

文章编号:1673-9981(2007)01-0001-10

# 纳米多层膜的研究进展

肖晓玲

(广州有色金属研究院材料表面工程中心, 广东 广州 510651)

**摘要:** 综述了纳米多层膜的研究进展, 包括多层膜超硬的原因、多层膜的种类、制备方法及结构和成分的检测手段, 并提出纳米多层膜今后的研究方向和应用前景。

**关键词:** 纳米多层膜; 调制波长; 硬度; 内应力

**中图分类号:** TB43

**文献标识码:** A

近十年来, 随着纳米科学技术的发展, 利用纳米材料的小尺寸效应、表面效应和量子隧道效应, 将纳米技术与传统表面技术相结合, 制备性能更为优异的纳米多层膜<sup>[1-2]</sup>。纳米多层膜是由不同材料相互交替沉积而成的组分或结构交替变化的薄膜材料, 且各分膜的金属或合金厚度均为纳米级。每相邻的两层形成一个周期, 称为调制周期或调制波长, 其厚度用  $\Delta$  表示。许多研究结果证明, 当多层膜调制周期在微米尺度范围内时, 多层膜的硬度按照 Hall-Petch 方程随调制周期的缩短而升高, 其机制为 Hall-Petch 效应。当多层膜调制周期在纳米尺度范围内变化时, 硬度曲线出现峰值, 即所谓超硬度现象。

针对纳米多层膜的超硬度效应, 人们在材料学理论范畴内提出了不少解释(尽管这些理论还不能完全解释在实验中观察到的现象), 如复合材料强化理论<sup>[3]</sup>、界面位错阻碍效应<sup>[4]</sup>、超弹性模量效应<sup>[5]</sup>、膜界面协调应变效应<sup>[6]</sup>和 Hall-Petch 强化效应<sup>[7-8]</sup>等。

此外, 多层膜具有大量的界面, 对增加材料韧性、阻碍裂纹扩展及提高抗磨性起着有益的作用。多层膜的耐磨性能比单层膜好<sup>[9]</sup>, 如最早的多层膜由 TiN 和 TiCN 组成(主要用于刀具上), 每层膜厚数微米, 与单层 TiN 和 TiCN 膜相比, TiN/TiCN 多层膜能提高刀具的使用寿命。多层膜还可提高耐蚀性、

抗开裂性并能细化晶粒, 多层膜已在光学、磁学、电子行业、抗腐蚀和耐磨等方面得到了应用。

本文综述近十年来纳米多层膜的研究进展, 包括多层膜的种类、制备方法、结构及成分检测手段。

## 1 纳米多层膜的分类

纳米多层膜的种类很多, 按硬度可分为  $H > 40$  GPa 的硬膜和  $H > 80$  GPa 的高硬膜; 按组合成分可分为氮化物/氮化物系列、金属/氮(碳)化物系列、类金刚石系列及金属/金属系列等。

### 1.1 氮化物/氮化物系列纳米多层膜

氮化物通常具有熔点高、硬度高、热稳定性好、抗蚀和抗氧化性好等特点, 尤其是过渡族金属氮化物, 常被用作表面强化材料, 以提高基体材料的表面性能。纳米多层膜被研究最多的是氮化物/氮化物系列, 这些多层膜大都具有高硬现象。按结构的不同, 此类纳米多层膜又可分为同构纳米多层膜和异构纳米多层膜。同构氮化物/氮化物多层膜具有相同的晶体结构和相同的滑移系统, 位错易于穿越亚界面。如具有立方结构的 TiN, VN, NbN 和 ZrN 等过渡族金属氮化物, 它们本身的硬度高, 当采用气相沉积的方法将它们沉积成多层膜时, 多层膜出现高硬度现象。

收稿日期: 2006-08-21

作者简介: 肖晓玲(1966-), 女, 湖南祁东人, 高级工程师, 博士。

Helmersson<sup>[10]</sup>首先研究了 TiN/VN 同构多层膜,发现当调制波长为 5.2 nm 时,其硬度最高,为 5560 kg/mm<sup>2</sup>;当调制波长大于或小于 5.2 nm 时,其硬度都会降低. TiN 分层的厚度与 VN 分层厚度相等时,硬度与调制波长的关系见图 1<sup>[10]</sup>.

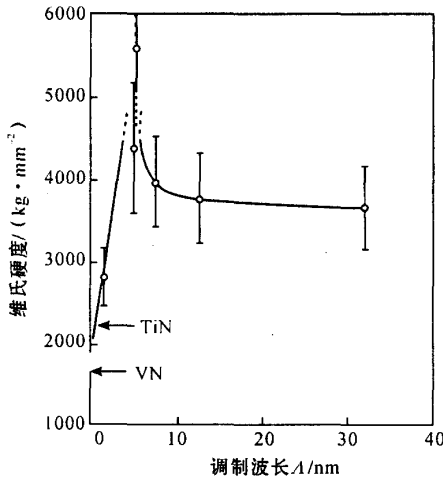


图 1 (100)-位向下 TiN/VN 多层膜硬度与调制波长的关系

Fig. 1 Hardness vs. multilayer period for (100)-oriented TiN/VN epitaxial multilayers

Barnett 等人研究了一系列同构金属氮化物/金属氮化物多层膜,如 TiN/NbN<sup>[11]</sup>, TiN/V<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>N<sup>[12]</sup> 纳米多层膜的外延生长、膜中界面对位错的阻碍作用以及界面的应力应变对硬度的影响等. 结果表明,当调制波长为 5~10 nm 时,它们的硬度比相应的单膜硬度提高两倍以上,但由具有相近弹性模量的 VN 和 NbN 组成的多层膜,如 VN/NbN<sup>[13]</sup>, V<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>N/NbN<sup>[14]</sup> 硬度的变化却不大. 因此, Barnett 等人认为,纳米多层膜两组分的弹性模量的差异是氮化物/氮化物多层膜硬度提高的主要原因,而晶格错配度对此类多层膜硬度的增加影响较小<sup>[4,14]</sup>. 其它同构多层膜如 TiN/ZrN<sup>[15-16]</sup>, TiAlN/ZrN<sup>[17]</sup>, TiN/CrN<sup>[18-19]</sup> 和 TiN/MoN<sup>[18]</sup> 的研究也有报道,它们的硬度也比相应的单膜有所提高,均大于 3000 kg/mm<sup>2</sup>,但未达到 TiN/NbN 多层膜的硬度(高于 5000 kg/mm<sup>2</sup>).

