

Структура и свойства нанокompозитных пленок Nb–Al–N

© В.И. Иващенко¹, А.Д. Погребняк², О.В. Соболев³, П.Л. Скрынский¹, В.Н. Рогоз²,
А.А. Мейлехов³, С.Н. Дуб⁴, А.И. Купчишин⁵

¹ Институт проблем материаловедения НАН Украины,
Киев, Украина

² Сумский государственный университет,
Сумы, Украина

³ Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,
Харьков, Украина

⁴ Институт сверхтвердых материалов им. В. Бакуля НАН Украины,
Киев, Украина

⁵ Казахский национальный педагогический университет им. Абая,
Алматы, Казахстан

E-mail: alexr@i.ua

(Поступила в Редакцию 27 января 2015 г.

В окончательной редакции 6 февраля 2015 г.)

Исследованы нанокompозитные пленки Nb–Al–N, полученные с помощью магнетронного распыления. В пленках обнаружены два устойчивых кристаллических структурных состояния: NbN_z и твердый раствор B1-Nb_{1-x}Al_xN_yO_{1-y}, а также аморфноподобная составляющая, связанная с оксинитридом алюминия при реактивном магнетронном распылении. Установлены чувствительность субструктурных характеристик к току, подаваемому на Al-мишень, и их связь с характеристикой нанотвердости и твердости по Кнупу. Последние изменяются в диапазонах 29–33.5 и 46–48 GPa соответственно. Для интерпретации полученных результатов впервые проведены *ab initio* расчеты фаз NbN_z и Nb₂AlN, а также гетероструктур NbN/AlN.

Работа выполнена в рамках комплексных государственных программ „Разработка основ формирования сверхтвердых наноструктурных покрытий с высокими физико-механическими свойствами“ (№ 0112u001382) и „Физические принципы плазменных технологий для комплексной обработки многокомпонентных материалов и покрытий“ (№ 0113u000137с).

1. Введение

Пленки на основе NbN демонстрируют множество интересных свойств, таких как высокая твердость и электропроводность, термостойкость и химическая инертность [1]. Пленки NbN используются в качестве материала катода для автоэлектронной эмиссии в вакууме в микроэлектронных устройствах [2]. Было показано, что введение атомов Al в кристаллическую решетку приводило к формированию твердого раствора Nb_{1-x}Al_xN. Пленки Nb–Al–N состоят из твердых растворов Nb_{1-x}Al_xN с B1- (редко B_K — фаза δ'-NbN) и B4-структурами или их смесей [3–7]. Для твердых растворов Nb_{1-x}Al_xN B1-структура (тип NaCl) является более предпочтительной при *x* ниже 0.45. В диапазоне от *x* = 0.45–0.71 наблюдалась смесь B1- и B4-структур, тогда как при *x* > 0.71 формировалась структура B4 (тип вюртцит с гексагональной структурой) [6,7]. С другой стороны, до сих пор нанокompозитные пленки NbN/AlN не исследовались. Таким образом, в настоящей работе ставилась цель исследовать пленки Nb–Al–N, поскольку при определенных условиях могут формироваться нанокompозитные структуры пленок, которые могут обладать улучшенными механическими свойствами по сравнению с пленками, состоящими из твердых растворов замещения Nb_{1-x}Al_xN.

2. Методика эксперимента

Пленки Nb–Al–N осаждались на зеркально отполированные пластины Si (100) с помощью магнетронного DC-распыления мишеней Nb (99.9%) и Al (99.999%) диаметром 72 mm и толщиной 4 mm в атмосфере аргона и азота при следующих параметрах осаждения: температура подложки *T_S* = 350°C; напряжение смещения подложки *U_B* = –50 V; скорость потока *F_{Ar}* = 40 cm³/min, *F_{N₂}* = 13 cm³/min; рабочее давление *p* = 0.17 Pa. Ток, подаваемый на мишень Al, *I_{Al}* = 100, 150, 200, 250 и 300 mA, что отвечает плотности мощности разряда *P_{Al}* = 5.7, 8.6, 11.4, 13.7 и 17.1 W/cm² соответственно. Ток, подаваемый на мишень Nb, *I_{Nb}* = 300 mA (*P_{Nb}* = 17.1 W/cm²). Базовое давление в вакуумной камере было лучше чем 10^{–4} Pa. Расстояние между мишенью и держателем подложки составляло 8 cm. Двугранный угол между мишенями был равен ~ 45°. Подложки были очищены с помощью ультразвука прежде, чем они были помещены в вакуумную камеру. Кроме того, перед осаждением подложки были вытравлены в вакуумной камере в водородной плазме в течение 5 min.

