

Si₃N₄ 在 h-AlN 上的晶体化与 AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜的超硬效应*

乌晓燕 孔 明 赵文济 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 200240)

(2008 年 6 月 23 日收到, 2008 年 7 月 14 日收到修改稿)

采用反应磁控溅射法制备了一系列具有不同 Si₃N₄ 层厚度的 AlN/Si₃N₄ 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 Si₃N₄ 层在 AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜中的晶化现象及其对多层膜生长结构与力学性能的影响. 结果表明, 在六方纤锌矿结构的晶体 AlN 调制层的模板作用下, 通常溅射条件下以非晶态存在的 Si₃N₄ 层在其厚度小于约 1nm 时被强制晶化为结构与 AlN 相同的层状晶体, AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜形成共格外延生长的结构. 相应地, 多层膜产生硬度升高的超硬效应. Si₃N₄ 随层厚的进一步增加又转变为非晶态, 多层膜的共格生长结构因而受到破坏, 其硬度也随之降低. 分析认为, AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜超硬效应的产生与多层膜共格外延生长所形成的拉压交变应力场导致的两调制层模量差的增大有关.

关键词: AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜, 外延生长, 层状晶体, 超硬效应

PACC: 6860, 6855, 6460M

1. 引 言

硬质薄膜在表面工程上有着重要应用. 两种材料以纳米数量级交替沉积所形成的纳米多层膜不但可因超硬效应而获得高硬度, 而且由于材料组合的多样性而得到性能的可剪裁性更为开发具有优异性能的硬质薄膜提供了广阔空间. 这类通过人工微结构设计而不是传统的通过原子间强键能获得高硬度的两相纳米结构材料, 其强化机制更具理论研究价值.

Si₃N₄ 具有良好的高温结构稳定性, 并且高温下因表面形成致密的 SiO₂ 而具有优异的抗氧化能力, 使其与过渡金属氮化物组成的纳米多层膜具有优异的高温稳定性, 作为一种重要的组分, Si₃N₄ 与过渡金属氮化物组成的纳米多层膜得到广泛研究. 由 TiN 和 Si₃N₄ 组成的纳米多层膜获得了 35—45 GPa 的高硬度和高达 1000℃ 的高温稳定性^[1-3], 均远高于 TiN 约 22GPa 的硬度和 600℃ 的抗氧化温度; ZrN/Si₃N₄ 纳米多层膜也获得了 33GPa 的高硬度^[4]. 但也

有文献报道, 由 Si₃N₄ 与其他过渡金属氮化物组成的多层膜, 如 Cr₂N/Si₃N₄, HfN/Si₃N₄ 和 NbN/Si₃N₄ 等却未发现硬度的明显升高^[5-7].

对以上文献的研究发现, 获得高硬度的 TiN/Si₃N₄ 和 ZrN/Si₃N₄ 纳米多层膜中, Si₃N₄ 层均在厚度小于 1nm 时因立方结构 TiN 和 ZrN 层晶体结构的模板作用而被强制晶化. 事实上, 业已报道的纳米多层膜晶体生长中具有模板效应的晶体模板层均为 NaCl 结构的立方晶体, 而对于纳米多层膜超硬效应的理论研究也均以立方晶体结构为基础展开的, 较少涉及其他晶体结构. 为了研究纳米多层膜中模板效应对晶体生长作用的普遍性以及六方晶体结构纳米多层膜的超硬机制, 本文选择 AlN/Si₃N₄ 纳米多层膜体系, 研究了 Si₃N₄ 在纤锌矿结构的六方 AlN(h-AlN) 晶体层上的晶化现象以及它对多层膜生长结构和超硬效应的影响.