异构氮化物/氮化物纳米多层膜由于其结构的差异,滑移系统的不同,膜中亚界面对位错的移动和裂纹的扩展起阻碍作用,从而使其硬度升高. 另外,

在异构纳米多层膜中分膜与分膜之间不能形成共格界面或半共格界面,其中一个组分常以亚稳相的形式与另一组分在界面处形成部分共格关系. 研究最多的是 TiN/AlN 多层膜<sup>[20-22]</sup>. AlN 通常为六方结构,当调制波长小于 2 nm 时, TiN/AlN 多层膜中的 AlN 呈立方 NaCl 结构,此时多层膜的硬度急增到 40 GPa. 其它异构纳米多层膜如 TiN/TaN<sup>[18-19]</sup>, TiN/Cr<sub>2</sub>N<sup>[23]</sup>, Cr<sub>2</sub>N/CrN<sup>[24]</sup>, AlN/ZrN<sup>[25]</sup>, AlN/CrN<sup>[26]</sup>, CrN/WN<sup>[27]</sup> 和 CrN/NbN<sup>[28]</sup> 等也有报道. 当调制波长很小(几纳米)时,此类多层膜中的 AlN, TaN, CrN 常以亚稳相的形式与 TiN 或 WN 形成部分共格界面,而亚稳相的硬度通常都很高,因此,此类纳米多层膜都会出现硬度升高的现象. 另外, Barshilia 等人在研究 TiN/CrN<sup>[29]</sup> 多层膜时还发现,其热稳定性由单膜的 550℃ 提高到多层膜的 700℃.

异构多层膜的氮化物/氮化物系列还有另一种类型,即晶型/非晶型多层膜,如 TiN/CN<sub>x</sub>, ZrN/CN<sub>x</sub>, CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiN/SiN<sub>x</sub>, 其中 CN<sub>x</sub> 和 SiN<sub>x</sub> 通常是非晶型结构. LI 等人<sup>[30]</sup>采用非平衡磁控溅射方法制备了 TiN/CN<sub>x</sub> 纳米多层膜,其硬度高达 45~55 GPa,并且第一次观察到晶态的 β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. LIU 等人<sup>[31]</sup>不仅制备了高硬度的 TiN/CN<sub>x</sub> 多层膜,而且发现该膜的摩擦系数较低,与基体的结合力良好. WU 等人<sup>[32]</sup>在研究 ZrN/CN<sub>x</sub> 多层膜中发现其硬度高达 45 GPa,同样也观察到晶态的 β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. 因为 TiN 和 ZrN 的 {111} 面与 β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 {0001} 面原子匹配良好,所以 β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相具有与金刚石接近的弹性模量. 但目前尚不清楚是否由于 β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的存在才使 TiN/CN<sub>x</sub>, ZrN/CN<sub>x</sub> 多层膜的硬度高至 5100 kg/mm<sup>2</sup>. 另外, XU 等人<sup>[33]</sup>制备了 TiN/SiN<sub>x</sub> 纳米多层膜,发现其硬度与调制波长的层厚比有关. CHEN 等人<sup>[34]</sup>在研究 TiN/SiN<sub>x</sub> 纳米多层膜时发现,与 TiN 单层膜相比,其抗剥离性提高了 6 倍,抗氧化性也有所提高,最大硬度可达 45 GPa,摩擦系数为 0.06~0.11. XU 等人<sup>[35]</sup>还研究了 CrN/SiN<sub>x</sub> 纳米多层膜,发现 CrN 和 SiN<sub>x</sub> 的互不相溶性导致了尖锐的界面,而未发现硬度升高.

## 1.2 金属/氮(或碳)化物系列纳米多层膜

研究比较多的另一类纳米多层膜为金属/氮(或碳)化物系列,这类多层膜也出现超硬现象. 致硬的原因:一是由于金属与氮(碳)化物的晶体结构及滑移系统的不同,对位错的移动和裂纹的扩展起阻碍

作用,因此引起硬度的升高;二是延展性良好的金属与硬的氮(或碳)化物交替形成的层状结构,软金属的延展性对硬度的升高有益.研究最多的金属/氮化物多层膜为 Ti/TiN,近十多年来,有关 Ti/TiN 多层膜的报道很多,包括采用不同的方法和工艺参数对 Ti/TiN 的微观组织、微界面结构、力学性能、摩擦性能和抗腐蚀性能的研究. Shin 和 Dove<sup>[36]</sup>首次利用溅射方法沉积了 Ti/TiN, Hf/HfN 和 W/WN 等纳米多层膜,其中 Ti/TiN 的硬度为 25 GPa, Hf/HfN 的硬度高达 5000 kg/mm<sup>2</sup>,比 HfN 单膜高出 3000 kg/mm<sup>2</sup>. CHU 等人<sup>[37]</sup>报道了 Ni/TiN 的硬度随调制波长的减小而升高,当  $l_{\text{Ni}}/\Delta=0.16$ ,  $\Delta=2.2$  nm 时,硬度达最大值,为 3500 kg/mm<sup>2</sup>;而 TiN/W<sup>[38]</sup>, TiAlN/Mo<sup>[39]</sup>, Mo/NbN<sup>[40-41]</sup>, W/NbN<sup>[41]</sup>, Ta/TaN<sup>[42]</sup>, Ti/CrN<sup>[43]</sup> 和 Cr/CrN<sup>[44]</sup> 多层膜的硬度都有所提高;Mo/NbN 纳米多层膜除硬度提高外,还表现出高的热稳定性.在对 Al/AlN<sup>[45-46]</sup> 纳米多层膜的研究中,并未发现该多层膜硬度升高的现象,其硬度介于 Al 和 AlN 之间,在部分 Ti/TiN 多层膜的研究中也发现有此现象.另外,LIU 等人<sup>[47-49]</sup>在研究 TiC/金属系列纳米多层膜如 TiC/Fe, TiC/W, TiC/Mo, TiC/Co, TiC/Ni 和 TiC/Ti 中发现,多层膜硬度的升高不仅与分层膜材料系统及其相对含量有关,而且还与多层膜的调制波长有关.其它多层膜如 TiN/Cu<sup>[50-51]</sup> 和 TiN/Ag<sup>[51]</sup> 常用作研究膜的生长方式及界面状态.

