

调制结构对 c-VC/h-TiB₂ 纳米多层膜的超硬效应的影响*

李玉阁 李冠群 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)

(2012年5月31日收到; 2012年7月24日收到修改稿)

通过磁控溅射法制备了一系列不同调制结构的 c-VC/h-TiB₂ 纳米多层膜, 采用 X 射线衍射仪、高分辨透射电子显微镜和纳米力学探针表征了多层膜的微结构和力学性能, 研究了纳米多层膜调制结构与超硬效应的关系. 基于实验研究结果, 建立了立方结构 VC 和六方结构 TiB₂ 组成纳米多层膜时调制结构与硬度的关系图, 该图分为四个区域, 超硬效应产生于具有明锐界面和共格生长结构的区域中, 而在其他区域内调制结构的改变将导致多层膜微结构发生变化, 使得硬度相应降低. 这一关系图可为类似异结构纳米多层膜获得超硬效应的调制结构设计提供参考.

关键词: 纳米多层膜, 超硬效应, 调制结构, 共格生长结构

PACS: 68.60.-P, 68.55.Nq, 68.65.Ac

DOI: 10.7498/aps.62.016801

1 引言

由两种陶瓷材料以纳米量级交替沉积形成的纳米多层膜因具硬度异常升高的超硬效应, 在包括刀具涂层在内的表面工程领域具有广阔应用前景. 材料组合的多样性以及由此得到的性能可裁剪性也是这类人工硬质材料重要的特征和优势, 因而探索具有超硬效应的材料组合一直是硬质纳米多层膜研究的重要方向之一.

纳米多层膜的周期性结构由 A, B 两调制层的厚度 l_A, l_B 描述, 也可用调制周期 Λ ($\Lambda = l_A + l_B$), 和调制比 R ($R = l_A/l_B$) 描述. 调制结构的设计对纳米多层膜获得超硬效应极为关键. 例如, 虽然 TiN/ZrN 纳米多层膜已得到较多研究, 但对其是否产生超硬效应仍存在争议^[1-3], 其原因就与各研究者所采用的调制结构不同有关. 早期对纳米多层膜的研究主要关注了纳米多层膜调制周期与超硬效应的关系, 并已发现对于由两种晶体材料组成的纳米多层膜, 其超硬效应多产生在 Λ 小于 10 nm 范围内, 而其调

制结构都有共格外延的生长特征^[4,5]. 2005 年 Lao 等^[6] 在由 TiN 和非晶的 SiC 组成的纳米多层膜中, 通过改变调制比 R 揭示了多层膜的结构变化特征而获得了硬度增高的超硬效应, 使得改变调制比成为近年来纳米多层膜研究的重要方向. 然而, 现有对纳米多层膜调制参数与超硬效应关系的研究是分别对调制周期和调制比展开的^[7,8], 而对调制结构与超硬效应的关系尚缺乏全面的认识.

为了揭示调制结构参数对异结构纳米多层膜结构与超硬效应的重要作用, 本文设计并制备了不同调制结构参数的 VC/TiB₂ 纳米多层膜, 研究了调制结构参数对多层膜微结构与力学性能的影响.

2 实验设计和样品制备

图 1 为 VC/TiB₂ 纳米多层膜的调制结构设计图, 图中的各纳米多层膜按照其调制结构参数可分为三个系列:

A 系列 (固定调制比): 调制比 (l_{VC}/l_{TiB_2}) ≈ 1 , 调制周期 (Λ) 变化范围为 2—36 nm;

* 国家自然科学基金 (批准号: 51071104) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB619601) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

B 系列 (固定 VC 层厚, 改变 TiB_2 层厚): 固定 l_{VC} 为 3.2 nm, l_{TiB_2} 变化范围为 0.5—3 nm;

C 系列 (固定 TiB_2 层厚, 改变 VC 层厚): 固定 l_{TiB_2} 为 3.1 nm, l_{VC} 变化范围为 0.5—3 nm.

以上分别改变 VC 和 TiB_2 厚度所形成的系列纳米多层膜有利于较全面地揭示调制结构参数与多层膜微结构特征和超硬效应的关系.

