

TaN/TiN 和 NbN/TiN 纳米结构多层膜超硬效应 及超硬机理研究*

喻利花¹⁾ 董师润¹⁾ 许俊华^{1)†} 李戈扬²⁾

1) 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)

2) 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

(2008 年 1 月 16 日收到, 2008 年 4 月 28 日收到修改稿)

采用射频磁控溅射方法制备单层 TaN, NbN 和 TiN 薄膜和不同调制周期的 TaN/TiN 和 NbN/TiN 纳米多层膜. 薄膜采用 X 射线衍射仪、高分辨率透射电子显微镜和显微硬度仪进行表征. 结果表明 TaN/TiN 和 NbN/TiN 纳米多层膜在一定的调制周期范围内均呈共格界面, 相应地均出现了超硬效应, 且最大硬度值接近. 分析了 TaN/TiN 与 NbN/TiN 纳米多层膜的超硬机理, TaN/TiN 的晶格错配度与 NbN/TiN 的接近, 但 TaN/TiN 的弹性模量差与 NbN/TiN 的有一定的差别, 表明由于晶格错配使共格外延生长在界面处产生的交变应力场是发生超硬效应的主要因素.

关键词: TaN/TiN 纳米多层膜, NbN/TiN 纳米多层膜, 外延生长, 超硬效应

PACC: 6146, 6855, 6460M, 6860

1. 引 言

TiN 镀层由于其硬度高、韧性好、化学稳定性好和色泽华丽等优点, 已广泛应用于机械加工、高温材料、微电子和装饰等行业, 特别在工模具的表面处理方面, TiN 镀层占优势. 但是随着科技的发展, 在许多条件苛刻的场合, 单一 TiN 镀层已不能满足使用要求, 因而要求研究性能更好的材料, 以满足日益发展的科技、工业需求. 自 Helmersson^[1]发现在 TiN/VN 纳米多层膜中超硬效应以来, 许多研究学者开始了纳米多层膜的实验研究及理论研究. Mirkarimi 和 Chu 等人^[2-6]对单晶超晶格 TiN/NbN 和 TiN/V_{0.6}Nb_{0.4}N 及多晶超晶格 TiN/NbN 等薄膜进行了硬度与调制周期的关系研究, Xu 等^[7,8]研究了多晶 NbN/TaN, NbN/TiN 纳米多层膜的力学性能, 同样发现了硬度的异常效应. 对于在陶瓷多层膜中出现硬度异常的解释主要有以下几个理论: 1) 模量差异导致的硬度异常^[1]; 2) 界面的位错运动理论, 符合 Hall-Petch 公式^[6]; 3) 界面协调应变理论^[9].

到目前为止, 研究者所研究的陶瓷纳米多层膜体系中, 通常既存在模量差效应又存在交变应力场

效应, 不能分辨哪种效应为主要因素, 因此对于陶瓷纳米多层膜中出现的硬度异常现象还要进行更细致的理论研究. Xu 等^[10]研究了 TaN/TiN 和 TaWN/TiN 纳米结构多层膜的微结构与超硬效应, TaN/TiN 与 TaWN/TiN 的晶格错配不一样, TaN/TiN 的弹性模量差与 TaWN/TiN 相差很小, 分析表明界面协调应变引起的交变应力场是导致硬度异常效应的主要因素. 本文采用磁控反应溅射沉积了 TaN/TiN 和 NbN/TiN 两种纳米多层膜, 因为 TaN/TiN 的晶格错配度与 NbN/TiN 的接近, TaN/TiN 的弹性模量差与 NbN/TiN 的相差较大, 因此研究两体系调制周期与硬度的关系, 可探讨超硬机理, 即通过对比研究, 分析界面协调应变引起的交变应力场和弹性模量差中哪个是导致硬度异常效应的主要因素.