Структурные и механические свойства проанализированы в зависимости от значений *I_{Al}*. Структура покрытий исследовалась методом дифракции рентгеновских лучей (XRD, дифрактометр ДРОН-3М) в излучении

$\text{CuK}\alpha$. При наложении сложных дифракционных профилей использовалась программа разделения профилей авторской разработки. Субструктурные характеристики (размер кристаллитов и микродеформация) определялись методом аппроксимации с использованием в качестве аппроксимирующей функции Коши. Спектры Фурье-спектроскопии были измерены при комнатной температуре в диапазоне от $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ на спектрометре TSM 1202 (LTD „Infraspek“). Твердость по Кнупу (НК) оценивалась с помощью микротвердомера Microhardness Tester Micromet 2103 BUEHLER LTD при нагрузке 100 мН, а также путем наноиндентирования с использованием нанотвердомера G-200, оснащенного индентором Берковича. Нагрузки выбирались исходя из следующего условия: проникновение индентора не должно превышать 10–20% от толщины пленки. Модуль упругости исследовался в динамическом режиме на приборе Triboindenter TI-950 (HYSITRON Inc.). Толщина пленок была определена с помощью оптического профилометра „Микрон-гамма“. Толщина Nb–Al–N покрытий d слабо зависела от I_{Al} . Значения d находились в диапазоне $0.7\text{--}0.9\text{ }\mu\text{m}$.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* показаны рентгенодифракционные спектры пленок Nb–Al–N при различных I_{Al} . Отмеченные пики соответствуют структуре $B1\text{-NbN}_z$ [8]. При этом в интервале углов дифракции $2\theta = 18\text{--}30^\circ$ проявляется галообразная составляющая от аморфной фазы, которая на основании предыдущих исследований может быть идентифицирована как аморфная фаза нитрида алюминия. Видно, что рефлекс (200) является основным. Из этого следует, что для всех I_{Al} при относительно небольшом постоянном потенциале смещения на подложке -50 V формируются кристаллиты с преимущественной ориентацией роста с осью [100], перпендикулярной плоскости поверхности. На рентгенограммах рефлексы (200) и (400) асимметричны (в сторону больших углов). Разделение профилей этих рефлексов показало наличие двух составляющих с подобным типом кристаллической решетки, но с двумя характерными периодами. На рис. 1, *b* показаны результаты деконволюции пиков (200) и (400) на гауссианы для пленки, осажденной при 150 мА (кривая 2 на рис. 1, *a*). Кривые 1 на рис. 1, *b* соответствуют кубическому нитриду ниобия с постоянной решетки $a = 0.439\text{--}0.438\text{ nm}$. Гауссова кривая 2 может быть приписана кубическому NbN с малым содержанием алюминия по типу замещения с $a = 0.428\text{--}0.429\text{ nm}$, что характерно для системы Nb–Al–N с соотношением атомов алюминия и ниобия в решетке 1/2 (приблизительный состав $\text{Nb}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{N}$). Последнее было определено исходя из правила Вегарда для однотипных кристаллических решеток при замещении атомов разных радиусов [9]. При этом в качестве базовых использовались параметры решетки 0.4393 и 0.4120 nm [5] для $B1\text{-NbN}_z$ и $B1\text{-AlN}$ соответственно.

