共格外延生长. 在本文中, SiO<sub>2</sub> 则是晶化于六方纤锌矿结构 AlN 的(0001)晶面. 尽管由于晶化的 SiO<sub>2</sub> 层厚度很小(<1 nm),难以直接确定其晶体结构,但以上 SiO<sub>2</sub> 层既可以与立方结构的(111)面(如 TiN)和(200)面(如 VN)形成共格结构,亦可以与六方结构的(0001)面(如 AlN)形成共格外延生长的现象表明, SiO<sub>2</sub> 的确是可以被不同晶体结构模板层强制晶化为与其结构相同的赝晶体.

另外,由于 SiO<sub>2</sub> 赝晶体是受到外力被强制晶化的非平衡结构,因而会在其层中产生内应力,相应地, AlN 层中也会产生符号相反的内应力. 由此,多层膜中形成了拉压交变的应力场,如图 3(c)所示.

### 4.2. 超硬效应

对于纳米多层膜的超硬效应,继 Koehler 提出两调制层材料模量差异理论<sup>[11]</sup>后,又提出了因调制层晶格常数差异而产生的交变应力场理论<sup>[12]</sup>和二维结构的 Hall-Petch 理论<sup>[13]</sup>等,这些理论都是基于位错运动在界面受阻而展开的.

根据 Koehler 提出的模量差异理论<sup>[11]</sup>,界面作用于位错的最大切应力可以表示为

$$\tau_{\max} = \frac{RG_B \sin \theta}{8\pi}, \quad (1)$$

其中  $\theta$  为低模量层的滑移面与两调制层界面的夹角; $R = (G_A - G_B)(G_A + G_B)$ ,  $G_A$  和  $G_B$  分别为两

调制层材料的剪切模量,且  $G_A > G_B$ ,通过  $G = \frac{E}{\chi(1+\nu)}$  计算,  $E$  为材料的弹性模量,而泊松比  $\nu$  对于陶瓷材料取 0.25. 本实验中,测得 AlN 单层膜的弹性模量为 270 GPa;室温沉积的  $\text{SiO}_2$  单层膜为非晶态,如前文所述,AlN/ $\text{SiO}_2$  多层膜中, $\text{SiO}_2$  在厚度为 0.6 nm 时晶化为与 AlN 结构相同的六方晶态,由于其弹性模量难以直接测量,且文献 [14, 15] 认为  $\text{SiO}_2$  晶态和非晶的弹性模量差别不大,所以用  $\text{SiO}_2$  单层膜的弹性模量(92 GPa)作为对六方  $\text{SiO}_2$  晶态弹性模量的估算.

根据晶体学理论,密排六方结构的滑移面主要是  $\{0001\}$ ,当轴比  $c/a < 1.633$  时会出现  $\{10\bar{1}0\}$  和  $\{10\bar{1}1\}$  滑移面,六方 AlN ( $a = 0.3110$ ,  $c = 0.4980$ ) 的轴比为 1.601,因而可能存在三个不同的滑移面. 从高分辨像和 XRD 分析结果得到 AlN/ $\text{SiO}_2$  纳米多层膜的调制层界面为  $\{0001\}$ ,因此 (1) 式中  $\theta$  的可能取值为  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  和  $66.2^\circ$ . 利用 Schmidt 法则结合 (1) 式可以计算纳米多层膜相对于低模量层 ( $\text{SiO}_2$ ) 的最大硬度增量为

$$\Delta H \cong \frac{3RC_B \sin \theta}{8\pi m}, \quad (2)$$

其中  $m$  为 Schmidt 因子,对于氮化物多晶体  $m$  取  $0.32^{[16]}$ . 通过 (2) 式可以算出 AlN/ $\text{SiO}_2$  纳米多层膜在  $\text{SiO}_2$  晶化时的最高硬度增量为  $\Delta H = 6.75$  GPa,此时  $\theta = 90^\circ$ . 当  $\theta = 0^\circ$  时,  $\Delta H = 0$ ; 而  $\theta = 66.2^\circ$  时,  $\Delta H = 6.18$  GPa. 显然,这些计算值都远低于实验所得到的多层膜相对  $\text{SiO}_2$  单层膜的硬度增量  $20 \pm 1.0$  GPa. 因此,仅用模量差强化理论难以完全解释实际观察到的多层膜硬度增高. 事实上,在已有的报道中<sup>[17]</sup>也发现采用模量差理论计算得到的纳米多层膜硬度增量明显低于实验值.