### 1.3 类金刚石系列纳米多层膜

类金刚石膜是近年研究较多的薄膜材料,它具有许多与金刚石相似或相近的优良性能,如硬度高、弹性模量高、摩擦系数低等,但沉积类金刚石膜时会产生较大的内应力,影响膜与基体的结合,甚至产生膜脱落现象.为了降低内应力,增强膜与基体的结合力,人们试图通过界面设计,采用其它材料与类金刚石膜形成多层化结构(甚至采用退火工艺),降低膜中的内应力,使之与基体具有良好的结合力,以提高摩擦性能.类金刚石系列多层膜主要用作抗摩擦涂层.

#### 1.3.1 软类金刚石膜/硬类金刚石膜

类金刚石是由  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化的碳原子共同组成的非晶体.随着杂化状态的变化,其结构也随之改变,并由此决定了类金刚石薄膜的力学、光学和电子学性能,其硬度也相应地从 20 GPa 提高至 80 GPa.

由于类金刚石膜制备技术的多样性,其命名也较复杂,如 DLC, a-DLC, a-C, a-C:H, ta-C 等.甚至有人将包括金刚石、C-N 在内的碳基超硬材料统称为类金刚石.一般认为,类金刚石的  $sp^3$  含量在 40% 以下,而四面体碳(ta-C)的  $sp^3$  含量在 85% 以上,如 a-C/ta-C/.../a-C/ta-C<sup>[52-53]</sup>, a-CN/a-C/.../a-CN/a-C<sup>[54-55]</sup> 多层膜. a-C/ta-C 和 a-CN/a-C 多层膜是富  $sp^2$  层与富  $sp^3$  层相互交替沉积的层状结构膜,富  $sp^2$  层较软,而富  $sp^3$  层较硬,软硬交替层状结构可降低类金刚石膜的内应力.

#### 1.3.2 金属/类金刚石多层膜

文献<sup>[56]</sup>介绍的 Mo/a-C 和 W/a-C 多层膜,其内应力比单一的金属层或 a-C 层小,而硬度介于金属和 a-C 之间. Cr/a-C<sup>[57]</sup> 纳米多层膜在内应力被减小的同时,韧性和硬度得到了提高.类似的研究还有 Ti/a-C 和 Al/a-C 多层膜<sup>[58]</sup>.

#### 1.3.3 类金刚石/碳化物多层膜

Delplancke-Ogletree 等人<sup>[59]</sup>采用过滤式阴极电弧法制备出 DLC/TiC<sub>x</sub> 和 DLC/WC<sub>x</sub> 多层膜,这两种膜的摩擦性能都较单一膜的性能好. Rao 等人<sup>[60]</sup>研究了 DLC-TiB<sub>2</sub> 多层膜,发现其硬度和耐磨性与碳的含量有关.

### 1.4 金属/金属系列纳米多层膜

金属/金属多层膜在成分及结构方面比上述三种多层膜简单,常被用来研究膜的生长方式、膜与基体间残余应力产生的原因、多层膜硬度升高的原因及多层膜的界面状态,包括界面处两分膜相原子的匹配、扩散、晶体学位向关系及热力学稳定性. Lehoczký<sup>[61-62]</sup>采用真空沉积 Al/Cu 多层膜,当调制波长  $\Delta < 140$  nm 时,多层膜的屈服强度和拉伸断裂强度分别为根据 Al 和 Cu 混合法则所得值的 4.2 倍和 2.4~3.4 倍.实验证明,在金属/金属多层膜中,当两金属位错线能量相差较大且弹性常数不同时,多层膜的强度比二者中任一金属的强度都高. Labat 等人<sup>[63]</sup>采用 Ag/Cu 和 Au/Ni 多层膜,研究多层膜的生长模式、内应力产生的原因及膜界面状态. Schweitz 等人<sup>[64]</sup>测量了 Ag/Ni, Au/Ni 和 Cu/Ni 多层膜的硬度,发现其硬度均有所升高,变化规律符合 Hall-Petch 公式,有趣的是 Ag/Ni 和 Au/Ni 的变化规律相差较大. Shull 和 Spaepen<sup>[65]</sup>讨论了 Cu/Ag 多层膜的残余应力与膜厚及调制波长的关系. Rudd<sup>[66]</sup>从能量角度研究了 Ag/Ni 的残余应力,

并测量出该多层膜的硬度介于 Cu 和 Ag 之间<sup>[67]</sup>. WINDT D L<sup>[68]</sup>也研究了 Mo/Si, W/Si 和 Mo/C 多层膜的残余应力及其与各分膜厚度的关系. Misra 等人<sup>[69]</sup>在对 Cu/X(X=Cr, Nb, Ni)一系列多层膜的研究中,分析了多层膜的硬度随调制波长的变化曲线、界面状态及分膜与分膜的晶体学关系.为减少界面能量,在具有 *fcc/bcc* 和 *fcc/hcp* 界面结构的异构金属/金属多层膜中,界面处两分膜之间常保持 K-S 位向关系;而在同构金属/金属多层膜中,界面处两分膜之间常呈现立方-立方位向关系.最近 Banerjee 和 LI 等人从热力学角度计算了多层膜的体积自由能和表面能,分别讨论了 Al/Ti<sup>[70]</sup>和 Nb/Zr<sup>[71]</sup>, Co/Cr 和 Ti/Nb<sup>[72]</sup>多层膜内各分膜的稳定性,并建立了它们相互转变的相图.

其它金属/金属纳米多层膜如 Al/Ag<sup>[61]</sup>, Co/Mo<sup>[73]</sup>, Fe/Pt<sup>[74]</sup>, Fe/Cr<sup>[74]</sup>和 Nb/Si<sup>[75]</sup>多层膜的研究也有报道.