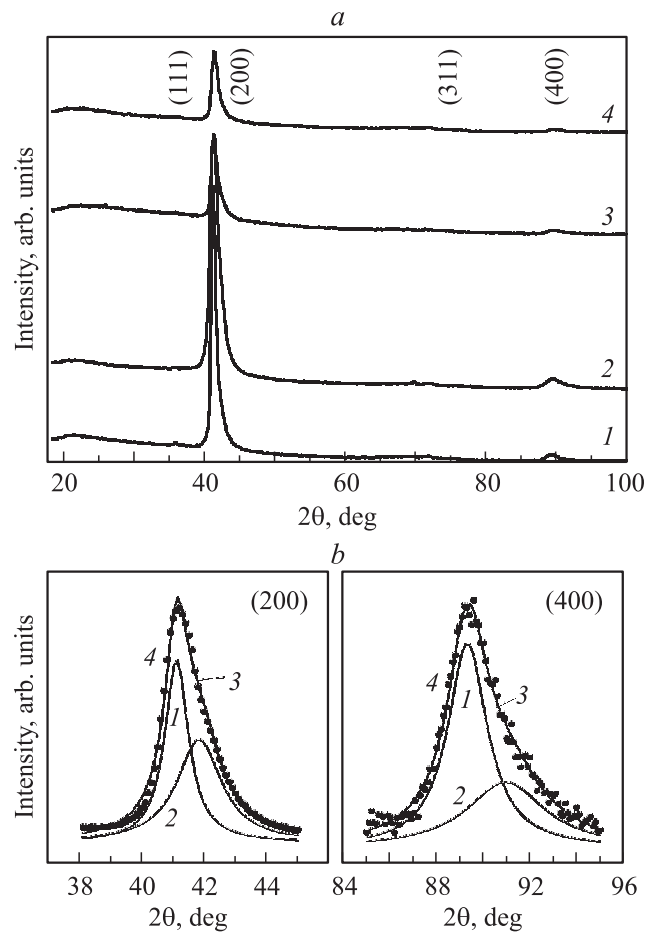


Рис. 1. *a*) XRD-спектры покрытий Nb–Al–N, осажденных при $I_{\text{Al}} = 100$ (1), 150 (2), 250 (3) и 300 мА (4). *b*) Участок с разделением на составляющие дифракционного профиля покрытия Nb–Al–N, осажденного при $I_{\text{Al}} = 150$ мА. 1 — NbN_z , 2 — $\text{Nb}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{N}$, 3 — суммарная аппроксимирующая кривая, 4 — точки исходного массива данных.

С ростом I_{Al} положение пиков гауссиан практически не меняется, а интенсивность пиков, связанных с твердым раствором, увеличивается. Для больших токов соотношение фаз $\text{NbN}_z/\text{Nb}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{N}$ находится в пропорции близкой к 3/5.

Для определения субструктурных характеристик использовался метод аппроксимации двух порядков дифракционных рефлексов. Использовалась пара (200)–(400). Результаты определения субструктурных характеристик приведены на рис. 2. Видно, что с увеличением тока I_{Al} в направлении оси текстуры [100] происходит увеличение размера кристаллитов и величины микродеформации как для кристаллитов NbN_z (зависимости 1 на рис. 2), так и для кристаллитов фазы $\text{Nb}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{N}$ (зависимости 2 на рис. 2). Резкое уменьшение размера кристаллитов и величины микродеформации при наибольшем значении тока $I_{\text{Al}} = 300\text{ mA}$ может быть обусловлено как процессами отжига, так и упорядочением дефектной структуры с образованием новых границ по типу процесса полигонизации. Более