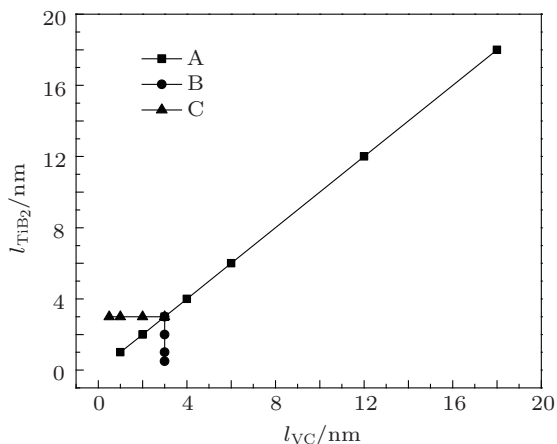


图1 VC/ TiB_2 纳米多层膜的调制结构设计示意图

VC/ TiB_2 纳米多层膜以及 VC, TiB_2 单层膜利用陶瓷靶磁控溅射方法获得, VC 靶 (纯度为 99.8%) 和 TiB_2 陶瓷靶 (纯度为 99.9%) 分别装在两个射频阴极, 金属 Ti 靶 (纯度为 99.99%) 由直流阴极控制. 不锈钢基片经 1 μm 金刚石研磨膏抛光后, 用丙酮和无水酒精超声清洗并脱水后装入真空室内的基片架, 基片与靶之间的距离为 5 cm. 在背底真空优于 2×10^{-4} Pa 后, 高纯 Ar (纯度为 99.999%) 气体充入真空室中, Ar 气压强固定在 0.6 Pa, 溅射温度控制为 300 $^\circ\text{C}$. 为了提高薄膜与基底的结合力, 在沉积多层膜前先沉积一层约 100 nm 金属 Ti. 制备多层膜时, 基片架交替停留在 VC 和 TiB_2 靶前以制备具有成分调制结构的纳米多层膜, 并通过控制相应靶的溅射功率以及基片在靶前的停留时间, 得到不同 VC 层厚 (l_{VC}) 和不同 TiB_2 层厚 (l_{TiB_2}) 的 A, B, C 三个系列纳米多层膜. 各样品的膜厚均约为 2 μm .

薄膜的微结构表征采用 Rigaku D/max-2550/PC 型 X 射线分析仪 (XRD) 和 JEOL JEM-2100CX 型高分辨显微电镜, 薄膜的硬度则通过 Fischerscope H100VP 纳米力学探针测量, 测试所用的加载载荷通过两步压入法^[9] 确定, 为 15 mN.

3 实验结果与讨论

图 2 为 A, B, C 三个系列 VC/ TiB_2 纳米多层膜部分样品的 XRD 图谱. 图中 VC 呈现 (111) 的择优取向, 而 TiB_2 则呈现 (0001) 和 (0002) 的择优取向. 对于 B 系列和 C 系列纳米多层膜, 多层膜的衍射峰的峰强随着插入层厚度的增加而逐渐增大, 分别在 l_{TiB_2} 为 0.7 nm 的 $\Lambda = 3.2 \text{ nm} + 0.7 \text{ nm}$ 多层膜和 l_{VC} 为 0.8 nm 的 $\Lambda = 0.8 \text{ nm} + 3.1 \text{ nm}$ 多层膜时达到最大, 进一步增加插入层的厚度, 多层膜的衍射峰峰强降低. 同时 B, C 系列多层膜衍射峰的峰位也随着插入层厚度的增加而发生移动, 并且多层膜衍射峰向插入层所对应的单层膜的衍射峰位置移动, 进一步增加插入层的厚度, 多层膜的衍射峰位置则会回移. 对于 A 系列纳米多层膜, 当 $\Lambda = 1.6 \text{ nm}$ 时, 原 VC 的 (111) 衍射峰和 TiB_2 的 (0001) 衍射峰不再出现, 取而代之的是位于两者之间的一个新多层膜衍射峰, 可称之为多层膜 (111) 衍射峰, 这可能是由于两调制层较薄, 两者的共格生长造成了晶面间距的改变. 增加调制周期, 多层膜的 (111) 衍射峰消失, 而 VC 的 (111) 衍射峰和 TiB_2 的 (0001) 逐渐出现.