### 1.5 其它系列纳米多层膜

其它系列的纳米多层膜研究不多,如碳化物/碳(氮)化物系列的多层膜,文献介绍的有:TiC/VC<sup>[76]</sup>, TiC/TiN<sup>[77]</sup>, WC/TiN<sup>[78]</sup>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC<sup>[79]</sup>;氮化物/氧化物系列多层膜如 TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[80]</sup>和 TiN/SiO<sub>2</sub><sup>[81]</sup>;氮(碳)化物/硼化物系列多层膜如 TiC/TiB<sup>[82-83]</sup>;硫化物/硫化物系列多层膜如 WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub><sup>[84]</sup>等,通常用于改善摩擦性能,降低摩擦系数.

## 2 制备方法

目前,制备薄膜的技术很多,有物理气相沉积法和化学气相沉积法两大类.纳米多层膜大多以 PVD 方法制得,如电弧阴极法、磁控溅射法和离子束法.一般通过开启或关闭、屏蔽不同的源(这些源可以是金属、碳化物、氧化物、硼化物),使它们或与通入的气体发生反应或沉积在工件表面.纳米多层膜制备技术的关键是控制靶材的交替使用,以得到多层状结构的纳米膜,使每个分层达到所要求的厚度,即分膜的厚度处于纳米尺度.

电弧阴极法是借助引弧装置,在阴极靶表面产生弧光,使阴极靶在电弧产生的高温下蒸发、熔化,向外发射热电子和场发射电子.大量的阴极材料粒子被蒸发出来形成粒子气体,随即被经电场加速的电子碰撞离化,形成等离子体,粒子沉积到工件表面

即形成薄膜.电弧阴极法设备可根据需要配置多个小电弧源、大面积矩形电弧源或旋转柱状电弧源,以实现多层复合膜及梯度功能膜的制备.

离子束溅射法是利用直流或高频电场使惰性气体(通常为氩气)发生电离,产生辉光放电等离子体,电离产生的正离子和电子高速轰击靶材,使靶材上的原子或分子溅射出来,然后沉积到基板上形成薄膜.在其离子源内由惰性气体产生的离子具有较高的能量(通常为几百~几千 eV),可以通过一套电气系统来控制离子束的性能,从而使离子轰击靶材时产生不同的溅射效应,使靶材料沉积到基体上形成纳米级薄膜.

磁控溅射技术的原理是在阴极(靶)背后施加磁场,真空室充入惰性气体(Ar),作为气体放电的载体.在高压作用下,Ar 原子电离成 Ar<sup>+</sup>和电子,产生等离子辉光放电.电子在靶面上受互相正交的电磁场作用,在既垂直于电场又垂直于磁场的方向上作回旋运动,被约束在靶表面附近,在运动的过程中不断与氩原子发生碰撞,电离出大量的 Ar<sup>+</sup>,提高了气体的离化率.Ar<sup>+</sup>在高压电场的作用下,与靶材撞击并释放出能量,导致靶材表面的原子吸收 Ar<sup>+</sup>的动能而脱离晶格的束缚,呈中性的靶原子逸出靶材表面飞向基片,并在基片上沉积形成薄膜.目前,磁控溅射技术有多种方式,如非平衡磁控溅射、多靶磁控溅射、脉冲磁控溅射和反应磁控溅射等.

## 3 成分、结构表征方法

纳米多层膜的结构表征难度较大,既要显示多层膜的形态、结构和分层的位向,又要弄清分层与分层之间的外延生长状况和调制波长的大小.而外延生长与调制波长对多层膜内亚界面位错的运动产生阻碍作用,对多层膜的硬度影响较大.为了弄清纳米多层膜的结构与性能之间的关系,就必须对其在原子尺度和纳米尺度上进行表征.多层膜中材料的成分可用俄歇电子能谱(AES)和 X 射线衍射(XRD)进行分析,其结构可用透射电镜直接观察,也可用小角 X 射线衍射(LXRD)和俄歇电子能谱(AES)进行验证.

### 3.1 透射电镜显微技术

透射电子电镜(TEM)是最常用的结构分析方法之一.常规的 TEM 可观察纳米多层膜的形状、分

布,甚至晶体结构. 高分辨率的 TEM 可观察纳米多层膜的晶体结构、晶体缺陷等. 另外,TEM 加电子能量损失谱在多层膜的表征方面有其独特的优越性<sup>[85]</sup>. 在 TEM 探针提供的最佳分辨率下,电子能量损失谱是唯一能够提供样品的元素、化学组成,甚至电子结构的技术. TEM 配合能量过滤成像系统(GIF 装置),可以观察到纳米尺度上的元素分布图,能直接分析样品在纳米区域内元素的价键状态、配位状态、电子结构及电荷分布. 图 2 为 Al/AlN 纳米

多层膜的形态<sup>[86]</sup>. 图 2(a)为调制波长为 15 nm 时的电镜照片,多层膜的层状结构清晰可见. 当调制波长减小时,层状结构就会变得模糊,此时采用电子能量损失谱中元素的电离损失峰值成像,得到元素的能量过滤像. 图 2(b)是 Al/AlN 纳米多层膜中 N 元素的能量过滤成像,明亮部分显示 N 元素的分布状况. 图 2(c)是 Al 的等离子体成像图,明亮部分显示 Al 元素的分布状况.