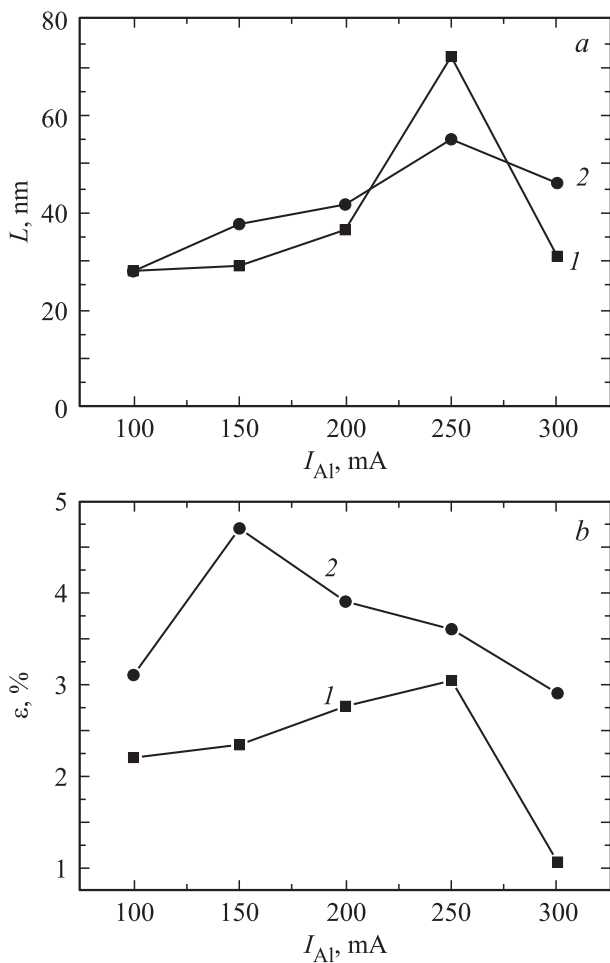


Рис. 2. Зависимости от I_{Al} субструктурных характеристик (a — среднего размера кристаллитов L , b — микродеформации ε), для различных кристаллических составляющих. 1 — NbN_z , 2 — $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$ (или Nb_2AlN).

высокая микродеформация в кристаллитах $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$ (зависимость 2 на рис. 2, b), по-видимому, определяется растворением атомов алюминия в решетке ниобия, приводящим к сильному искажению решетки.

Мы осаждали пленки AlN при различных I_{Al} . Исследования рентгенограмм показали, что все пленки AlN были аморфными (a - AlN , в работе не показаны). Инфракрасные спектры поглощения пленок AlN показали, что число связей $Al-N$ увеличивается с ростом I_{Al} (зона поглощения при 667 cm^{-1} , связанная с колебаниями $Al-N$ [10], становится более заметной).

На основе этих результатов можно предположить, что в пленках были обнаружены два устойчивых кристаллических структурных состояния: $B1-NbN_z$ и твердый раствор с составом, близким к $B1-Nb_{0.67}Al_{0.33}N$. Пленки также содержат аморфноподобную составляющую, связанную с нитридом алюминия. Таким образом, пленки имеют нанокompозитную структуру и состоят из нанокристаллитов $B1-NbN_z$ и $B1-Nb_{1-x}Al_xN$, внедренных в матрицу a - AlN .

Результаты наноиндентирования и микроиндентирования осажденных пленок представлены на рис. 3. Сравнение результатов, приведенных на рис. 2 и 3, показывает, что имеет место корреляция между механическими характеристиками и микродеформациями в пленках $Nb-Al-N$. Нанотвердость, упругий модуль и твердость по Кнупу максимальны для пленок $Nb-Al-N$ с размером зерен в области 30–40 nm. Повышение нанотвердости от 28 GPa для пленки NbN [11] до 32 GPa для пленки $Nb-Al-N$, очевидно, связано с формированием нанокompозитной структуры этой пленки. Нами замечено, что твердость по Кнупу выше, чем нанотвердость, на $\sim 50\%$. Это обстоятельство может быть обусловлено тем, что наноиндентирование происходит в динамическом режиме, в то время как твердость по Кнупу определяется при статическом режиме.