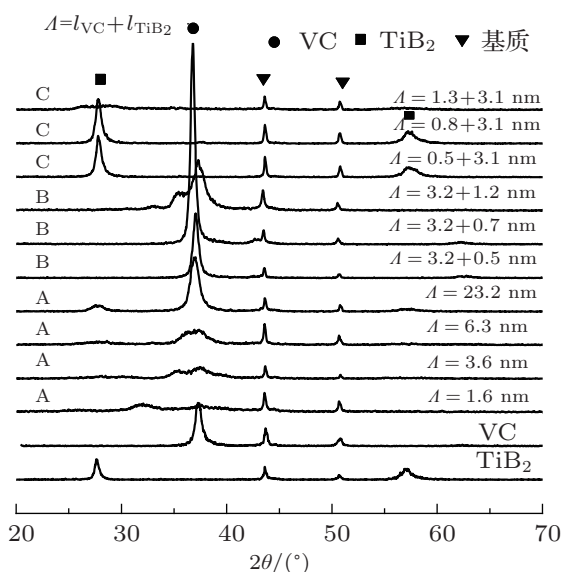


图2 A, B, C 三个系列 c-VC/h- TiB_2 纳米多层膜 XRD 谱

图 3 为 VC/ TiB_2 多层膜的截面透射电子显微镜 (TEM) 照片. 在 VC 层较厚 (3.2 nm), 而 TiB_2 (0.7 nm) 较薄的多层膜的照片中 (图 3(a)), 左上角的低倍像显示其形成了清晰界面的周期性结构. 高倍像虽然调制层衬度不甚清晰, 但是结合低倍像仍可以看出, 立方结构 VC 的晶格条纹连续穿过了多个调制层, 表明多层膜形成了 VC 和 TiB_2 共格外延的生

长结构.

在 TiB_2 层较厚 (3.1 nm), 而 VC (0.8 nm) 较薄的多层膜的照片中 (图 3(b)), 六方结构 TiB_2 的晶格条纹穿过两调制层的界面并在多个调制周期保持连续, 多层膜呈现 TiB_2 和 VC 共格外延生长的结构特征. 在以上两类不同结构类型的共格生长结构中, 六方结构的 TiB_2 和立方结构的 VC 可能形成了 $\{111\}_{\text{VC}} \parallel \{0001\}_{\text{TiB}_2}$, $\langle 110 \rangle_{\text{VC}} \parallel \langle 1120 \rangle_{\text{TiB}_2}$ 的位相关系 [10].

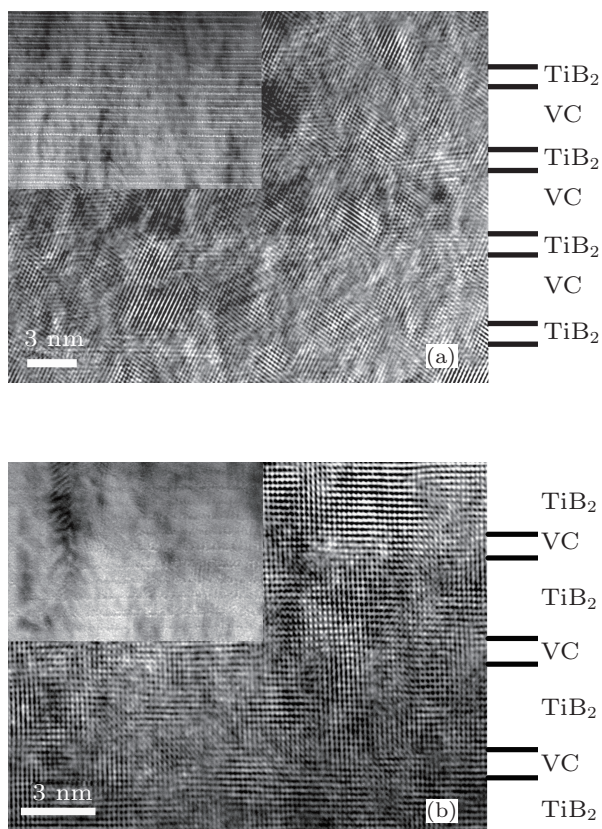


图 3 VC (3.2 nm)/ TiB_2 (0.7 nm) (a) 和 TiB_2 (3.1 nm)/VC (0.8 nm)(b) 纳米多层膜的 TEM 像

结合图 2 的 XRD 分析可以发现, VC/ TiB_2 多层膜在其中一个调制层厚度很小时 ($< 1 \text{ nm}$), 多层膜形成了良好的共格外延生长的结构, 并且随着小厚度插入层厚度的增加, 多层膜的共格界面结构逐渐遭到了破坏.