2. 实验过程

2.1. 薄膜的制备

纳米多层膜 TaN/TiN 和 NbN/TiN 是在 SPC-350 型磁控溅射仪上制备的, 该溅射仪有三个阴极靶, 其中一个为直流阴极, 另两个为射频阴极. 纯 Ti

* 国家自然科学基金(批准号 5057404)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: junhuaxu01@yahoo.com

(99.99%) 纯 Ta(99.9%) 纯 Nb(99.9%) 作为溅射材料.在制备 TaN/TiN 纳米多层膜时,Ti 靶和 Ta 靶分别安装在二个射频阴极上;在制备 NbN/TiN 纳米多层膜时,Ti 靶装在射频阴极上,Nb 靶装在直流阴极上.当背底真空度达 4×10^{-4} Pa 后,向真空室分别通入 Ar 和 N_2 气,采用 Ar- N_2 混合气进行反应溅射,其中 Ar 分压为 3.4×10^{-1} Pa, N_2 分压为 0.4×10^{-1} Pa.基片为抛光过的 Si,装入真空室前分别在四氯化碳和丙酮中超声清洗 10 min.通过转动基片架,让基片依次正对 Ti 和 Ta(Nb)靶来获得 TaN/TiN 或 NbN/TiN 的调制结构,调制比(层厚比) $l_{TaN} : l_{TiN}$ 和 $l_{NbN} : l_{TiN}$ 均为 2:1.为了改善膜/基界面的结合力,在 Si 基底上先沉积一层 200 nm 的 Ti 底层,然后交替沉积 TiN 和 TaN(或 NbN)层.Ta 靶的功率为 100 W,Nb 靶的功率为 66 W,Ti 靶的功率为 200 W,TaN,NbN 和 TiN 的沉积速率分别为 0.30 nm/s,0.32 nm/s 和 0.17 nm/s,不同的调制周期和调制比是由精确控制基片在靶前停留的时间来实现,多层膜的总厚度 2.0 μm .真空室加热至 400 $^\circ\text{C}$ 去除基片表面的吸附物

后,冷至室温进行沉积.

2.2. 薄膜的表征

薄膜的晶体结构在 D/Max-111A 型 X 射线衍射仪(XRD)上进行,显微形貌、电子衍射及界面特点在 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)上进行,硬度的测量在 MHT-1 型显微硬度仪上进行,采用努氏压头,载荷为 0.245 N,保持时间 15 s,每个样品均采 10 个点测定硬度值.

3. 实验结果与讨论

3.1. 结构分析

对磁控反应溅射沉积的单层 TiN,TaN 和 NbN 薄膜的 XRD 分析结果表明:面心立方结构的 TiN,TaN 和 NbN 晶格常数分别为 0.428 nm,0.440 nm 和 0.439 nm,TiN 和 NbN 单层膜具有(111)择优取向,TaN 具有(111)和(200)择优取向.