Для того чтобы проверить наши выводы о структуре пленок $Nb-Al-N$ мы выполнили *ab initio* расчеты $B1-NbN_z$, твердых растворов $B1-Nb_{1-x}Al_xN$, гетероструктур $B1-NbN(001)/B1-AlN$ и упорядоченной фазы Nb_2AlN . Условия расчета детально описаны в работе [12]. Здесь отметим, что расчеты выполнены с ис-

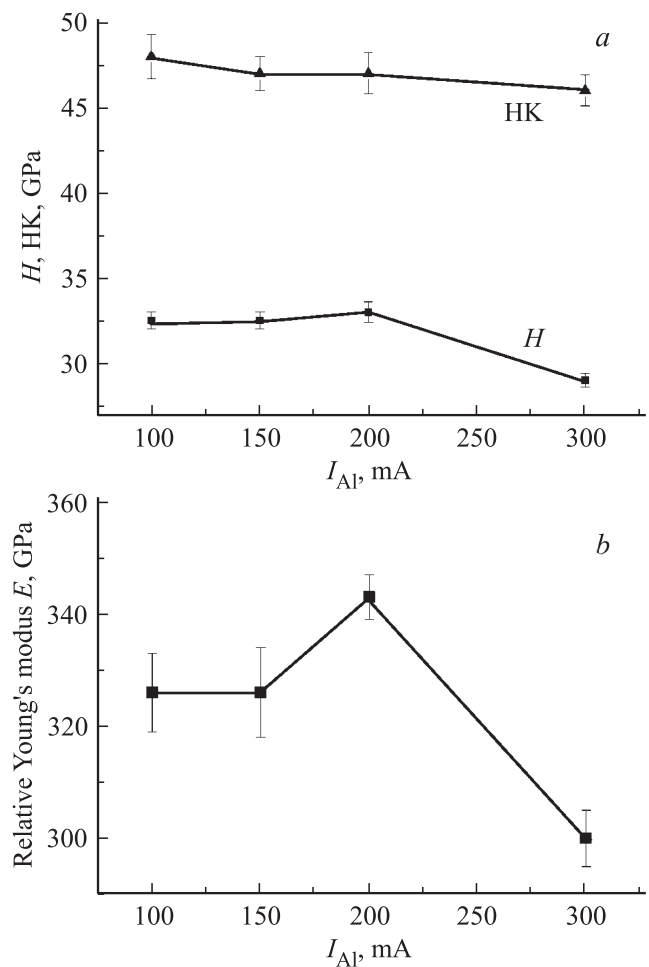


Рис. 3. Нанотвердость (H), твердость по Кнупу (HK) (a) и модуль упругости (E) (b) в зависимости от I_{Al} для покрытий $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$.