2. 实验方法

一系列具有不同 Si₃N₄ 层厚的 AlN/Si₃N₄ 纳米多

* 国家自然科学基金(批准号: U0774001)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

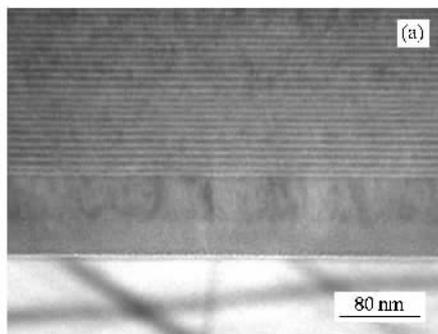
层膜以及 AlN/ Si_3N_4 单层膜在 ANELVA SPC-350 多靶磁控溅射仪上采用反应溅射方法制备. 两个独立的射频阴极分别控制 Al 靶(纯度为 99.99%)和 Si 靶(纯度为 99.999%). 抛光的不锈钢基片和单晶硅基片在丙酮和无水酒精中经超声波清洗后装入真空室内可转动的基片架上, 基片到靶的距离为 5 cm. 背底真空优于 4×10^{-4} Pa 后, 高纯 Ar(纯度为 99.999%)和 N_2 (纯度为 99.999%)的混合气体充入真空中, 其分压分别为 3.2×10^{-1} Pa 和 1.2×10^{-1} Pa. 制备多层膜前先在基片上沉积一层厚约 80 nm 的 AlN 过渡层, 进而采用基片架交替停留在 Al 靶和 Si 靶前接受反应溅射所得 AlN 和 Si_3N_4 的方法制备具有成分调制结构的纳米多层膜. 各多层膜样品中每个调制周期的 AlN 层厚度 l_{AlN} 固定为 4.0 nm, Si_3N_4 层厚度 $l_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ 的变化范围为 0.3—2.3 nm. 所有实验薄膜的总厚度均为约 $2 \mu\text{m}$. 多层膜沉积过程中, 基片不加热亦不施加偏压.

多层膜的微结构分析采用 JEM 2100F 型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(XRD)仪; 利用 Fischerscope H100 VP 型微力学探针测量了薄膜的硬度, 采用维氏压头, 最大压入载荷为 20mN, 每个薄膜样品均测量不少于 10 个点, 并取其平均值.

3. 实验结果

3.1. 微结构

图 1 为 AlN(4.0 nm)/ Si_3N_4 (0.6 nm) 纳米多层膜的截面 HRTEM 照片. 由图 1(a) 的低倍像可见, 多层膜与 Si 基底之间的 AlN 过渡层厚度大约为 80 nm,



且与 Si 基底结合紧密; AlN 过渡区先形成细晶区, 然后逐渐形成柱晶生长结构. 随后生长的 AlN/ Si_3N_4 多层膜形成了成分周期变化的调制结构, 且界面平直清晰, 其中浅色衬度条纹对应于 Si_3N_4 层, 深色条纹则对应于 AlN 层. 图 1(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, 图中的晶格条纹不但在平行于多层膜的生长方向的 AlN 和 Si_3N_4 层中保持连续, 并且在垂直于多层膜的生长方向连续穿越多个调制层和它们的界面. 这表明多层膜中的 Si_3N_4 层在此厚度下已形成晶体态, 并与 AlN 层形成了共格外延生长结构. 图 1(b) 中的内插图是此高倍 HRTEM 像经傅里叶变换所得的花样, 它对应于一套 h-AlN 的六方结构晶体花样, 并未发现额外的 Si_3N_4 晶体的斑点. 结合随后的 XRD 分析结果, 可以认为在多层膜中 Si_3N_4 因六方 AlN 晶体的模板作用晶化成了与 h-AlN 结构相同的赝形晶体. 仔细观察还可发现, 垂直于多层膜界面的晶格条纹形成了周期性的弯曲, 并且在异质界面处存在一定数量的由错配度引起的刃形位错. 这表明尽管 Si_3N_4 形成了与 AlN 结构相同的赝晶体, 但由于其处于亚稳结构中的原子间距有回复平衡位置的趋势, 多层膜中形成了周期与调制周期相同的拉压交变应力场.

由图 2 AlN/ Si_3N_4 纳米多层膜的低角度 XRD 谱可见, Si_3N_4 层厚大于 0.3 nm 的各多层膜均呈现了明显的衍射峰, 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^[8]可以计算出多层膜的调制周期. 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, 结合 HRTEM 的观察测量结果可以确定各多层膜中 Si_3N_4 调制层的厚度 $l_{\text{Si}_3\text{N}_4}$, 标于图 2 中. Si_3N_4 层厚减

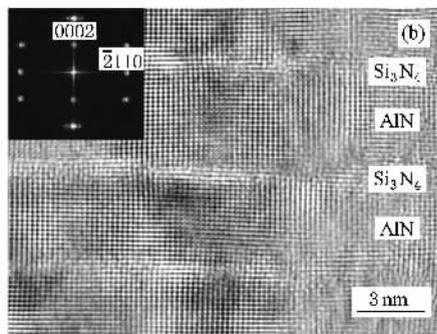


图 1 AlN(4.0 nm)/ Si_3N_4 (0.6 nm) 多层膜的截面 HRTEM 像 (a) 低倍像 (b) 高倍像, 内插图为经傅里叶变换的衍射花样