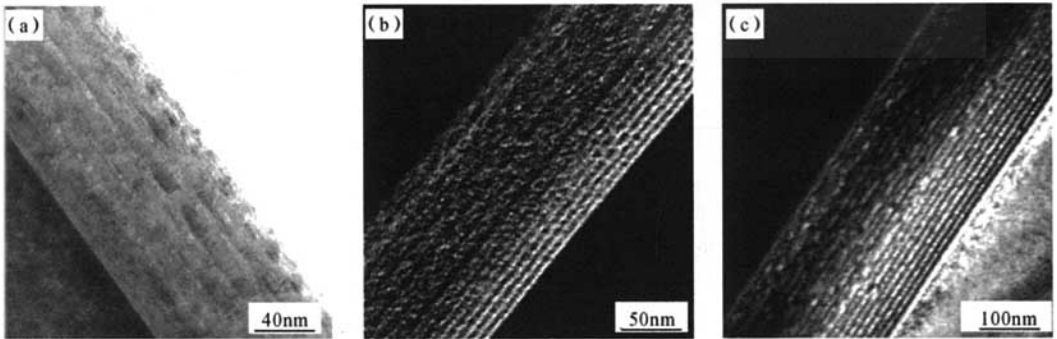


图 2 Al/AlN 纳米多层膜的形态

(a) 透射电镜照片  $\Lambda=15$  nm; (b) N 元素分布图  $\Lambda=10$  nm; (c) Al 的等离子体成像图  $\Lambda=10$  nm

Fig. 2 The morphology of Al/AlN multilayer

(a) TEM image  $\Lambda=15$  nm; (b) N elemental map  $\Lambda=10$  nm; (c) A plasmon image of Al  $\Lambda=10$  nm

### 3.2 小角 X 射线衍射

由两种材料交替沉积形成的纳米多层膜,具有周期性变化的调制结构,当入射 X 射线满足 Bragg 条件时,就可能像晶体材料一样发生相干衍射. 由于纳米多层膜的成分调制波长远大于晶体材料的晶面间距,其衍射峰产生于小角度区间,因此,用小角度 XRD 来测量纳米多层膜的成分调制波长时,在衍射谱中能观察到明显的周期性衍射峰. 图 3 是  $\Lambda=12.3$  nm 时, TiN/NbN 多层膜的小角衍射图及计算机模拟小角度衍射图<sup>[87]</sup>,由图 3 可见,二者相符. 在衍射图中有许多小角衍射峰,可利用准确测定的衍射峰的位置及修正的布拉格公式,对膜厚控制精度进行检测和标定.

$$\sin^2 \theta = (m\lambda/2\Lambda)^2 + 2\delta, \quad (1)$$

式(1)中: $m$  为衍射级次,  $\theta$  为相应级次的衍射角,  $\Lambda$  为调制波长,  $\lambda$  为 X 射线的波长,  $\delta$  是修正系数,一般小于  $1 \times 10^{-5}$ , 可以忽略不计.

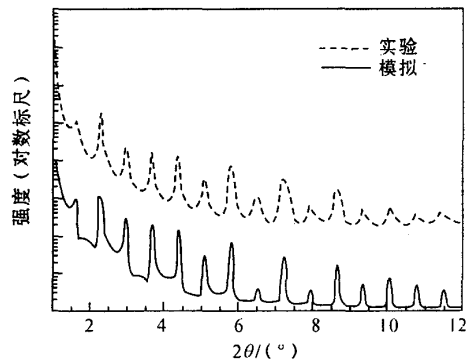


图 3 TiN/NbN 多层膜的小角度衍射图及计算机模拟小角度衍射图

Fig. 3 Low-angle X-ray diffraction pattern and simulation from a TiN/NbN multilayer

### 3.3 多功能电子能谱

俄歇电子能谱法(AES)是用具有一定能量的电子束(或 X 射线)激发样品产生俄歇效应,通过检测

俄歇电子的能量和强度,从而获得有关材料表面化学成分和结构信息的方法. AES 具有很高的表面灵敏度,其检测极限约为  $10^{-3}$  单原子层,采样深度为  $1 \sim 2$  nm. 俄歇电子能谱仪作为定性分析表面元素的常规分析仪器,配合电子剥离技术,使 AES 具有很强的深度分析和界面分析能力,所以,一般用 AES 对薄膜材料进行深度剥离和界面分析.

图 4 是调制波长为 15 nm 时, Al/AlN 纳米多层膜的俄歇电子深度剥离的成分曲线. 该纳米多层膜的厚度约为 210 nm, 共 14 个调制周期, 28 个分层<sup>[86]</sup>. 从图 4 中的成分周期变化可以看出, Al/AlN 纳米多层膜的层状结构变化及多层膜的层数.

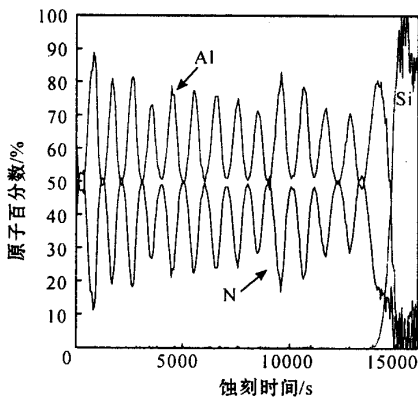


图 4 Al/AlN 纳米多层膜的俄歇电子深度剥离的成分曲线

Fig. 4 Auger depth profile of Al/AlN multilayer

## 4 展望

(1) 影响纳米多层膜硬度的因素很多, 如组成多层膜的两种组元的材料种类、弹性模量的差异、界面反映状态以及制备工艺等. 因此, 对纳米多层膜的硬度行为的理论探讨尤为重要.

(2) 多层膜的硬度还与材料系统有着密切的关系. 研究报道中发现, 不同的材料系统中多层膜硬度随组分比例、调制波长的变化而不同. 这表明, 纳米多层膜的硬度并不完全由位错变形机制决定, 还需进一步研究其与材料系统的关系. 尽管很多实验结果已经表明超硬现象的存在, 但人们对于哪些材料以及如何调制参数, 才能得到超高硬度的规律性还知之甚少.

(3) 在工业应用中要保证所有超点阵涂层具有

相同的厚度是非常困难的, 特别是形状复杂的零件. 由于高的服役温度形成相邻层界面元素的内扩散, 也会引起硬度的变化, 因此, 采取有效措施拓宽最大硬度调制周期的范围, 有着十分重要的意义. 拓宽多层膜硬度峰值的调制周期的范围区域, 使其向更大单层厚度扩展, 可使多层膜的超硬度在实际应用中得以实现.

(4) 纳米多层膜的性能, 尤其是硬度、耐磨性的表征, 需要可靠的测试技术. 多层膜的力学性能异常现象仍是材料科学家关注的问题, 如何利用或突破原有的理论框架, 设计新的纳米多层膜是今后努力的方向之一.