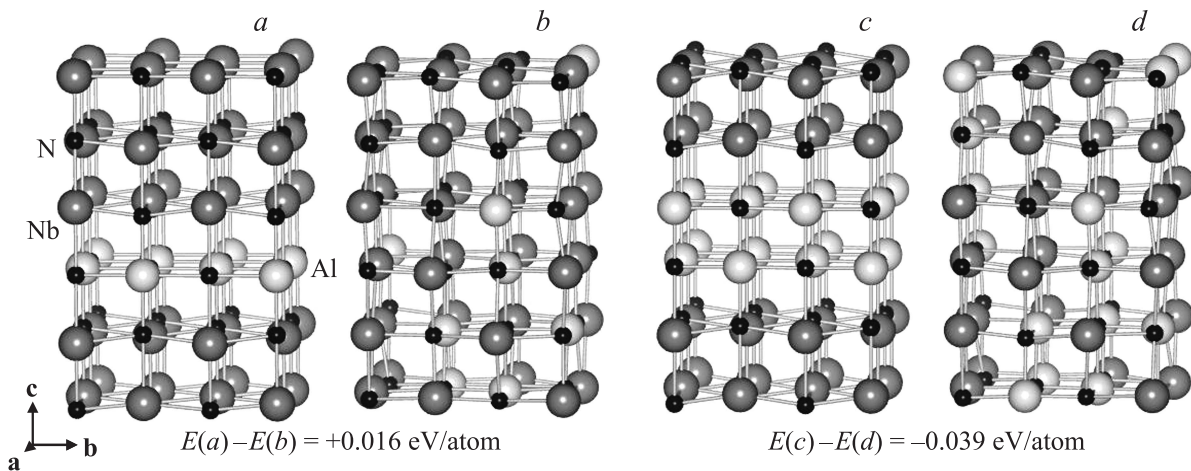


Рис. 4. Атомные конфигурации гетероструктуры $B1-NbN_z(001)/1\text{ ML } B1-AlN$ (a), твердого раствора $Nb_{0.83}Al_{0.17}N$ (b), гетероструктуры $B1-NbN_z(001)/2\text{ ML } B1-AlN$ (c), твердого раствора $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$ (d). Состав структур, показанных на частях a и b, одинаков; состав структуры на части c равен составу гетероструктуры на части d. Сверху указана разность полных энергий гетероструктуры и соответствующего твердого раствора с хаотическим расположением атомов в металлической решетке.

пользованием вычислительного кода [13]. Для обменно-корреляционного потенциала использовано обобщенное градиентное приближение [14]. Моделирование в рамках молекулярной динамики выполнено с использованием *NVT* (канонического) ансамбля при 1400 К с последующим охлаждением до 0 К и статической релаксацией [12]. Рассматривались 96-атомные структуры, построенные путем транслирования 8-атомной ($2 \times 2 \times 3$) *B1*-ячейки [12]. Составы твердых растворов и гетероструктур выбраны одинаковыми. Ячейка Nb_2AlN (пространственная группа $P6_3/mmc$, N 194) состоит из восьми атомов.

Рассмотренные структуры включают все возможные конфигурации системы $Nb_{1-x}Al_xN$. XRD-спектры рассчитаны с использованием программного обеспечения PowderCell-2.4 [15].

На рис. 4 показаны атомные конфигурации гетероструктур $B1-NbN_z(001)/1\text{ ML } B1-AlN$ и $B1-NbN_z(001)/2\text{ ML } B1-AlN$ (ML — монослой), а также твердых растворов $B1-Nb_{1-x}Al_xN$. Анализ полных энергий показывает, что твердые растворы $B1-Nb_{1-x}Al_xN$ для $x < 0.33$ должны распадаться и для этих концентраций может образовываться нанокompозитная структура с интерфейсом *B1-AlN*. Используя атомные конфигурации, полученные в результате *ab-initio* расчетов, мы вычислили дифрактограммы для $B1-NbN_z$, $B1-Nb_{1-x}Al_xN$ ($x \sim 0.33$) и Nb_2AlN . Рассчитанные XRD-спектры показаны на рис. 5. Сравнение расчетных и экспериментальных данных (рис. 1) показывает, что рефлексы около $2\theta \sim 32^\circ$, связанные с гетероструктурой, и около $2\theta \sim 38^\circ$, обусловленные фазой Nb_2AlN , не проявляются в экспериментальных спектрах. Поэтому можно предположить, что наши пленки не содержат ни Nb_2AlN , ни эпитаксиальных слоев *B1-AlN*, а, скорее всего, состоят из кристаллитов $B1-NbN_z$ и $B1-Nb_{1-x}Al_xN$

($x \sim 0.33$). В пользу этого вывода свидетельствует также тот факт, что для каждого дифракционного пика (200) и (400) разность положений пиков $\Delta 2\theta = 2\theta(B1-NbN_z) - 2\theta(B1-Nb_{1-x}Al_xN)$ на экспериментальных и теоретических дифрактограммах практически одинакова. Здесь следует также отметить, что пленки на основе нитрида ниобия склонны аккумулировать небольшое количество кислорода [5]. Кислород может замещать часть азота в твердых растворах и в аморфной матрице [16,17]. Поэтому для твердых растворов более реалистичной будет структура $Nb_{1-x}Al_xN_yO_{1-y}$ ($x \sim 0.33$; $1 - y \ll 1$), а для аморфной матрицы — *a-AlNO*, что было показано в результате элементного анализа, полученного для этих пленок с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов, спектроскопии резерфордского обратного рассеяния и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