小至 0.3 nm 时,多层膜可能因界面成分混合而很难显示出分层结构,但为便于叙述,仍将此样品称为 Si_3N_4 层厚为 0.3 nm 的多层膜。

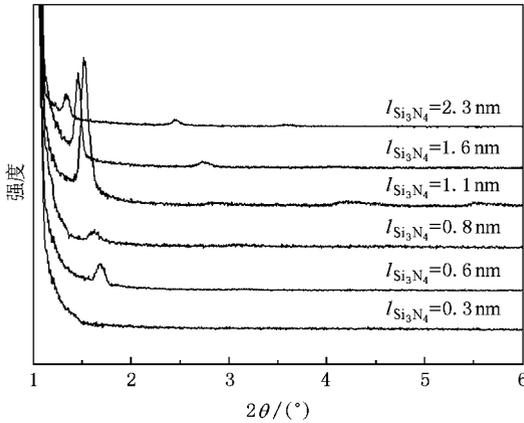


图 2 不同 Si_3N_4 层厚的 $\text{AlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米多层膜的低角度 XRD 谱

由图 3 的 XRD 谱可见,本文沉积条件下所得的 Si_3N_4 单层膜以非晶态形式存在,而 AlN 单层膜仅呈现出强度不高的六方结构(0001)衍射峰。插入 Si_3N_4 调制层后,所形成多层膜也仅呈现出(0001)面的衍射峰,且此衍射峰的强度迅速增加,并在 Si_3N_4 层厚为 0.6 nm 时达到最高值,其强度是 AlN 单层膜相应衍射峰强度的 30 余倍。进一步增加 Si_3N_4 的层厚,多层膜的(0001)衍射峰强度逐步减弱并宽化。至 Si_3N_4 层厚为 2.3 nm 时,多层膜的衍射峰已非常漫散,表明 Si_3N_4 层随其厚度的增加逐步转变为非晶态,阻断了多层膜的共格外延生长,多层膜形成了纳米晶 AlN 与非晶 Si_3N_4 交替生长的调制结构。

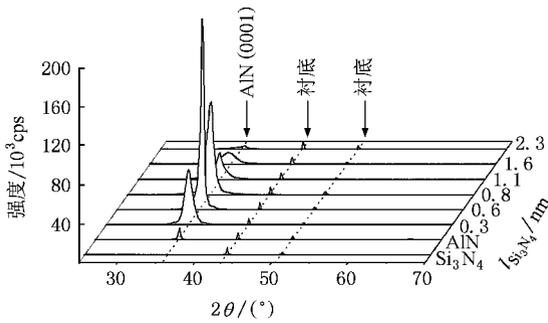


图 3 不同 Si_3N_4 层厚的 $\text{AlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米多层膜及 AlN , Si_3N_4 单层的 XRD 谱

另外,由图 3 还可以发现,尽管多层膜中形成了晶体态的 Si_3N_4 层,而且晶体态的 Si_3N_4 层厚度已达约 1 nm(为 AlN 调制层厚的 1/4),但多层膜的 XRD

谱中均未出现任何 Si_3N_4 的衍射峰。此结果与图 1(b) 的 HRTEM 观察结果相同,可以认为 Si_3N_4 因 AlN 的模板作用形成了与 AlN 结构相同的层状晶体。多层膜也因 Si_3N_4 与 AlN 形成共格外延生长结构而使其择优取向的(0001)衍射峰强度显著提高。

3.2. 力学性能

实验对各薄膜样品的硬度和弹性模量采用微力学探针的两步压入法^[9]测量。通过第一步 50 mN 的大载荷压入试验确定不受软基底影响的压入最大载荷为 25 mN,进一步采用 20 mN 的最大压入载荷测量各薄膜的硬度,并采用 Oliver-Pharr 公式^[10]计算其弹性模量。