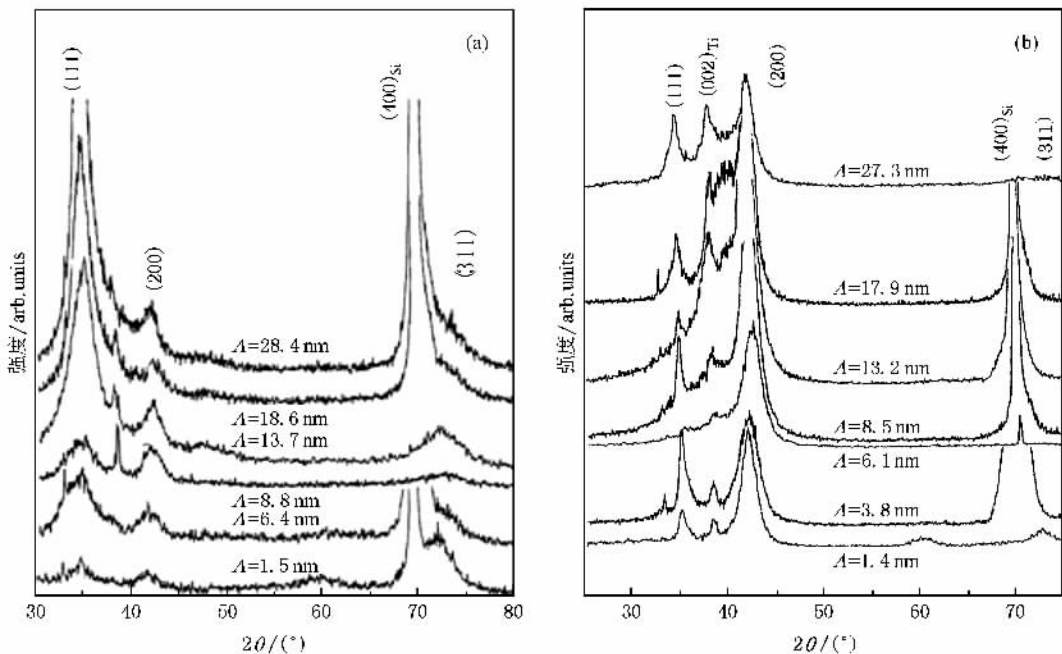


图 1 不同调制周期纳米多层膜的 XRD 谱 (a) TaN/TiN (b) NbN/TiN

图 1(a)(b)分别为不同调制周期 TaN/TiN,NbN/TiN 纳米多层膜的 XRD 谱,分析表明两多层膜体系的 XRD 谱均具有面心立方结构的特征,TaN/TiN 纳米多层膜在大调制周期时具有(111)择优取向,而 NbN/TiN 纳米多层膜具有(111)和(200)择优

取向.在(111)和(200)衍射峰之间均出现的另一衍射峰,分析表明为六方晶体结构的 Ti(002)衍射峰,这是由于在 Si 基底上先沉积一层 200 nm 的 Ti 金属底层所致.

3.2. 透射电镜分析

图 2 为调制周期 9.0 nm 的 TaN/TiN 纳米多层膜的截面 TEM 明场相和电子衍射花样,由图 2(a)可知 TaN/TiN 纳米多层膜具有良好的调制结构, TaN 与

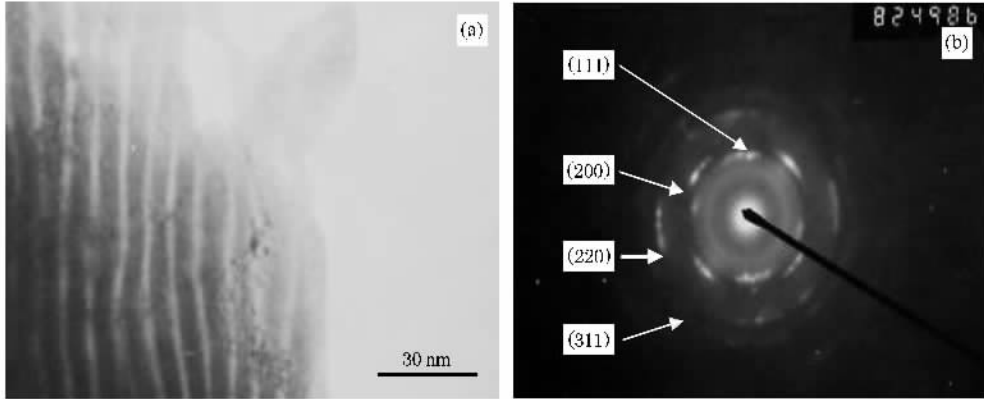


图 2 TaN/TiN 纳米多层膜($\lambda = 9.0$ nm)的 TEM 明场相(a)和电子衍射花样(b)

图 3 为调制周期 8.5 nm 的 NbN/TiN 纳米多层膜的截面 TEM 明场相和电子衍射花样,由图 3(a)和(b)可知与 TaN/TiN 纳米多层膜类似, NbN/TiN 具有

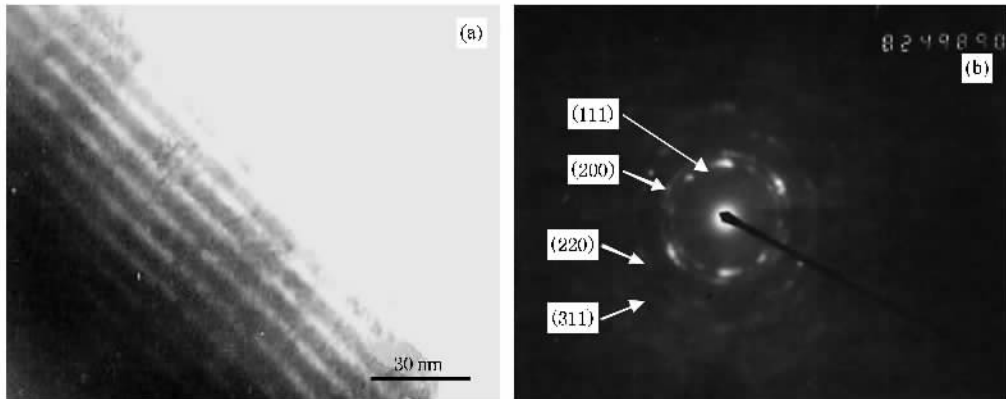


图 3 NbN/TiN 纳米多层膜($\lambda = 8.5$ nm)的 TEM 明场相(a)和电子衍射花样(b)