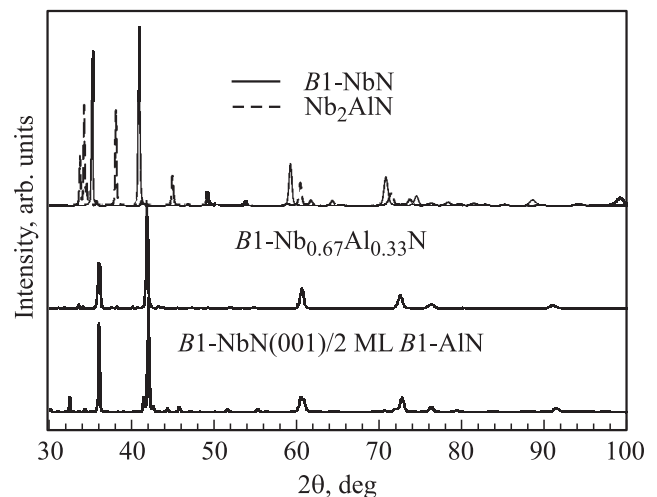


Рис. 5. Рассчитанные рентгеновские дифрактограммы.

4. Заключение

Таким образом, исследованы пленки Nb–Al–N, осажденные на кремниевые подложки путем магнетронного распыления мишеней из Nb и Al при различных мощностях разряда на Al-мишени. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что пленки, полученные при выбранных параметрах осаждения, имеют нанокompозитную структуру и состоят из нанокристаллитов $B1-NbN_z$ и $B1-Nb_{1-x}Al_xN_yO_{1-y}$, внедренных в матрицу $\alpha-AlNO$. Нанокompозитное покрытие в результате микродеформаций, возникающих из-за различия атомных радиусов металлических составляющих кристаллических решеток, обнаруживает высокие значения твердости (до 32 GPa). С учетом механических свойств осажденных нанокompозитных пленок они могут быть рекомендованы в качестве износостойких и защитных покрытий.

Список литературы

- [1] S.A. Barnett, A. Madan, I. Kom, K. Martin. MRS Bull. **28**, 169 (2003).
- [2] Y. Gotoh, M. Nagao, T. Ura, H. Tsuji, J. Ishikawa. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **148**, 925 (1999).
- [3] T.I. Selinder, D.J. Miller, K.E. Gray. Vacuum **46**, 1401 (1995).
- [4] Y. Makino, K. Saito, Y. Murakami, K. Asami. Solid State Phenom. **127**, 195 (2007).
- [5] H.C. Barshilla, B. Deepthi, K.S. Rajam. J. Mater. Res. **23**, 1258 (2008).
- [6] R. Franz, M. Lechthaler, C. Polzer, C. Mitterer. Surf. Coat. Technol. **204**, 2447 (2010).
- [7] D. Holec, R. Franz, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer. J. Phys. D **41**, 145 403 (2010).
- [8] X-ray powder diffraction file [038-1155].
- [9] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. Атомиздат, М. (1978). 352 с.
- [10] K. Jadannadham, A.K. Sharma, Q. Wei, R. Kalyanraman, J. Narayan. J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 2804 (1998).
- [11] V.I. Ivashchenko, S. Veprek, P.L. Scrynskyy, O. Lytvyn, O.O. Butenko, O.K. Sinelnichenko, L. Gorb, F. Hill, J. Leszczynski, A.O. Kozak. J. Superhard Mater. **36**, 1 (2014).
- [12] V.I. Ivashchenko, S. Veprek, P.E.A. Turchi, V.I. Shevchenko. Phys. Rev. B **85**, 195 403 (2012).
- [13] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazza-rello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Schlauser, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 395 502 (2009).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [15] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows. Version 2.4 (2000).
- [16] V. Ivashchenko, S. Veprek, A. Pogrebnyak, B. Postolnyi. Sci. Technol. Adv. Mater. **15**, 025 007 (2014).
- [17] А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев. Успехи химии **83**, 1027 (2014).