另一方面,尽管 Koehler<sup>[11]</sup>基于共格界面结构的假设提出了纳米层状材料的强化理论后,又进一步认为纳米层状材料的强化主要来自两层的模量差,因而只要存在足够大的剪切模量之差即使由非晶材料组成的纳米层状材料也可以产生硬度升高的超硬效应. 事实上这一预测迄今尚未得到实验结果的证实. 从本文的结果来看,当  $\text{SiO}_2$  层厚增大而形成非晶后多层膜的硬度较  $\text{SiO}_2$  晶化的多层膜要低得多,且硬度随着  $\text{SiO}_2$  非晶层厚度的增加而逐渐减小,这一现象同样难以仅用模量差理论进行解释.

另外,本文的微结构分析还发现,由于共格生长

的晶态  $\text{SiO}_2$  与 AlN 存在晶格失配度而在多层膜中产生了拉压交变的应力场. 根据纳米多层膜的交变应力场强化理论<sup>[12, 18]</sup>,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的位错线能量变化的势垒的阻碍,更要受到共格生长多层膜中因交变应力场所形成的势垒的阻碍. 由此,AlN/ $\text{SiO}_2$  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. 根据调制层晶格常数差异而产生的交变应力场理论,由应力场导致调制界面上的最大切应力为

$$\tau_{\max} = \frac{\sqrt{6}}{6} A \cdot E \cdot \eta, \quad (3)$$

其中  $A$  为与多层膜调制周期、调制比及界面的混合程度等结构参数相关的调制幅值.  $E$  为多层膜两调制层的平均弹性模量,  $\eta$  可认为是两调制层材料的晶格错配度. 通过最大切应力可得硬度的最大增量为

$$\Delta H \cong 10\tau_{\max}. \quad (4)$$

结合 Mirkarimi<sup>[19]</sup>和 Shinn<sup>[20]</sup>通过实验计算的一阶幅值  $A$  和本文的实验结果,计算时  $A$  取 0.5.  $E$  为 AlN 和晶态  $\text{SiO}_2$  弹性模量的加权平均值,为 245 GPa. 然而,由于  $\text{SiO}_2$  形成的是六方晶态结构,虽然能够观察到界面上由于错配度而产生的晶格条纹的弯曲,但仍难以计算出其晶格错配度.

图 6 为从 (4) 式得到的理论硬度增量与晶格错配度的线性关系(实线),以及考虑到由失配位错造成应力松弛影响硬度增量减小的示意曲线(虚线). 由图中可以看出,当晶格错配度在 2%—3% 时,由交变应力场理论所得到的硬度增量约在 10—15

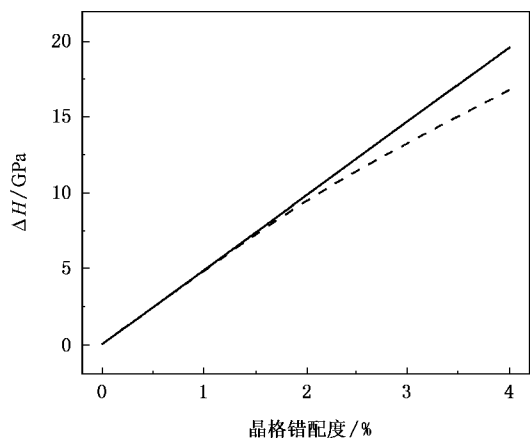


图 6 应力场模型的硬度增量随晶格错配度变化曲线(实线)和应力松弛的修正曲线(虚线)示意图

GPa. 显然, 采用交变应力场理论可得到较高的硬度增量, 更接近于实际的硬度增量值. 而考虑到多层膜的交变应力场会因产生失配位错而局部松弛, 这一硬度增量亦会相对减小.

对于 SiO<sub>2</sub> 厚度为 0.4 nm 的 AlN/SiO<sub>2</sub> 多层膜样品, 由于 SiO<sub>2</sub> 层的厚度仅有 1—2 个分子层, 成分调制结构不明显, 界面间存在两相混合, 从而导致其硬度相对略低. 而当 SiO<sub>2</sub> 厚度增加到 0.9 nm 后, SiO<sub>2</sub> 层已开始转变为非晶, 虽然有一部分仍与 AlN 保持共格关系, 但其交变应力场的连续性受到破坏, 导致硬度逐步降低. 当 SiO<sub>2</sub> 完全非晶化后, 界面上的共格关系消失, 由应力场导致的硬度增量也随之消失, 多层膜的硬度将趋于混合法则的计算值.

结合模量差理论和交变应力场理论的讨论可以发现, 仅由两晶体调制层的模量差引起的硬度增量有限, 不足以解释纳米多层膜硬度升高的实验现象, 还应该进一步考虑共格外延生长纳米多层膜中因存在晶格错配度而产生的交变应力场对多层膜的强化作用. 实际上, 到目前为止所观察到的具有硬度升

高的多层膜体系, 两调制层形成共格界面以及由此所产生的交变应力场都是其共有的微结构特征, 亦是多层膜产生硬度升高的必要条件, 对多层膜的强化起到更为重要的作用.