为了了解 TaN/TiN 和 NbN/TiN 纳米多层膜的生长方式和界面状况,对多层膜进行截面透射高分辨观察.结果表明调制周期 $\lambda = 9.0$ nm 的 TaN/TiN 多层膜具有不同位向的晶格条纹,有的区域晶格条纹能穿越几个调制层,表明 TaN/TiN 多层膜的生长方式为多晶外延模式.图 4(a)显示了在一个大晶粒中穿过几个调制层的晶格条纹,可清楚地看到 TaN 层与 TiN 层界面为共格界面.结合 XRD 及电子衍射结

TiN 对电子散射因子不一样,深色的是 TaN,浅色的是 TiN.由图 2(b)分析表明纳米多层膜呈现具有择优取向的多晶面心立方结构,这与图 1(a)的 XRD 分析结果一致,即纳米多层膜中各组成材料的晶体结构均为面心立方结构.

良好的调制结构,由于 NbN 与 TiN 对电子散射因子不一样,深色的是 NbN,浅色的是 TiN,纳米多层膜中各组成材料的晶体结构也均为面心立方结构.

果,可以认为 TaN/TiN 纳米多层膜在 $\lambda = 9.0$ nm 时,薄膜以共格的多晶外延方式生长.对 NbN/TiN 多层膜截面 HRTEM 分析,也发现具有与 TaN/TiN 类似的结果,表明 NbN/TiN 纳米多层膜在 $\lambda = 8.5$ nm 时生长方式也为共格多晶外延模式,图 4(b)为 $\lambda = 8.5$ nm 的 NbN/TiN 多层膜 HRTEM 形貌图,可见 NbN 与 TiN 的界面也为共格界面.

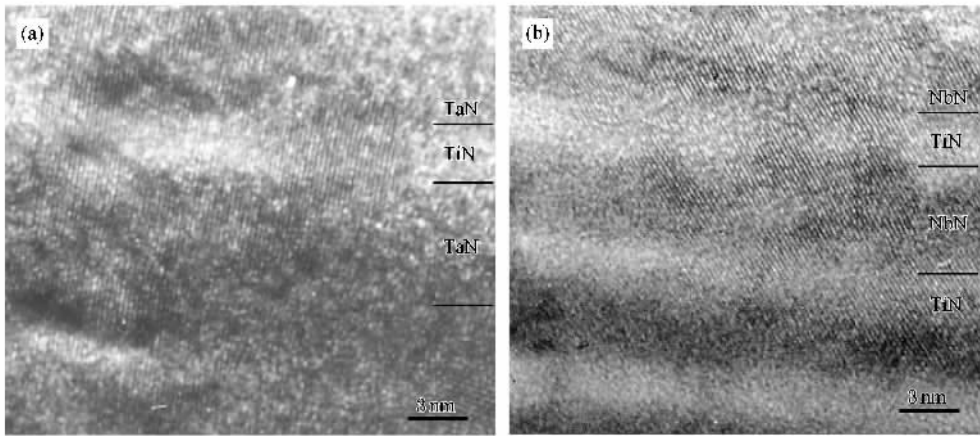


图4 TaN/TiN 和 NbN/TiN 纳米多层膜截面的高分辨照片 (a) TaN/TiN $\lambda = 9.0 \text{ nm}$; (b) NbN/TiN $\lambda = 8.5 \text{ nm}$