图 4 为纳米多层膜硬度和弹性模量随 Si_3N_4 层厚度的变化。由图 4 可见, AlN 单层膜的硬度约为 21 GPa,弹性模量为 270 GPa,非晶 Si_3N_4 单层膜的硬度和弹性模量分别为 18 和 225 GPa。在 AlN 中插入 Si_3N_4 调制层后,所形成多层膜的硬度和弹性模量迅速得到提高,并在 Si_3N_4 层厚为 0.6 nm 时达到最大值 32.8 和 340 GPa。而后随着 Si_3N_4 层厚的进一步增加,多层膜的硬度逐步下降并逐步趋向于混合法则的计算值。多层膜弹性模量的变化趋势虽然与硬度相似,其相对 AlN 单层膜的最大增量仅为 26%,而多层膜的最大硬度增量达到 56.2%。结合图 3 的 XRD 结果可以发现,多层膜硬度和弹性模量的提高与 Si_3N_4 的晶化以及多层膜的共格外延生长有关,而一旦 Si_3N_4 形成非晶态,多层膜的共格结构随即遭到破坏,其硬度也随之降低。

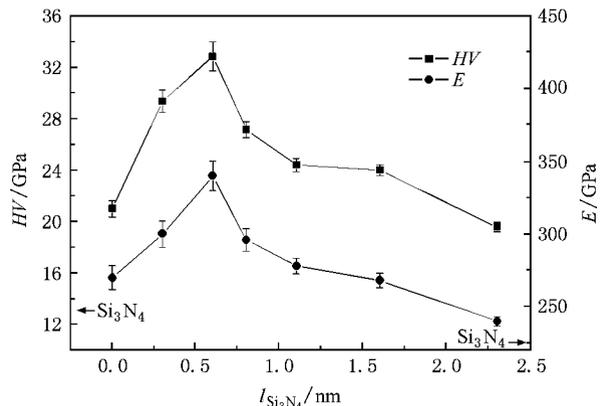


图 4 $\text{AlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米多层膜的硬度和弹性模量随 Si_3N_4 层厚度 $l_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ 的变化

4. 讨 论

4.1. Si_3N_4 层的晶体化与多层膜的共格生长

实验结果表明,在 $\text{AlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米多层膜中,原以非晶态存在的 Si_3N_4 在层厚小于约 1nm 时,因 h-AlN 晶体层的模板效应形成了与 AlN 结构相同的膜晶体. 非晶 Si_3N_4 在纳米多层膜中因模板效应而晶化的现象在 $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[1-3]和 $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[4]等多层膜中已有报道,这些使 Si_3N_4 晶化的模板层均为立方结构晶体. 有趣的是,在 $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米多层膜中^[3], Si_3N_4 在 $\text{TiN}(111)$ 面上晶化并与 $\text{TiN}(111)$ 面共格外延生长;而在 $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米多层膜中^[4], Si_3N_4 则是在 ZrN 的 (200) 面上晶化并与 ZrN 形成 (200) 面择优取向的共格结构柱状晶. 事实上,在以往报道的使非晶层晶化的纳米多层膜中,其模板层多为立方结构晶体. 本文的结果则表明,纤锌矿结构的六方 AlN 也同样具有使 Si_3N_4 晶体化并沿其 (0001) 面共格外延生长的模板作用,这一现象为纳米多层膜晶体生长模板效应的普遍性又提供了一个新的例证.

纳米多层膜中的非晶化现象与气相沉积纳米多层膜特殊生长方式下的热力学与动力学条件密切相关. 非晶层在每一个周期的沉积初期若能晶体模板层形成共格界面,体系将获得最低能量. 而 Si_3N_4 沉积粒子在异质材料表面上移动性的提高为体系热力学最低能量状态的获得提供了动力学方面的条件,因而 Si_3N_4 层在厚度小于约 1nm 时得以晶化,多层膜形成共格外延生长结构. 然而, Si_3N_4 层的厚度增加后,由于新沉积的 Si_3N_4 粒子因沉积于同质生长面上移动性降低, Si_3N_4 逐步转变为以非晶态生长,多层膜的共格外延生长遭到破坏,其硬度又显著降低.

由本文多层膜硬度和微结构的关系可以发现: Si_3N_4 层晶体化并与晶体模板层形成共格结构是相应 $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[3], $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[4]和 $\text{AlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[11]纳米多层膜获得超硬效应共有的微结构特征. 而对于已报道的没有得到硬度明显提高的纳米多层膜体系(如 $\text{Cr}_2\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[5], $\text{HfN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[6]和 $\text{NbN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ^[7]等)的研究发现,它们的 Si_3N_4 层厚度均大于 1nm,且呈现非晶态. 结合本文的研究结果可以预见,只要减小 Si_3N_4 层的厚度到约 1nm 以下并使其产生晶化,这些过渡

金属氮化物与 Si_3N_4 组成的纳米多层膜都有望产生硬度升高的超硬效应.