## 5. 结 论

由于 SiO<sub>2</sub> 靶在 Ar, N<sub>2</sub> 混合气氛溅射所得的薄膜中不会渗入氮原子, 采用反应溅射方法可以获得 AlN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜. 在 AlN/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜中, 由于六方 AlN 晶体层的模版作用, SiO<sub>2</sub> 层在其厚度小于 0.6 nm 时晶化, 并与 AlN 层共格外延生长成为具有强烈(0001)择优取向的超晶格柱状晶. 除两调制层由于模量差异会引起纳米多层膜的强化外, 共格生长的多层膜因存在晶格错配度而产生的交变应力场在其强化效应中起到更为重要的作用. SiO<sub>2</sub> 在厚度超过 0.9 nm 时以非晶态生长, 多层膜的共格外延生长受到破坏, 其硬度亦随之降低.

- 
- [ 1 ] Helmersson U, Todorova S, Barnett S A, Sundgren J E, Markert L C, Greene J E 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 481
- [ 2 ] Sproul W D 1996 *Science* **273** 889
- [ 3 ] 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 ]
- [ 4 ] Yue J L, Kong M, Zhao W J, Li G Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 316 (in Chinese) [ 岳建岭、孔 明、赵文济、李戈扬 2007 *物理学报* **56** 316 ]
- [ 5 ] PalDey S, Deevi S C 2003 *Materials Science and Engineering A* **342** 58
- [ 6 ] Kim C, Qadri S B, Scanlon M R, Cammarata R C 1994 *Thin Solid Films* **240** 52
- [ 7 ] Tian J W, Han Z H, Lai Q X, Yu X J, Li G Y 2003 *Chinaese Journal of Mechanical Engineering* **39** 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** 71 ]
- [ 8 ] Germany Normal. DIN 50359-1 : 1997-10. Universal härteprüfung
- [ 9 ] Oliver W C, Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [ 10 ] Zhang Z Y, Lagally M G 1997 *Science* **276** 377
- [ 11 ] Koehler J S 1970 *Phys. Rev.* **B 2** 547
- [ 12 ] Kato M, Mori T, Schwartz L H 1980 *Acta Metall.* **28** 285
- [ 13 ] Anderson P M, Li C 1995 *Nanostructure Mater.* **5** 349
- [ 14 ] Ichitsubo I, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H S, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501
- [ 15 ] Zhang B, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2004 *Phys. Rev.* **B 70** 224208
- [ 16 ] Chu X, Barnett S A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4403
- [ 17 ] Xu J H, Kamiko M, Zhou Y M, Yamamoto R, Li G Y, Gu M Y 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3674
- [ 18 ] Cahn J W 1963 *Acta Metall* **11** 1275
- [ 19 ] Mirkarimi P B, Barnett S A, Hubbard K M, Jervis T R, Hultman L 1994 *J. Mater. Res.* **9** 1456
- [ 20 ] Shinn M, Barnett S A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 61

# Effect of SiO<sub>2</sub> crystallization on AlN/SiO<sub>2</sub> nano-multilayers with superhardness effect<sup>\*</sup>

Zhao Wen-Ji Kong Ming Huang Bi-Long Li Ge-Yang

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

( Received 21 July 2006 ; revised manuscript received 10 August 2006 )

## Abstract

A series of AlN/SiO<sub>2</sub> nano-multilayers with different SiO<sub>2</sub> thickness were prepared by reactively magnetic sputtering. The microstructure of the nano-multilayers was characterized with X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy , and a nanoindenter was used to measure their mechanical properties. The phenomenon of crystallization of SiO<sub>2</sub> in the multilayers and its effects on multilayer growth and mechanical properties were studied. Results show that SiO<sub>2</sub> , normally amorphous under sputtering condition , was crystallized when thickness was below 0.6 nm due to the effect of hcp crystal structure of AlN. And SiO<sub>2</sub> formed a pseudocrystal structure just the same as AlN and grew epitaxially with AlN on the crystal plane of ( 0001 ). Because of the lattice mismatch between two layers , there existed an alternate stress field in the multilayer , which counted for a large portion of the hardness enhancement of the multilayer. Further increasing SiO<sub>2</sub> layers thickness , the coherent interfaces of the multilayers were damaged and SiO<sub>2</sub> become amorphous , accompanying by the decline in the hardness of the films .

**Keywords :** AlN/SiO<sub>2</sub> multilayer , pseudo-crystallization , stress field , superhardness effect

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

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