## 参考文献:

- [1] 徐滨士, 耿忠文, 马士宁, 等. 纳米表面工程[J]. 中国机械工程, 2000, 11(6): 707-712.
- [2] 邱成军, 曹茂盛, 朱静. 纳米薄膜材料的研究进展[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 132-138.
- [3] KOEHLER J S. Attempt to design a strong solid[J]. Phys Rev B, 1970, 2: 547.
- [4] CHU X, BARNETT S A. Model of superlattice yield stress and hardness enhancements[J]. J Appl Phys, 1995, 77(9): 4403-4411.
- [5] CAMMARATA R C. The supermodulus effect in compositionally modulated thin films[J]. Scripta Metall, 1986, 20(4): 479-486.
- [6] KATO M, MORI T, SCHWARTZ L H. Hardening by spinodal modulated structure[J]. Acta Metall, 1980, 28(3): 285-290.
- [7] ANDERSON P M, LI C. Hall-Petch relations for multilayered materials[J]. Nanostructured Materials, 1995, 5(3): 349-362.
- [8] GAHN J W. Hardening by spinodal decomposition[J]. Acta Metall, 1963, 11(12): 1275-1282.
- [9] SUNDGREN J E, BIRTH J, HAKANSSON G, et al. Growth, structural characterization and properties of hard and wear-protective layered materials[J]. Thin Solid Films, 1990, 193/194: 818-831.
- [10] HELMERSSON U, TODOROVA S, BARNETT S A, et al. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness[J]. J Appl Phys, 1987, 62(2): 481-484.
- [11] SHINN M, HULTMAN L, BARNETT S A. Growth, structure, and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices[J]. J Mater. Res, 1992, 7

- (4): 901-911.
- [12] MIRKARIMI P B, HULTMAN L, BARNETT S A. Enhanced hardness in lattice-matched single-crystal TiN/V<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>N superlattices[J]. Appl Phys Lett, 1990, 57(25): 2654-2656.
- [13] HELEMERSOON U, TODOROVA S, BARNETT S A, et al. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness[J]. J Appl Phys, 1987, 62(2): 481-484.
- [14] SHINN M, BARNETT S A. Effect of superlattice layer elastic moduli on hardness[J]. Appl Phys Lett, 1994, 64(1): 61-63.
- [15] TAVARES C J, REBOUTA L, ANDRITSCHKY M, et al. Mechanical characterisation of TiN/ZrN multilayered coatings[J]. J Mater Process Technol, 1999, 92-93: 177-183.
- [16] ULRICH S, ZIEBERT C, STÜBER M, et al. Correlation between constitution, properties and machining performance of TiN/ZrN multilayers[J]. Surf Coat Technol, 2004, 188-189(part 1): 331-337.
- [17] DONAHUE L A, CAWLEY J, LEWIS D B, et al. Investigation of superlattice coatings deposited by a combined steered arc evaporation and unbalanced magnetron sputtering Technique[J]. Surf Coat Technol, 1995, 76-77: 149-158.
- [18] NORDIN M, LARSSON M, HOGMARK S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide[J]. Surf Coat Technol, 1998, 106(2-3): 234-241.
- [19] SOE W H, YAMAMOTO R. Mechanical properties of ceramic multilayers: TiN/CrN, TiN/ZrN, and TiN/TaN[J]. Mater Chem Phys, 1997, 50(2): 176-181.
- [20] SETOYAMA M, NAKAYAMA A, TANAKA M, et al. Formation of cubic-AlN in TiN/AlN superlattice[J]. Surf Coat Technol, 1996, 86-87(part 1): 225-230.
- [21] MADAN A, KIM I W, CHENG S C, et al. Stabilization of cubic AlN in epitaxial AlN/TiN superlattices[J]. Phys Rev Lett, 1997, 78(9): 1743-1746.
- [22] WANG Y Y, WONG M S, CHIA W J, et al. Synthesis and characterization of highly textured polycrystalline AlN/TiN superlattice coatings[J]. J Vac Sci Technol A, 1998, 16(6): 3341.
- [23] YASHAR P, CHU X, BARNETT S A, et al. Stabilization of cubic CrN<sub>0.6</sub> in CrN<sub>0.6</sub>/TiN superlattices[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(8): 987.
- [24] AOUADI S M, SCHULTZE D M, ROHDE S L, et al. Growth and characterization of Cr<sub>2</sub>N/CrN multilayer coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 140(3): 269-277.
- [25] WONG M S, HSIAO G Y, YANG S Y. Preparation and characterization of AlN/ZrN and AlN/TiN nanolaminate coatings[J]. Surf Coat Technol, 2000, 133-134: 160-165.
- [26] TIEN S K, DUH J G. Effect of heat treatment on mechanical properties and microstructure of CrN/AlN multilayer coatings[J]. Thin Solid Films, 2006, 494(1-2): 173-178.
- [27] TSAI Y Z, DUH J G. Thermal stability and microstructure characterization of CrN/WN multilayer coatings fabricated by ion-beam assisted deposition[J]. Surf Coat Technol, 2005, 200(5-6): 1683-1689.
- [28] LEWIS D B, CREASEY S J, WÜSTEFELD C, et al. The role of the growth defects on the corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings deposited at low temperatures[J]. Thin Solid Films, 2006, 503(1-2): 143-148.
- [29] BARSHILIA H C, JAIN A, RAJAM K S. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings[J]. Vacuum, 2003, 72(3): 241-248.
- [30] LI D, LIN X W, CHENG S C, et al. Structure and hardness studies of CN<sub>x</sub>/TiN nanocomposite coatings[J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(9): 1211-1213.
- [31] LIU C S, WU D W, FU D J, et al. Multilayer CN<sub>x</sub>/TiN composite films prepared by multi-arc assisted DC reactive magnetron sputtering[J]. Surf Coat Technol, 2000, 128/129: 144-149.
- [32] WU M L, LIN X W, DRAVID V P. Preparation and characterization of superhard CN<sub>x</sub>/ZrN multilayers[J]. J Vac Sci Technol A, 1997, 15(3): 946.
- [33] XU J, YU L, AZUMA Y, et al. Thermal stress hardening of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NC-TiN nanostructured multilayers[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(22): 4139-4141.
- [34] CHEN Y H, LEE K W, CHIOU W A, et al. Synthesis and structure of smooth, superhard TiN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings with an equiaxed microstructure[J]. Surf Coat Technol, 2001, 146/147: 209-214.
- [35] XU J H, HATTORI K, YUTAKA S, et al. Microstructure and properties of CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano-structured multilayer films[J]. Thin Solid Films, 2002, 414(2): 239-245.
- [36] SHIH K K, DOVE D B. Ti/Ti-N Hf/Hf-N and W/W-N multilayer films with high mechanical hardness[J].