3.3. 多层膜的力学性能

单层膜 TiN, TaN 和 NbN 的硬度分别为 23.0 GPa, 31.0 GPa 和 33.0 GPa. 根据混合法则计算得到 TaN/TiN 多层膜硬度值为 28.3 GPa, NbN/TiN 多层膜硬度值为 29.7 GPa. 图 5 为 TaN/TiN 和 NbN/TiN 多层膜不同调制周期与硬度的关系曲线. 由图可见, 两体系多层膜的硬度与调制周期的关系几乎一致, 均可分为三个阶段. 第一阶段为调制周期很小时, 随着调制周期的增加硬度缓慢升高. 第二阶段为随着调制周期的继续增加硬度迅速升高, 当调制周期为 7—9 nm 时, 硬度处于最大值, 最大值均为 40 GPa 左右, 是混合法则的 1.45 倍左右. 第三阶段为随着调制周期的进一步增加, 硬度迅速降低, 并逐渐趋于平缓, 此时两体系的硬度与混合法则的硬度值相当.

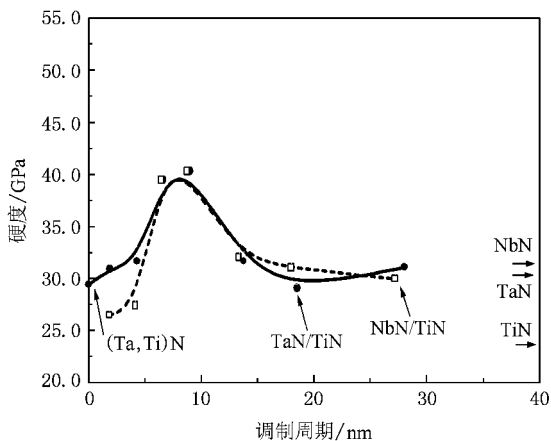


图5 TaN/TiN 和 NbN/TiN 多层膜不同调制周期与硬度的关系

3.4. 多层膜的超硬机理

由 XRD 可知 TiN, TaN 和 NbN 单层膜的晶格常数分别为 0.428 nm, 0.440 nm 和 0.439 nm, 计算得到 TaN 与 TiN 之间的晶格错配为 2.8%, NbN 与 TiN 之间的晶格错配为 2.5%. 单层膜 TiN, TaN, NbN 的弹性模量分别为 590.0 GPa, 587.0 GPa 和 460.0 GPa^[11], 可见 TaN 与 TiN 之间的弹性模量差很小, 而 NbN 与 TiN 之间的弹性模量差较大, 为 130 GPa. 由图 5 可知, 两体系多层膜在调制周期为 7—9 nm 时, 均产生了超硬效应. 在多层膜中, 超硬效应的机理之一 Hall-Petch 公式的适用范围是大的调制周期, 不适合在本文研究的调制周期范围内. 在纳米多层膜中常用的机理为模量差异理论和界面协调应变理论.

模量差异理论即 Koehler 理论^[1], 是指在多层膜中由于镜像力的作用, 界面对位错具有排斥力, 单位长度位错受到的排斥力大小为

$$F = b^2 R \mu_1 / (4\pi h), \quad (1)$$

其中 b 为柏氏矢量, h 为位错与界面距离, $R = (\mu_2 - \mu_1) / (\mu_1 + \mu_2)$, μ_1, μ_2 分别为多层膜组成材料 A, B 的弹性常数. 把位错向界面开动的切应力可表达为

$$\sigma_r = b R \mu_1 \sin\theta / (4\pi h), \quad (2)$$

这里 θ 是界面与晶体滑移面间的最小角度. 由上式可知, 组成材料 A, B 的弹性常数相差越大, 即 μ_2 越大大于 μ_1 , 则 R 越大, 切应力 σ_r 也越大, 材料的强度、硬度也就越高.