表 1 示出了不同调制结构 VC/ TiB_2 多层膜的硬度. 将这些硬度值填入到以 VC 层的厚度和 TiB_2 层的厚度为坐标图中, 可获得多层膜硬度与调制结构的关系 (图 4). 根据纳米多层膜的硬度值, 可将该图分成四个区域.

图 4 中的 II 区为产生超硬效应的区域, 此区域中多层膜的硬度值高于 38 GPa (最高硬度为

43.9 GPa), 其结构具有如下特征: 1) 调制周期和各调制层厚度的厚度均较小, 分别为 $\Lambda < 10 \text{ nm}$, l_{VC} 和 $l_{\text{TiB}_2} < 5 \text{ nm}$; 2) 多层膜形成了清晰界面的层状结构; 3) 更重要的是, 两调制层具有共格外延生长的结构特征. 显然, 这些结构参数为已有的纳米多层膜强化理论 [11-14] 所提出的产生超硬效应的必要条件, 因而处于此区域的纳米多层膜可获得硬度异常增高的超硬效应.

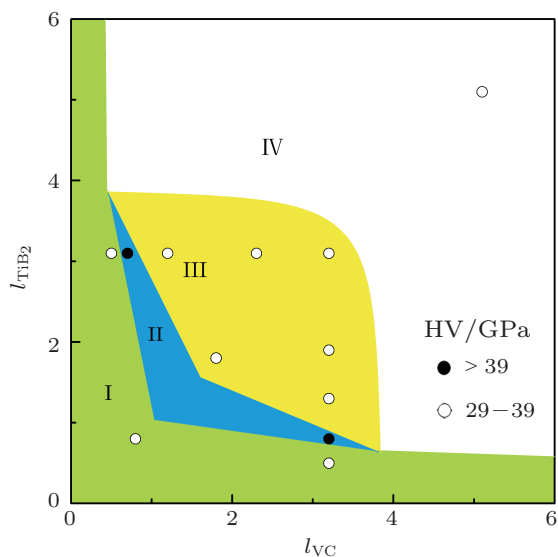


图 4 VC/ TiB_2 纳米多层膜的硬度和调制结构关系

表 1 不同调制结构 VC/ TiB_2 多层膜的硬度 (GPa)

A	B	C
$\Lambda_{1.6} : 34.4$	$\Lambda_{3.2+0} : 29.5$	$\Lambda_{0+3.1} : 31.5$
$\Lambda_{3.6} : 38.3$	$\Lambda_{3.2+0.5} : 34.9$	$\Lambda_{0.5+3.1} : 38.7$
$\Lambda_{6.3} : 34$	$\Lambda_{3.2+0.7} : 40.5$	$\Lambda_{0.8+3.1} : 43.9$
$\Lambda_{10.2} : 32.6$	$\Lambda_{3.2+1.2} : 37.1$	$\Lambda_{1.3+3.1} : 36.7$
$\Lambda_{23.2} : 31.5$	$\Lambda_{3.2+2.3} : 35.0$	$\Lambda_{1.9+3.1} : 35.4$
$\Lambda_{38.1} : 30.6$	$\Lambda_{3.2+3.1} : 34$	$\Lambda_{3.2+3.1} : 34$

而在其他的区域 (I, III 和 IV) 中, 多层膜都会因调制结构参数的改变而使其微结构产生变化, 从而造成硬度的降低. I 区中, 尽管多层膜形成了共格生长结构, 但是由于其中一层的厚度太小 (A 系列中 l_{VC} 和 l_{TiB_2} 均为 0.8 nm, B, C 系列中为 0.5 nm), 界面成分混合区使得多层膜的分层结构不够明晰, 而其所占的比例也较大, 使得多层膜的硬度升高不甚明显. III 区中, 由于调制层厚度的增加, 两调制层在错配度造成的晶格畸变不断积累下, 开始产生了错配位错, 使得共格结构逐步遭到破坏, 多层膜

的硬度增量逐步减小. 进一步增加两调制层的厚度 (IV 区), 两调制层的共格结构完全被破坏, 多层膜硬度因而显著降低, 并趋近于其组成物单层膜硬度的混合平均值.