- Appl Phys Lett, 1992, 61(6): 654-656.
- [37] CHU X, WONG M S, SPROUL W D, et al. Mechanical properties and microstructures of polycrystalline ceramic/metal superlattices: TiN/Ni and TiN/Ni<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>[J]. Surf Coat Technol, 1993, 61(1-3): 251-256.
- [38] ABADIAS G, DUB S, SHMEGERA R. Nanoindentation hardness and structure of ion beam sputtered TiN, W and TiN/W multilayer hard coatings[J]. Surf Coat Technol, 2006, 200(22-23): 6538-6543.
- [39] TAVARES C J, REBOUTA L, RIBEIRO E, et al. Hrtem interfacial analysis on superhard TiAlN/Mo multilayers[J]. Surf Coat Technol, 2003, 174-175: 273-280.
- [40] MADAN A, CHU X, BARNETT S A. Growth and characterization of epitaxial Mo/NbN superlattices[J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(16): 2198-2200.
- [42] MADAN A, WANG Y Y, BARNETT S A, et al. Enhanced mechanical hardness in epitaxial nonisostuctural Mo/NbN and W/NbN superlattices [J]. J Appl Phys, 1998, 84(2): 776-782.
- [42] KANG Y, LEE C, LEE J. Effects of processing variables on the mechanical properties of Ta/TaN multilayer coatings[J]. Mater Sci Eng B, 2000, 75(1): 17-23.
- [43] DOBRZANSKI L A, LUKASZKOWICZ K, KRIZ A. Properties of the multi-layer Ti/CrN and Ti/TiAlN coatings deposited with the PVD technique onto the brass substrate [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 143/144: 832-837.
- [44] ROMERO J, ESTEVE J, LOUSA A. Period dependence of hardness and microstructure on nanometric Cr/CrN multilayers [J]. Surf Coat Technol, 2004, 188/189: 338-343.
- [45] LEE J H, KIM W M, LEE T S, et al. Mechanical and adhesion properties of Al/AlN multilayered thin films [J]. Surf Coat Tech, 2000, 133-134: 220-226.
- [46] WANG X, KOLITSCH A, MOLLER W. Roughness improvement and hardness enchantment in nanoscale Al/AlN multilayered thin films [J]. Appl Phys Lett, 1997, 71: 1951-1953.
- [47] WANG J, LI W Z, LI H D. Mechanical properties of nanoscaled TiC/Fe multilayers deposited by ion beam sputtering technique [J]. Thin Solid Films, 2001, 382(1-2): 190-193.
- [48] WANG J, LI W Z, LI H D, et al. Nanoindentation study on the mechanical properties of TiC/Mo multilayers [J]. Thin Solid Films, 2000, 366(1-2): 117-120.
- [49] LIU C H, LI W Z, LI H D. Simulation of nacre with TiC/metal multilayers and a study of their toughness [J]. Mater Sci Eng C, 1996, 4(3): 139-142.
- [50] ABADIAS G, TSE Y Y, MICHEL A, et al. Nanoscaled composite TiN/Cu multilayer thin films deposited by dual ion beam sputtering; growth and structural characterisation [J]. Thin Solid Films, 2003, 433(1-2): 166-173.
- [51] TSE Y Y, BABONNEAU D, MICHEL A, et al. Nanometer-scale multilayer coatings combining a soft metallic phase and a hard nitride phase: study of the Interface structure and morphology [J]. Surf Coat Technol, 2004, 180/181: 470-477.
- [52] AGER J W, ANDERS S, BROWN I G, et al. Multilayer hard carbon films with low wear rates [J]. Surf Coat Technol, 1997, 91(1-2): 91-94.
- [53] LOGOTHETIDIS S, CHARITIDIS C, GIOTI M. Comprehensive study on the properties of multilayered amorphous carbon films [J]. Diam Relat Mater, 2000, 9(3-6): 756-760.
- [54] PINO F J, BERTRAN E, POLO M C, et al. Andújar, microstructural and mechanical properties of nanometric-multilayered a-CN/a-C/.../a-CN coatings deposited by RF-magnetron sputtering and nitrogen ion-beam bombardment [J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(3-7): 952-955.
- [55] QI J, LAI K H, BELLO I, et al. Fracture resistance enhancement of diamond-like carbon/nitrogenated diamond-like carbon multilayer deposited by electron cyclotron resonance microwave plasma chemical vapor deposition [J]. J Vac Sci Technol A, 2001, 19(1): 130-135.
- [56] BERTRAN E, CORBELLA C, PINYOL A, et al. Comparative study of metal/amorphous-carbon multilayer structures produced by magnetron sputtering [J]. Diam Relat Mater, 2003, 12(3-7): 1008-1012.
- [57] QI Z Q, MELETIS E I. Mechanical and tribological behavior of nanocomposite multilayered Cr/a-C thin films [J]. Thin Solid Films, 2005, 479(1-2): 174-181.
- [58] ZIEGELE H, SCHEIBE H J, SCHULTRICH B. DLC and metallic nanometer multilayers deposited by laser-arc [J]. Surf Coat Technol, 1997, 97(1-3): 385-390.
- [59] DELPLANCKE-OGLETREE M P, MONTEIRO O R. Wear behavior of diamond-like carbon/metal carbide multilayers [J]. Surf Coat Technol, 1998, 108/109(1-3): 484-488.
- [60] RAO J, CRUZ R, LAWSON K J, et al. Sputtered