4.2. 强化机制

对于纳米多层膜的超硬效应,继 Koehler^[12]早期提出的两调制层材料模量差异理论后,又提出了调制层晶格常数差异而产生的交变应力场理论^[13]和主要用于调制周期较大的 Hall-Petch 理论^[14]等. 这些基于位错运动在界面受阻的理论模型,其差异主要在于对多层膜最高硬度理论值的预测上.

4.2.1. 模量差理论

Koehler 理论^[12]认为,多层膜中硬度 H 的异常升高是由模量差引起的,

$$\Delta H \approx \frac{3RG_B \sin \theta}{8\pi m}, \quad (1)$$

其中, $R = (G_A - G_B)(G_A + G_B)$, G_A 和 G_B 分别为两调制层材料的剪切模量,且 $G_A > G_B$, θ 为低模量层的滑移面与两调制层界面的夹角,其中 m 为 Schmidt 因子,对于氮化物多晶体 m 取 0.32 ^[15]. G 值通过下式计算:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)},$$

其中, E 为材料的弹性模量,陶瓷材料的泊松比 ν 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 Si_3N_4 单层膜为非晶态,其弹性模量为 225 GPa. θ 的取值与晶体结构有关,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 ($a = 0.3110$ nm, $c = 0.4980$ nm) 的轴比 $c/a = 1.601$,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 $\text{AlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米多层膜的调制层界面为 $\{0001\}$, 因此 (1) 式中 θ 的可能取值为 0° , 90° 和 66.2° . 经计算可得 $\text{AlN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米多层膜在 Si_3N_4 晶化时的最高硬度增量为 $\Delta H = 3.05$ GPa, 此时 $\theta = 90^\circ$. 显然,这远低于实验所得到的多层膜相对 Si_3N_4 单层膜的最高硬度增量.

4.2.2. 交变应力场理论

根据纳米多层膜的交变应力场强化理论^[13,16], 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阻碍,由此造成的硬度最大增量为

$$\Delta H_{\max} \approx 10\tau_{\max}. \quad (2)$$

这里 τ 为最大切应力,

$$\tau_{\max} = \frac{\sqrt{6}}{6} AE\eta,$$

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, η 为两调制层材料的晶格错配度. 结合文献 [17, 18] 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 0.25; E 为 AlN 和晶态 Si_3N_4 弹性模量的加权平均值, E 为 264 GPa. 然而, 由于 Si_3N_4 形成的是六方晶结构, 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. 当晶格错配度在 2%—3% 时, 由交变应力场理论所得到的硬度最大增量在 5—8 GPa 左右.

表 1 列出了模量差理论和交变应力场理论计算得到的硬度最大增量和实测的相对于低硬度层 (Si_3N_4) 的硬度最大增量.

表 1 AlN/ Si_3N_4 纳米多层膜理论计算及实测的硬度相对于低硬度层 (Si_3N_4) 的最大增量 (ΔH_{\max})

ΔH_{\max} (模量差理论) / GPa	ΔH_{\max} (交变应力场理论) / GPa	ΔH_{\max} (实测) / GPa
3.05	5—8	15 ± 1

由表 1 可知, 无论是模量差理论还是交变应力场理论都不能很好与实验结果的硬度最大增量相符, 即便是两者之和也小于实际硬度增量. 究其原因

应该从以下两个因素考虑: (1) 实测的硬度最大增量值是多层膜的硬度相对于低硬度层 (Si_3N_4) 单层膜的增量, 而沉积所得的 Si_3N_4 单层膜为非晶态, 其值较晶态 Si_3N_4 薄膜的硬度会有明显降低^[19], 从而使实验所得的硬度增量增大, 但因此时 Si_3N_4 层厚仅为 AlN 层厚的 1/4, 其影响有限. (2) 实验结果表明, 在高硬度的多层膜中 Si_3N_4 层晶化后与 AlN 共格生长在多层膜中产生了拉压交变应力场. 在此应力场的作用下, AlN 和 Si_3N_4 调制层的模量都会与其单层膜存在一定的变化. 而由于目前的报道及本实验条件所限, 难以直接确定各单层膜在多层膜中的实际弹性模量值, 这可能是造成理论计算与实验测定值不符的主要原因.