以上结果表明, 由立方结构和六方结构陶瓷组成的纳米多层膜可以获得硬度明显高于其组成物的超硬效应, 而合适地设计其调制结构是这类多层膜获得超硬效应的关键, 只有通过调制结构的控制使多层膜在小调制周期下形成界面清晰的共格外延生长结构, 才能获得硬度异常升高的超硬效应. 本文基于实验研究所获得的 c-VC/h-TiB₂ 纳米多层膜调制结构参数与硬度的关系图, 较全面地揭示了纳米多层膜调制结构参数与其微结构和力学性能的内在关系, 该图可为设计其他类似异结构纳米多层膜结构参数以获得超硬效应提供参考和借鉴.

4 结论

通过一系列分别改变 VC 和 TiB₂ 厚度的纳米多层膜系统研究了调制结构参数对异结构的 c-VC/h-TiB₂ 纳米多层膜微结构和力学性能的影响规律. 结果表明, 调制结构参数的设计对多层膜的微结构和力学性能起到关键作用: 只有当纳米多层膜的调制周期和各调制层的厚度均较小, 调制层形成了清晰界面的层状结构并具有共格外延生长的结构特征时, 多层膜才能产生硬度异常升高的超硬效应; 而随调制结构参数的改变, 减少调制层厚度将导致多层膜的界面混合区比例增大, 增大调制层厚度使得界面数量减少, 特别是共格外延生长结构遭到破坏时, 纳米多层膜的硬度都将明显下降. 研究所建立的纳米多层膜调制结构参数与硬度的关系图可为设计类似的异结构多层膜获得超硬效应提供参考和借鉴.

-
- [1] Andrievski R A 1996 *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* **14** 105
 - [2] Soe W H, Yamamoto R 1997 *Mater. Chem. Phys.* **50** 176
 - [3] Xu X M, Wang J, An J, Zhao Y, Zhang Q Y 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5582
 - [4] Helmersson U, Todorova S, Barnett S A, Sundgren J E, Markert L C, Greene J E 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 481
 - [5] Shinn M, Hultman L, Barnett S A 1992 *J. Mater. Res.* **7** 901
 - [6] Lao J J, Shao N, Mei F H, Li G Y, Gu M Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 011902
 - [7] Liu S P, Kang Y B, Wang H, Li Q, Dong L, Deng X Y 2008 *Mater. Lett.* **62** 3536
 - [8] Ziebert C, Ulrich S 2006 *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** 554
 - [9] Han J W, Hu X P, Tian J W, Li G Y, Gu M Y 2004 *Surf. Coat. Technol.* **179** 267
 - [10] Mei F H, Shao N, Wei L, Dong Y S, Li G Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 011906
 - [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 *Nanostruc. Mater.* **5** 349
 - [14] Cammarata R C, Sieradzki K 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 2005

Influence of modulation structure on the superhardness effect in c-VC/h-TiB₂ nanomultilayer*

Li Yu-Ge Li Guan-Qun Li Ge-Yang[†]

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

(Received 31 May 2012; revised manuscript received 24 July 2012)

Abstract

In order to reveal the relationship between modulation structure and superhardness effect, a series of c-VC/h-TiB₂ nanomultilayers with different modulation structures is synthesized by magnetron sputtering technique. X-ray diffractometer, high-resolution transmission electron microscope and nanoindentation device are employed to investigate the microstructures and mechanical properties of the multilayers. Based on the experimental results, a relation map of modulation structure and superhardness effect is established for the nanomultilayer composed of c-VC and h-TiB₂ with four regions. In these regions, superhardness effect could be generated only in the region with sharp interface and coherent growth structure. In other regions, the change of modulation structure leads to the change of the microstructure, and the hardness will decrease accordingly. The map could provide reference for obtaining superhardness effect by designing modulation structure in those analogous heterogenous nanomultilayers.

Keywords: nanomultilayers, superhardness effect, modulation structure, coherent growth structure

PACS: 68.60.-P, 68.55.Nq, 68.65.Ac

DOI: 10.7498/aps.62.016801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51071104) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB619601).

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