界面协调应变理论即 Cahn 理论^[9], 指在成分调制材料中存在的交变应力场能阻碍位错的运动, 从

而提高材料的强度和硬度,材料的硬度增加正比于协调应力。

通过以上分析我们知道 TaN/TiN 和 NbN/TiN 纳米多层膜在适当的调制周期发生了同结构外延生长,界面处为共格关系,而 TiN 与 TaN(或 NbN)的晶格常数不同,因此在 TiN 与 TaN 界面处和 TiN 与 NbN 界面处会发生协调应变,产生交变应力场,由于 TaN/TiN 和 NbN/TiN 纳米多层膜晶格错配度相近,因此产生的协调应力大小相近,故两体系中由界面处交变应力场产生的硬度升高值应该差不多。在 TaN/TiN 和 NbN/TiN 纳米多层膜中, TiN 与 TaN 的弹性模量差很小,相对于 NbN 与 TiN 的弹性模量差可忽略,根据 Koehler 理论, TaN/TiN 体系中硬度的异常升高效应中无模量差的作用,而 NbN/TiN 体系中存在模量差的作用,因此两体系中硬度的升高值应该不同,显然 NbN/TiN 的硬度增量应大于 TaN/TiN 的增量,但事实上从我们的实验结果来看,两体系硬度升高值差不多,因此可以认为在 NbN/TiN 体系中,发生超硬效应的主要因素是交变应力场,而不是弹性模

量差异。

在出现超硬以前,多层膜的硬度较低是由于调制周期小,界面混合,在出现超硬效应后随着调制周期的增加,薄膜硬度下降是由于调制层厚度增加导致体系总的自由能增加,因此为了降低体系自由能,共格界面会破坏,在界面处产生位错,界面处交变应力场消失,相应地超硬效应消失,硬度迅速下降。

4. 结 论

采用射频磁控溅射法制备了 TaN/TiN 和 NbN/TiN 纳米多层膜,研究了调制周期对两体系多层膜微结构与力学性能的影响,探讨了导致多层膜发生超硬效应的主要因素。研究表明在一定的调制周期范围内,这两组体系均发生同结构外延生长,界面呈共格关系,相应地多层膜出现了超硬效应。通过对比硬度的增高值及它们之间的晶格错配和弹性模量差的大小,可以认为导致超高硬度的主要因素是共格界面的交变应力场。

- [1] Helmersson U , Todorova S , Barnett S A , Sundgren J E , Market L C , Greene J E 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 481
- [2] Mirkarimi P B , Hultman L , Barnett S A 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 2654
- [3] Shinn M , Hultman L , Barnett S A 1992 *J. Mater. Res.* **7** 901
- [4] Chu X , Wong M S , Sproul W D , Rohde S L , Barnett S A 1992 *Vac. Sci. Technol. A* **10** 1604
- [5] Chu X , Barnett S A , Wong M S , Sproul W D 1993 *Surf. Coat.*

Technol. **57** 13

- [6] Chu X , Barnett S A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4403
- [7] Xu J H , Gu M Y , Li G Y 2000 *J. Mater. Sci.* **35** 3535
- [8] Li G Y , Han Z H , Tian J W , Xu J H , Gu M Y 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 674
- [9] Cahn J W , 1963 *Acta Metall.* **11** 1275
- [10] Xu J H , Li G Y , Gu M Y 2000 *Thin Solid Films* **370** 45
- [11] Barnett S A , Shinn M 1994 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** 481

Superhardness effect of TaN/TiN and NbN/TiN nanostructure multilayers and its mechanism ^{*}

Yu Li-Hua¹⁾ Dong Shi-Run¹⁾ Xu Jun-Hua^{1)†} Li Ge-Yang²⁾

¹⁾ *Key Laboratory of Advanced Welding Technology of Jiangsu Province, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China*

²⁾ *State Key Laboratory of Metal Matrix Composition, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China*

(Received 16 January 2008 ; revised manuscript received 28 April 2008)

Abstract

Monolithic TaN, NbN, TiN films and TaN/TiN, NbN/TiN multilayers with different modulation periods were prepared by reactive magnetic sputtering. The films were characterized by X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy and nanoindentation. Results showed that there are coherent interfaces between the layers of TaN and TiN in TaN/TiN multilayers and the layers of NbN and TiN in NbN/TiN multilayers within a modulation period. The superhardness effect happened and the maximum hardness values of the two multilayers are nearly equal. The superhardness mechanism was discussed. The lattices mismatch between NbN/TiN and TaN/TiN multilayers is similar, but the difference in modulus of NbN/TiN multilayers is larger than that of TaN/TiN multilayers. It shows that stress field induced by coherent epitaxial growth is the main reason of superhardness effect.

Keywords : TaN/TiN nanomultilayers, NbN/TiN nanomultilayers, epitaxial growth, 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