- DLC-TiB<sub>2</sub> multilayer films for tribological applications [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 4(11-12): 1805-1809.
- [61] LEHOCZKY S L. Retardation of dislocation generation and motion in thin-layered metal laminates [J]. *Phys Rev Lett*, 1978, 41 (26): 1814-1818.
- [62] LEHOCZKY S L. Strength enhancement In thin-layered Al-Cu laminates [J]. *J Appl Phys*, 1978, 49(11): 5479-5485.
- [63] LABAT S, BOCQUET F, GILLES B. et al. Stresses and interfacial structure in Au-Ni and Ag-Cu metallic multilayers [J]. *Scripta Mater*, 2004, 50 (6): 717-721.
- [64] SCHWEITZ K O, CHEVALLIER J, B TTIGER J, et al. Hardness in Ag/Ni, Au/Ni and Cu/Ni multilayers [J]. *Philos Mag A*, 2001, 81(8): 2021-2032.
- [65] SHULL A L, FRANS S. Measurements of stress during vapor deposition of copper and silver thin films and multilayers [J]. *J Appl Phys*, 1996, 80 (11): 6243-6256.
- [66] RUUD J A, WITROUW A, SPAEPEN F. Bulk and interface stresses in silver-nickel multilayered thin-films [J]. *J Appl Phys*, 1993, 74(4): 2517-2523.
- [67] RUUD J A, JERVIS T R, SPAEPEN F. Nanoindentation of Ag/Ni multilayered thin-films [J]. *J Appl Phys*, 1994, 75(10): 4969-4974.
- [68] WINDT D L. Stress, microstructure, and atability of Mo/Si, W/Si, and Mo/C multilayer films [J]. *J Vac Sci Technol A*, 2000, 18(3): 980-991.
- [69] MISRA A, VERDIER M, LU Y C, et al. Structure and mechanical properties of Cu-X (X = Nb, Cr, Ni) nanolayered composites [J]. *Scripta Mater*, 1998, 39 (4-5): 555-560.
- [70] BANERJEE R, ZHANG X D, DREGIA S A, et al. Fraser phase stability in Al/Ti multilayers [J]. *Acta Mater* 1999, 47 (4): 1153-1161.
- [71] THOMPSON G B, BANERJEE R, DREGIA S A, et al. Phase stability, of bcc Zr in Nb/Zr thin film multilayers [J]. *Acta Mater*, 2003, 51(18): 5285-5294.
- [72] LI J C, LIU W, JIANG Q. Bi-phase transition diagrams of metallic thin multilayers [J]. *Acta Mater*, 2005, 53(4): 1067-1071.
- [73] YANG G H, ZHAO P, GAO Y, et al. Investigation of nanoindentation on Co/Mo multilayers by the continuous stiffness measurement technique [J]. *Surf Coat Technol*, 2005, 191(1): 127-133.
- [74] DANIELS B J, NIX W D, CLEMENS B M. Enhanced mechanical hardness in compositionally modulated Fe (001)/Pt (001) and Fe (001)/Cr (001) epitaxial thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1994, 253(1-2): 218-222.
- [75] ZHANG M, YU W, WANG W H, et al. Interdiffusion in compositionally modulated amorphous Nb/Si multilayers [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 287(1-2): 293-296.
- [76] FOUVRY S, WNDLER B, LISKIEWICZ T, et al. Fretting wear analysis of TiC/VC multilayered hard coatings: experiments and modeling approaches [J]. *Wear*, 2004, 257(7-8): 641-653.
- [77] HOLLECK H, SCHIER V. Multilayer PVD coatings for wear protection [J]. *Surf Coat Technol*. 1995, 76/77(part 1): 328-336.
- [78] YOON J S, MYUNG H S, HAN J G, et al. A study on the synthesis and microstructure of WC-TiN superlattice coating [J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 131(1-3): 372-377.
- [79] LATTEMANN M, ULRICH S, HOLLECK H, et al. Characterisation of silicon carbide and silicon nitride thin films and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC multilayers [J]. *Diamond Relat Mater*, 2002, 11(3-6): 1248-1253.
- [80] WEI L, KONG M, DONG Y S, et al. Crystallization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its effects on the mechanical properties in TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomultilayers [J]. *J Appl Phys*, 2005, 98(7): 1-4.
- [81] WEI L, MEI F H, NAN S, et al. Study on the growth and superhardness of TiN/SiO<sub>2</sub> nanomultilayers [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(10): 1742-1748.
- [82] LEE K W, CHEN Y H, CHUNG Y W, et al. Hardness, internal stress and thermal stability of TiB<sub>2</sub>/TiC multilayer coatings synthesized by magnetron sputtering with and without substrate rotation [J]. *Surf Coat Technol*, 2004, 177/178: 591-596.
- [83] LEE K W, CHUNG Y W, KORACH C, et al. Tribological and dry machining evaluation of superhard TiB<sub>2</sub>/TiC multilayer coatings deposited on Si (001), M2 Steel, and C3 WC cutting tool inserts using magnetron sputtering [J]. *Surf Coat Technol*, 2005, 194 (2-3): 184-189.
- [84] WATANABE S, NOSHIRO J, MIYAKE S. Friction properties of WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> multilayer films under vacuum environment [J]. *Surf Coat Technol*, 2004, 188-189: 644-648.
- [85] EGERTON R F. *Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope* [M]. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1996.
- [86] XIAO X L, MCCULLOCH D G, MCKENZIE D R.

et al. The microstructure and stability of Al/AlN multilayered films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99: 1-8.

[87] ENGSTRÖM C. Sputter deposition, mechanical prop-

erties, and thermal stability of nitride based superlattices[D]. Linköping Sweden: Linköping University, 1998.

## Research progress in nano-multilayer

XIAO Xiao-ling

(*Materials and surface engineering center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China*)

**Abstract:** This paper reviews the progress in multilayer including explanation of super-hardness, series of multilayer, synthesis of multilayer and testing & analysis multilayer, as well as further research and application of multilayer.

**Key words:** nano-multilayer; periodic thickness; hardness; stress