5. 结 论

在反应磁控溅射所得的 AlN/ Si_3N_4 纳米多层膜中, 纤锌矿结构的 h-AlN 具有使 Si_3N_4 晶体化的模板作用. 在此作用下, Si_3N_4 层在厚度小于约 1 nm 时被强制晶化为与 AlN 结构相同的层状晶体, 纳米多层膜形成了强烈的 (0001) 取向的共格外延生长结构. 与之相应, 多层膜的硬度得到了明显提高, 最高硬度达到 32.8 GPa. 随自身厚度的进一步增加, Si_3N_4 逐步转变为以非晶态生长, 纳米多层膜的共格外延生长遭到破坏, 其硬度随之降低.

- [1] Chen Y H, Lee K W, Chiou W A, Keer L M 2002 *Surf. Coat. Technol.* **154** 162
- [2] Hultman L, Bareno J, Flink A, Soderberg H, Larsson K, Petrova V, Oden M, Greene J E, Petrov I 2007 *Phys. Rev. B* **75** 5437
- [3] Kong M, Zhao W J, Wei L, Li G Y. 2007 *J. Phys. D* **40** 2858
- [4] Zhao W J, Dong Y S, Yue J L, Li G Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 459 (in Chinese) [赵文济、董云杉、岳建岭、李戈扬 2007 物理学报 **56** 459]
- [5] Xu J H, Hattori K, Seino Y, Kojima I 2002 *Thin Solid Films* **414** 239
- [6] Jeong J J, Hwang S K, Lee C M. 2002 *Mater. Chem. Phys.* **77** 27
- [7] Jeong J J, Lee C M 2003 *Appl. Surf. Sci.* **214** 11
- [8] Kim C, Qadri S B, Scanlon M R, Cammarata R C 1994 *Thin Solid Films* **240** 267
- [9] Tian J W, Han Z H, Lai Q X, Yu X J, Li G Y, Gu M Y 2004 *Surf. Coat. Technol.* **176** 267
- [10] Oliver W C, Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [11] Yu L H, Dong S R, Xu J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7776 (in Chinese) [喻利花、董树润、许俊华 2008 物理学报 **57** 7776]
- [12] Koehler J S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 547
- [13] Kato M, Mori T, Schwartz L H 1980 *Acta Metall.* **28** 285
- [14] Anderson P M, Li C 1995 *Nanostruct. Mater.* **5** 139
- [15] Chu X, Barnett S A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4403
- [16] Cahn J W 1963 *Acta Metall.* **11** 1275
- [17] Mirkarimi P B, Barnett S A, Hubbard K M, Jervis T R, Hultman L 1994 *J. Mater. Res.* **9** 1456
- [18] Shinn M, Barnett S A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 61
- [19] Ding W Y, Xu J, Lu W Q, Deng X L, Dong C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5170 (in Chinese) [丁万昱、徐军、陆文琪、邓新绿、董 闯 2008 物理学报 **57** 5170]

Crystallization of Si_3N_4 on h-AlN and superhardness effect of AlN/ Si_3N_4 nanomultilayers^{*}

Wu Xiao-Yan Kong Ming Zhao Wen-Ji Li Ge-Yang[†]

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200240 , China)

(Received 23 June 2008 ; revised manuscript received 14 July 2008)

Abstract

A series of AlN/ Si_3N_4 multilayers with different Si_3N_4 thickness were synthesized by reactive magnetic sputtering. The microstructure of the multilayers was characterized with X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy, and nanoindentation was employed to measure their mechanical properties. The crystallization behavior of Si_3N_4 modulation layer in the multilayers and its influences on the microstructure and mechanical properties of AlN/ Si_3N_4 multilayers were studied. The results show that when Si_3N_4 thickness is less than about 1 nm, Si_3N_4 , normally amorphous in deposition state, could form a wurtzite-type pseudocrystal structure, same as the structure of h-AlN, due to the template effect of AlN crystal layer. Crystallized Si_3N_4 layers and AlN template layers grow coherently into columnar crystals. Correspondingly, the hardness of the films is enhanced, showing a superhardness effect. Further increasing the thickness of Si_3N_4 layers, the coherent interfaces of the multilayers are damaged and Si_3N_4 layers become amorphous, accompanied by the decline in hardness of the films. The discussion indicates that the superhardness effect in AlN/ Si_3N_4 nanomultilayers is related to the enhancement of modulus difference between the two different module layers caused by the alternating stress field in the coherent growth structure.

Keywords : AlN/ Si_3N_4 multilayer , epitaxial growth , pseudocrystal , superhardness effect

PACC : 6860 , 6855 , 6460M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U0774001).

[†] Corresponding author. E-mail : gyli@sjtu.edu.cn